

## *Tese de Doutorado*

# **MICROEMULSÕES APLICADAS AO TRATAMENTO DE ÓLEOS ISOLANTES**

**ANA CRISTINA MORAIS DA SILVA**

**Natal, 2006**

# **MICROEMULSÕES APLICADAS AO TRATAMENTO DE ÓLEOS ISOLANTES**

*Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.*

**ANA CRISTINA MORAIS DA SILVA**

Divisão de Serviços Técnicos  
Catalogação da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Silva, Ana Cristina Morais da.  
Microemulsões aplicadas ao tratamento de Óleos isolantes / Ana Cristina Morais da  
Silva. – Natal, RN, 2006.  
130 f. : il.

Orientadores : Célio Loureiro Cavalcante Júnior, Tereza Neuma de C. Dantas.

Tese(Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Química.

1. Óleos lubrificantes – Tese. 2. Óleo de transformador – Tese. 3. Microemulsão –  
Tese. 4. Tensoativos – Tese. 5. Equilíbrio de adsorção – Tese. I. Cavalcante Júnior,  
Célio Loureiro. II. Dantas, Tereza Neuma de C. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 665.637.6(043.2)

**SILVA**, Ana Cristina Morais – Microemulsões Aplicadas ao Tratamento de Óleos Isolantes. Defesa de Tese - Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Processos de Separação, Natal/RN, Brasil.

**Orientadores:** Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr.

Prof. Dr. Tereza Neuma de Castro Dantas

---

**RESUMO:**

Óleos lubrificantes naftênicos são usados em transformadores com a finalidade de promover um isolamento elétrico e agir como fonte dissipadora de calor. A temperatura de trabalho destes óleos está entre 60 a 90°C e sua vida útil é de em média 40 anos. Nesta temperatura, durante o serviço, ocorre a degradação do óleo, onde uma pequena fração de compostos polares é formada. A presença desta fração pode provocar falhas e a perda das propriedades físicas, químicas e elétricas do óleo, impossibilitando o uso do transformador. A remoção destes compostos permite que o óleo isolante oxidado possa ser novamente utilizado, sem causar prejuízo ao equipamento. Nestes contextos, este trabalho propõe-se a investigar a utilização de tensoativos e microemulsões, como extratantes, e a diatomita modificada, como adsorvente, na remoção dos compostos polares existentes nos óleos oxidados de transformador. A extração foi realizada pelo método de contato simples à temperatura ambiente. O sistema em estudo foi agitado por cerca de 10 minutos, em seguida mantido em repouso à 25°C até completa separação das fases. Por outro lado, os dados de equilíbrio de adsorção foram obtidos utilizando um sistema em batelada para as temperaturas de 60, 80 e 100°C. As técnicas analíticas de IAT (Índice de Acidez Total) e espectrofotometria no infravermelho foram utilizadas no acompanhamento dos processos de degradação e recuperação dos óleos degradados. Os resultados obtidos indicam que o sistema de extração por microemulsão utilizando triton X114 mostrou-se ser o método mais eficiente na remoção dos compostos polares, com redução no índice de acidez total (IAT) de 0,19 para 0,01 mg KOH/g. Este valor se encontra dentro dos limites especificados para um óleo de transformador novo (IAT máximo = 0,03 mg KOH/g). Nos estudos de adsorção, os maiores valores de capacidade de adsorção foram de 0,1606 meq.g/g na adsorção convencional usando bauxita natural e de 0,016 meq.g/g para o sistema diatomita/tensiofix 8426. Comparativamente, neste caso, observou-se um forte efeito negativo apresentado sobre o fenômeno adsorptivo devido ao processo de impregnação com microemulsão.

---

**PALAVRAS CHAVES:**

Óleo de transformador

Extração

Equilíbrio de Adsorção

Microemulsão

Adsorção

Tensoativo

---

**BANCA EXAMINADORA:**

**Presidente:** Prof. Dr. Célio L. Cavalcante Jr. – DEQ - UFC

**Membros:** Prof Dr Tereza Neuma de Castro Dantas - DQ – UFRN

Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo – CEFET/CE

Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite – UERN

Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto – DEQ – UFRN

Dra. Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura – NTI - UFRN

**DATA DA DEFESA:** 18 de dezembro de 2006.

## ABSTRACT

Naphthenic lubricating oils are used in transformers with the purpose of promoting electrical insulation and dissipating heat. The working temperature range of these oils typically lies between 60°C and 90°C and their useful life is 40 years in average. In that temperature range, the oils are decomposed during operation, whereby a small fraction of polar compounds are formed. The presence of these compounds may induce failure and loss of physical, chemical and electrical properties of the oil, thus impairing the transformer operation. By removing these contaminants, one allows the oxidized insulating oil to be reused without damaging the equipment. In view of this, an investigation on the use of surfactants and microemulsions as extracting agents, and modified diatomite as adsorbent, has been proposed in this work aiming to remove polar substances detected in oxidized transformer oils. The extraction was carried out by a simple-contact technique at room temperature. The system under examination was stirred for about 10 minutes, after which it was allowed to settle at 25°C until complete phase separation. In another experimental approach, adsorption equilibrium data were obtained by using a batch system operating at temperatures of 60, 80 and 100°C. Analytical techniques involving determination of the Total Acidity Number (TAN) and infrared spectrophotometry have been employed when monitoring the decomposition and recovery processes of the oils. The acquired results indicated that the microemulsion extraction system comprising Triton<sup>®</sup> X114 as surfactant proved to be more effective in removing polar compounds, with a decrease in TAN index from 0.19 to 0.01 mg KOH/g, which is consistent with the limits established for new transformer oils (maximal TAN = 0.03 mg KOH/g). In the adsorption studies, the best adsorption capacity values were as high as 0.1606 meq.g/g during conventional adsorption procedures using natural bauxite, and as high as 0.016 meq.g/g for the system diatomite/Tensiofix<sup>®</sup> 8426. Comparatively in this case, a negative effect could be observed on the adsorption phenomenon due to microemulsion impregnation on the surface of the diatomite.

---

### **KEYWORDS:**

Transformer oil

Adsorption equilibrium

Adsorption

Extraction

Microemulsions

Surfactants

Esta tese é dedicada:

A Deus por ter me dado a motivação para desenvolver e finalizar este trabalho.

Aos meus pais, Francisco e Assunção, às minhas irmãs, Regina e Marta, e a meus cunhados pelo carinho e apoio em todos os momentos desta caminhada.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sua infinita misericórdia e iluminação, e por me mostrar a importância da perseverança nos momentos mais difíceis.

Ao professor Célio L. Cavalcante Jr., pela sua orientação, amizade e as diversas oportunidades que me proporcionou de crescimento profissional e individual.

À professora Tereza Neuma, por sua coragem em enfrentar desafios, seu estímulo, conselhos e por nunca duvidar.

À Adelina dos Santos Araújo, por sua amizade, conselhos e disponibilidade constante.

Ao professor Eduardo Lins, por sua ajuda e conselhos preciosos.

Aos professores Afonso Avelino, Diana Azevedo e Luciana, por sua atenção e carinho.

Ao João Augusto, pelo seu incentivo constante, sua energia e vontade de fazer de um sonho uma realidade.

À LUBNOR, por proporcionar todas as condições para a realização deste trabalho.

Ao CENPES e em especial a sua equipe técnica, pelo fornecimento de material e as análises realizadas.

À CEMEC, pelo fornecimento das várias amostras de óleo e de suas instalações para a realização das análises elétricas.

À AGRÍPEC, pelos tensoativos e pelo incentivo para a conclusão deste trabalho.

À Agência Nacional de Petróleo (ANP) através do Programa de Recursos Humanos – PRH 14, pelo financiamento.

Aos professores e funcionários do PPGEQ, em especial, Mazinha, Cecília, Thyron e Medeiros.

Aos amigos Rinaldo e Hosiberto, amigos das horas boas e ruins, que mesmo distantes sempre tinham um conselho ou uma sugestão.

Às minhas amigas, Michelle Sinara e Leocádia, com quem dividi esta jornada. Toda a minha gratidão

A Alexandre, pelo apoio constante, as palavras de incentivo e os artigos.

Aos alunos de iniciação científica, Fernanda, Germano, Wagner, Alberto e Enio, pela ajuda prestimosa na realização da parte experimental.

À Carlenise, Cida, Carlos, Túlio, Alcides, Cátia, Káline, Janaína, Aline, Luciana, Ana Cláudia e Érika, pelo companheirismo e pela troca de conhecimento constante.

Ao Estélio, amigo de longa data, por seu apoio e por nunca deixar de acreditar.

Ao Crisóstomo, Karol, Artemis, Murilo, Arruda, Sandra, pela amizade, incentivo e os bons momentos partilhados.

Aos amigos potígua, Renuka, Rosa, Odisséia, Suzana, Ivanilde, Bush, Luciano, por me deixarem fazer parte de suas vidas.

A todos os colegas do GPSA, do LTT e da AGRIPPEC, pelo apoio e a oportunidade de aprendizado.

A todos os meus familiares, pela compreensão e apoio.

À minha adorável mãe, Assunção, por seu carinho, boa vontade, encorajamento e por ter rezado por mim dia a pós dia até a conclusão deste trabalho.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>iv</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>vi</b>
<b>NOMENCLATURA</b>	<b>xi</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>02</b>
<b>2. ASPECTOS TEÓRICOS</b>	<b>05</b>
<b>2.1. ASPECTOS GERAIS SOBRE ÓLEOS MINERAIS ISOLANTES</b>	<b>05</b>
<b>2.1.1. INTRODUÇÃO</b>	<b>05</b>
<b>2.1.2. ÓLEOS MINERAIS ISOLANTES</b>	<b>05</b>
<b>2.1.3. COMPOSIÇÃO DO ÓLEO MINERAL ISOLANTE</b>	<b>06</b>
<b>2.1.4. PROPRIEDADES DOS ÓLEOS ISOLANTES</b>	<b>07</b>
<b>2.1.5. OXIDAÇÃO DE ÓLEOS ISOLANTES</b>	<b>09</b>
<b>2.1.6. IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO</b>	<b>11</b>
<b>2.2. FUNDAMENTOS SOBRE AS MICROEMULSÕES</b>	<b>13</b>
<b>2.2.1. Introdução</b>	<b>13</b>
<b>2.2.2. Tensoativos</b>	<b>13</b>
<b>2.2.3. Microemulsões</b>	<b>14</b>
<b>2.2.4. Estrutura das microemulsões</b>	<b>14</b>
<b>2.2.5. Classificação de Winsor</b>	<b>16</b>
<b>2.2.6. Diagrama de fases</b>	<b>17</b>
<b>2.2.7. Teoria r de Winsor</b>	<b>18</b>
<b>2.2.8. Inversão de fases</b>	<b>20</b>
<b>2.2.9. Fatores que influenciam o comportamento das microemulsões</b>	<b>21</b>
<b>2.2.9.1. Influência do tensoativo</b>	<b>21</b>
<b>2.2.9.2. Influência do cotensoativo</b>	<b>21</b>
<b>2.2.9.3. Influência da composição do óleo</b>	<b>21</b>
<b>2.2.9.4. Influência da razão cotensoativo/tensoativo</b>	<b>21</b>
<b>2.2.9.5. Influência da salinidade</b>	<b>22</b>
<b>2.2.9.6. Influência da temperatura</b>	<b>22</b>
<b>2.3. FUNDAMENTOS DE ADSORÇÃO</b>	<b>23</b>

2.3.1. Adsorventes	23
2.3.2. Equilíbrio de adsorção	24
3. ESTADO DA ARTE	27
3.1. MÉTODOS DE TRATAMENTO DO ÓLEO USADO	27
3.2. APLICAÇÃO DAS MICROEMULSÃO NOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO	30
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	34
4.1. INTRODUÇÃO	34
4.2. MATERIAIS	34
4.2.1. Óleos naftênicos	34
4.2.2. Adsorventes	35
4.2.3. Tensoativos, cotensoativos e outros reagentes	36
4.3. MÉTODOS	37
4.3.1. Determinação da massa e do diâmetro médio particular	37
4.3.2. Determinação das propriedades físicas dos adsorventes	38
4.3.3. Determinação das regiões de microemulsão	39
4.3.4. Modificação da superfície dos adsorventes: impregnação	40
4.3.5. Metodologias analíticas	41
4.3.5.1. Índice de Acidez Total (IAT)	41
4.3.5.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (ATR – FTIR)	41
4.4. PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DOS ÓLEOS ISOLANTES DEGRADADOS	42
4.4.1. Extração	42
4.4.1.1. Ensaios preliminares de extração dos compostos polares oxigenados com tensoativo e sistemas microemulsionados	42
4.4.1.2. Estudos de recuperação de óleos isolantes por extração com microemulsão	43
4.4.2. Adsorção	45
4.6.2.1. Estudos de Equilíbrio – Sistemas não impregnados	45
4.6.2.2. Estudos de Equilíbrio – Sistemas impregnados	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
5.1. INTRODUÇÃO	49

<b>5.2. CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO ISOLANTE DEGRADADO E DOS ADSORVENTES UTILIZADOS</b>	<b>49</b>
<b>5.3. TRATAMENTO DO ÓLEO POR EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO</b>	<b>51</b>
<b>5.3.1. Avaliação da extração com tensoativos</b>	<b>51</b>
<b>5.3.2. Extração com tensoativo triton x-114</b>	<b>53</b>
<b>5.3.3. Seleção dos constituintes dos sistemas microemulsionados</b>	<b>55</b>
<b>5.3.3.1. Influência do tensoativo</b>	<b>56</b>
<b>5.3.3.2. Influência do cotensoativo</b>	<b>57</b>
<b>5.3.3.3. Influência da razão C/T</b>	<b>58</b>
<b>5.3.3.4. Influência da fase orgânica</b>	<b>59</b>
<b>5.3.4. Extração com microemulsão</b>	<b>60</b>
<b>5.3.4.1. Extração com tensoativo triton X114 microemulsionado</b>	<b>61</b>
<b>5.3.4.2. Extração com tensoativo tensiofix 8426 microemulsionado</b>	<b>64</b>
<b>5.4. TRATAMENTO DO ÓLEO DEGRADADO POR ADSORÇÃO</b>	<b>69</b>
<b>5.5. ADSORÇÃO COM SISTEMAS IMPREGNADOS</b>	<b>73</b>
<b>6.1. CONCLUSÕES</b>	<b>86</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>90</b>
<b>APÊNDICES</b>	<b>103</b>
<b>APÊNDICE I – ESTUDO DE REMOÇÃO DE AZOBENZENO EM ÓLEOS ISOLANTES</b>	<b>104</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>112</b>
<b>ANEXO A - ESTRUTURA DOS TENSOATIVOS -</b>	<b>113</b>
<b>ANEXO B - DIAGRAMAS DE FASES -</b>	<b>117</b>
<b>ANEXO C - DADOS EXPERIMENTAIS DE IAT -</b>	<b>126</b>
<b>ANEXO D - CURVAS DE CORRELAÇÃO DO AZOBENZENO -</b>	<b>128</b>
<b>ANEXO E – PUBLICAÇÕES -</b>	<b>130</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 2.1</b>	Propriedades dos óleos isolantes (Araújo, 1999)_____	08
<b>TABELA 4.1</b>	Relação de tensoativos empregados_____	36
<b>TABELA 5.1</b>	Características do óleo isolante naftênico degradado_____	50
<b>TABELA 5.2</b>	Propriedades físicas dos adsorventes_____	51
<b>TABELA 5.3</b>	Variação do IAT do óleo degradado após tratamento de extração com tensoativos puros a 25°C _____	52
<b>TABELA 5.4</b>	Taxa de solvente (triton X-114) na remoção de compostos polares __	54
<b>TABELA 5.5</b>	Resultados da eficiência de remoção de compostos oxigenados em termos da redução de IAT para a extração com microemulsão do óleo naftênico degradado _____	62
<b>TABELA 5.6</b>	Influência da composição C/T = 1 na região de Winsor I na remoção de compostos polares do óleo naftênicos _____	63
<b>TABELA 5.7</b>	Influência da composição de água na região de Winsor I na remoção de compostos polares do óleo naftênico _____	64
<b>TABELA 5.8</b>	Comparação entre o óleo naftênico degradado e os óleos tratados __	65
<b>TABELA 5.9</b>	Influência da composição da mistura tensiofix 8426 e butanol na extração de compostos oxidados do óleo naftênico _____	67
<b>TABELA 5.10</b>	Parâmetros do modelo de Langmuir para o sistema “Produtos de oxidação do óleo naftênico degradado em bauxita”_____	71
<b>TABELA 5.11</b>	Parâmetros do modelo de Langmuir para o sistema “Produtos de oxidação do óleo naftênico degradado em bauxita, diatomita e argila ativada Filtrol 24”_____	71
<b>TABELA 5.12</b>	Variação do Índice de Acidez Total (IAT) para o óleo degradado após tratamento com diatomita impregnada com tensoativos_____	73
<b>TABELA 5.13</b>	Variação do Índice de Acidez Total (IAT) para o óleo naftênico degradado após tratamento com diatomita impregnada com microemulsão a 25°C_____	76
<b>TABELA 5.14</b>	Variação do Índice de Acidez Total (IAT) para o óleo naftênico degradado após tratamento com bauxita impregnada com microemulsão a 25°C_____	77
<b>TABELA 5.15</b>	Parâmetros do modelo de Langmuir para o sistema óleo degradado	

	naftênico tratado com diatomita modificada com as microemulsões contendo os tensoativos de tensiofix 8426 e amida 60 _____	79
<b>TABELA 5.16</b>	Capacidade de adsorção, a 60°C, para os diferentes adsorventes <i>in natura</i> ou modificados por microemulsão testado no estudo _____	80
<b>TABELA 5.17</b>	Comparação das características entre o óleo naftênico CEMEC antes e após a recuperação com triton X 114 microemulsionado (sem a etapa de lavagem do óleo) _____	82
<b>TABELA 5.18</b>	Comparação entre os tratamentos do óleo naftênico tratado com triton X 114 microemulsionado e a argila Filtrol 24 após etapa de lavagem _____	84
<b>TABELA AI.1</b>	Propriedades físicas do leito de adsorvente _____	108
<b>TABELA AI.2</b>	Resumo dos resultados experimentais para adsorção de azobenzeno em bauxita _____	111
<b>TABELA AI.3</b>	Resumo dos resultados experimentais para adsorção de azobenzeno em filtrol _____	111
<b>TABELA AC.1</b>	Dados de acidez para o sistema óleo isolante/diatomita impregnada por microemulsão tensiofix 8426 a 60, 80 e 100°C _____	126
<b>TABELA AC.2</b>	Dados de acidez para o sistema óleo isolante/diatomita impregnada por microemulsão amida-60 a 60, 80 e 100°C _____	127

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 2.1</b>	Mecanismo de oxidação dos óleos, (Korcek, 1957; Murray e Clark, 1982)_____	10
<b>FIGURA 2.2</b>	Estrutura de uma microgotícula direta de uma microemulsão_____	15
<b>FIGURA 2.3</b>	Estrutura de uma microgotícula inversa de uma microemulsão_____	15
<b>FIGURA 2.4</b>	Representação esquemática de um sistema bicontínuo_____	16
<b>FIGURA 2.5</b>	Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados_____	16
<b>FIGURA 2.6</b>	Representação de um diagrama quaternário e de um diagrama pseudoternário com razão tensoativo/cotensoativo constante_____	17
<b>FIGURA 2.7</b>	Representação das diferentes zonas de um diagrama pseudoternário com quatro constituintes_____	18
<b>FIGURA 2.8</b>	Representação das energias de interação do sistema água, óleo e tensoativo (Gurgel, 2004)_____	19
<b>FIGURA 2.9</b>	Evolução da curvatura interfacial de sistemas microemulsionados em relação a R (Friberg, Bothorel; 1994)_____	19
<b>FIGURA 2.10</b>	Influência da salinidade para o sistema: querosene/OCS/n-butanol/ solução aquosa (a=0%, b=1,5%, c=2,5% e d=3,5% de NaCl) (Lucena Neto, 1999)_____	22
<b>FIGURA 4.1</b>	Construção de diagramas de fases_____	40
<b>FIGURA 4.2</b>	Extração de compostos de degradação por microemulsão_____	43
<b>FIGURA 4.3</b>	Fluxograma do processo de recuperação de óleos isolantes degradados utilizando extração com microemulsão_____	44
<b>FIGURA 4.4</b>	Ilustração do esquema de extração líquido-líquido utilizado na recuperação da fase óleo tratada_____	45
<b>FIGURA 4.5</b>	Esquema simplificado dos ensaios de equilíbrio_____	46
<b>FIGURA 5.1</b>	Representação da solubilidade micelar do composto oxidado do óleo naftênico _____	53
<b>FIGURRA 5.2</b>	Curva de equilíbrio da distribuição dos compostos ácidos entre as fases óleo naftênicos e tensoativo triton X-114 a 25°C _____	55

<b>FIGURA 5.3</b>	Influência do tensoativo para os sistemas microemulsionados: n-butanol, querosene, água com os tensoativos: a) amida 60, b) triton X-114 e c) tensiofix 8426 _____	56
<b>FIGURA 5.4</b>	Influência do cotensoativo na região de microemulsão para os sistemas: amida 60, querosene, água com os cotensoativos: n-butanol e álcool isoamílico _____	57
<b>FIGURA 5.5</b>	Influência do cotensoativo na região de microemulsão para os sistemas: triton X114, querosene, água com os cotensoativos: n-butanol e álcool isoamílico _____	57
<b>FIGURA 5.6</b>	Influência do cotensoativo na região de microemulsão para os sistemas: tensiofix 8426, querosene, água com os cotensoativos: n-butanol e álcool isoamílico e octanol _____	58
<b>FIGURA 5.7</b>	Influência da razão C/T na região de microemulsão para os sistemas: tensiofix 8426, n-butanol, água com as fases orgânicas: hexano e querosene _____	59
<b>FIGURA 5.8</b>	Influência da fase orgânica na região de microemulsão para os sistemas: tensiofix 8426, n-butanol, água e com as fases orgânicas: hexano e querosene _____	60
<b>FIGURA 5.9</b>	Influência da fase orgânica na região de microemulsão para os sistemas: tensiofix 8426, álcool isoamílico água e com as fases orgânicas: hexano e querosene _____	60
<b>FIGURA 5.10</b>	Diagrama de fases dos sistemas: a) triton X114, n-butanol, querosene, água; b) triton X114, álcool isoamílico, querosene, água; c) triton X114, n-butanol, óleo naftênico degradado, água; d) triton X114, álcool isoamílico, óleo naftênico degradado e água _____	61
<b>FIGURA 5.11</b>	Comparação entre o óleo usado (a), o óleo tratado por extração com microemulsão (c) representa o equilíbrio em WI na extração por microemulsão (b) _____	65
<b>FIGURA 5.12</b>	Espectro na região do infravermelho do óleo oxidado naftênico ____	66
<b>FIGURA 5.13</b>	Espectro na região do infravermelho do óleo recuperado com octanol _____	66
<b>FIGURA 5.14</b>	Espectro na região do infravermelho do óleo recuperado com	

	isoamílico _____	66
<b>FIGURA 5.15</b>	Espectro na região do infravermelho do óleo recuperado com butanol _____	66
<b>FIGURA 5.16</b>	Espectro na região do infravermelho do óleo naftênico oxidado ____	67
<b>FIGURA 5.17</b>	Espectro na região do infravermelho do óleo recuperado com 5% de tensiofix 8426 _____	67
<b>FIGURA 5.18</b>	Espectro na região do infravermelho do óleo recuperado com 7,5% de tensiofix 8426 _____	68
<b>FIGURA 5.19</b>	Espectro na região do infravermelho do óleo recuperado com 10% de tensiofix 8426 _____	68
<b>FIGURA 5.20</b>	Espectros na região do infravermelho para o tensiofix 8426, a borra e a microemulsão _____	68
<b>FIGURA 5.21</b>	Isotermas de Langmuir dos produtos de oxidação do óleo isolante naftênico usando bauxita como adsorvente _____	69
<b>FIGURA 5.22</b>	Isotermas de Langmuir dos produtos de oxidação do óleo isolante naftênico usando diatomita como adsorvente _____	70
<b>FIGURA 5.23</b>	Eficiência da remoção de produtos degradados do óleo naftênico em relação à razão adsorvente/óleo _____	72
<b>FIGURA 5.24</b>	Esquema do mecanismo de adsorção dos tensoativos no adsorvente	74
<b>FIGURA 5.25</b>	Diagrama pseudoternário para o sistema: n-butanol/querosene/água e os tensoativos: a) óleo de coco saponificado (OCS), b) cloreto de dodecilamina, c) tensiofix 8426, d) tensiofix PM/CS e e) amida 60 _____	74
<b>FIGURA 5.26</b>	Isoterma de adsorção dos produtos de oxidação do óleo isolante degradado sobre diatomita impregnada com microemulsão contendo o tensoativo tensiofix 8426 _____	78
<b>FIGURA 5.27</b>	Isoterma de adsorção dos produtos de oxidação do óleo isolante degradado sobre diatomita impregnada com microemulsão contendo o tensoativo amida 60 _____	79
<b>FIGURA AI.1</b>	Estrutura do azobenzeno _____	104
<b>FIGURA AI.2</b>	Representação do sistema de adsorção em leito fixo _____	106
<b>FIGURA AI.3</b>	Esquema simplificado do balanço de massa na coluna de adsorção_	107
<b>FIGURA AI.4</b>	Influência da vazão nas curvas “breakthrough” de adsorção do	

	azobenzeno em bauxita com e sem impregnação_____	110
<b>FIGURA AI.5</b>	Influência da vazão nas curvas “breakthrough” de adsorção do azobenzeno em Filtrol com e sem impregnação_____	110
<b>FIGURA AB.1</b>	Diagrama pseudoternário para o sistema tensiofix 8426/n-butanol/hexano/água_____	117
<b>FIGURA AB.2</b>	Diagrama pseudoternário para o sistema tensiofix 8426/n-butanol/querosene/água_____	117
<b>FIGURA AB.3</b>	Diagrama pseudoternário para o sistema tensiofix 8426/álcool isoamílico/hexano/água_____	118
<b>FIGURA AB.4</b>	Diagrama pseudoternário para o sistema tensiofix 8426/álcool isoamílico/querosene/água_____	118
<b>FIGURA AB.5</b>	Diagrama pseudoternário para o sistema tensiofix 8426/n-octanol/hexano/água_____	119
<b>FIGURA AB.6</b>	Diagrama pseudoternário para o sistema tensiofix 8426/n-octanol/querosene/água_____	119
<b>FIGURA AB.7</b>	Diagrama pseudoternário para o sistema tensiofix 8426/álcool isoamílico/óleo de coco/água_____	120
<b>FIGURA AB.8</b>	Diagrama pseudoternário para o sistema amida 60/n-butanol/hexano/água_____	120
<b>FIGURA AB.9</b>	Diagrama pseudoternário para o sistema amida 60/n-butanol/querosene/água_____	121
<b>FIGURA AB.10</b>	Diagrama pseudoternário para o sistema amida 60/álcool isoamílico/querosene/água_____	121
<b>FIGURA AB.11</b>	Diagrama pseudoternário para o sistema amida 60/n-octanol/querosene/água_____	122
<b>FIGURA AB.12</b>	Diagrama pseudoternário para o sistema amida 60/álcool isoamílico/óleo de coco/água_____	122
<b>FIGURA AB.13</b>	Influência da fase orgânica no sistema: triton X114, n-butanol, água, com as fases orgânicas: querosene e hexano._____	123
<b>FIGURA AB.14</b>	Influência da fase orgânica no sistema: triton X114, álcool isoamílico, água, com as fases orgânicas: querosene e hexano.____	123
<b>FIGURA AB.15</b>	Influência do cotensoativo no sistema: triton X114, óleo naftênico degradado e água com os fases cotensoativas: n-butanol e álcool	

	isoamílico_____	124
<b>FIGURA AB.16</b>	Influência da fase orgânica no sistema: cloreto de dodecilamina, álcool isoamílico, água, com as fases orgânicas: hexano e óleo de coco_____	124
<b>FIGURA AB.17</b>	Diagrama pseudoternário para o sistema: triton N101, álcool isoamílico, querosene e água_____	125
<b>FIGURA AD.1</b>	Curva de calibração com padrão de azobenzeno_____	128
<b>FIGURA AD.2</b>	Curva de correlação IAT x teor de azobenzeno_____	129

## NOMENCLATURA

$A_{to}$	Interação tensoativo com o óleo
$A_{ta}$	Interação tensoativo com a água
$A_{co}$	Interação da cauda do tensoativo com o óleo
$A_{ho}$	Interação da cabeça do tensoativo com o óleo
$A_{cc}$	Interação cauda-cauda do tensoativo
$A_{oo}$	Interação óleo-óleo
$A_{ca}$	Interação da cauda do tensoativo com a água
$A_{ha}$	Interação da cabeça do tensoativo com a água
$A_{hh}$	Interação cabeça-cabeça do tensoativo
$A_{aa}$	Interação água-água
$b'$	Constante de Langmuir ou constante de equilíbrio de adsorção
$b$	Constante do modelo BET ou constante de equilíbrio de adsorção
$C, c$	Concentração do adsorbato na fase fluida
$C_{\infty}$	Concentração do banho no equilíbrio
$c^*$	Concentração de equilíbrio com $q$
$C_o$	Concentração inicial
$C_f$	Concentração final
$C_{IAT-ÓLEO}$	Concentração de compostos ácidos no óleo a ser tratado
$C_{IAT-TENSOATIVO}$	Concentração de compostos ácidos no tensoativo
$C/T$	Razão molar entre o cotensoativo e o tensoativo (%)
$D$	Diâmetro
$D(c), D_c$	Difusividade intracristalina
$D_e$	Coefficiente de difusão efetiva
$D_i$	Diâmetro da subfaixa granulométrica $i$
$D_L$	Coefficiente de dispersão axial
$D_m$	Difusividade molecular
$D_p$	Difusão no macroporo
$\bar{D}_p$	Diâmetro médio da partícula
$F$	Óleo a ser tratado
$H^+$	Cátion de hidrogênio
$J$	Fluxo difusivo

K	Constante de Henry ou constante de equilíbrio de adsorção
$k_f$	Difusão no filme externo
$m_{ÓLEO}$	Massa de óleo
$M_{TENSOATIVO}$	Massa de tensoativo
$m_{\infty}$	Massa adsorvida no equilíbrio
$m_t$	Massa adsorvida no instante t
M	Massa
$M_{ads}$	Massa adsorvida
$M_1^o$	Massa inicial
$M_1^f$	Massa final
$M_L$	Massa total do leito
$M_{oi}$	Massa de óleo inicial
$M_{of}$	Massa de óleo final
$M_S$	Massa do sólido
$M_T$	Massa total de amostragem
n	Constante da isoterma de Freundlich
P	Pressão parcial do adsorbato
$p_s$	Pressão de saturação do adsorbato na temperatura do sistema
q	Concentração do adsorbato na fase sólida
$q_m$	Concentração máxima de adsorbato na primeira camada da fase sólida
$q_s$	Concentração máxima de adsorbato na fase sólida
Q	Vazão
R	Curvatura do filme interfacial
R	Constante universal dos gases
$R\bullet$	Radical livre
RH	Hidrocarboneto
ROOH	Hidroperóxido
$ROO\bullet$	Radical peróxido
r, $r_p$	Raio da partícula do adsorvente
$R^2$	Fator de correlação
S	Solvente
T	Temperatura absoluta
t	Tempo

U	Energia interna
v	Velocidade
$V_L$	Volume total do leito
$V_S$	Volume do sólido
WI	Winsor I
WII	Winsor II
WIII	Winsor III
WIV	Winsor IV
x	Coordenada de distância

### Letras Gregas

$\varepsilon_p$	Porosidade da partícula
$\varepsilon$	Porosidade do leito
$\mu$	Viscosidade dinâmica
$\theta$	Fração de cobertura na superfície do adsorvente
$\rho$	Densidade específica
$\rho_\varepsilon$	Densidade de empacotamento do leito
$\rho_p$	Densidade aparente
$\rho_s$	Densidade do sólido

### Variáveis Adimensionais

Pe	Número de Peclet
Re	Número de Reynolds
Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood

**Siglas**

ANP	Agência Nacional de Petróleo
ASTM	American Society for Testing and Materials
CEMEC	Construções Eletromecânicas S. A.
CENPES	Centro de Pesquisa Leopoldo Américo Miguez de Mello
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
IAT	Índice de Acidez Total
LTT	Laboratório de Tecnologia de Tensioativos
LUBNOR	Lubrificantes do Nordeste S.A.
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.
OCS	Óleo de Coco Saponificado
T.I.	Tensão Interfacial

---

# **Capítulo 1**

## **Introdução Geral**

---

---

# 1. INTRODUÇÃO

A recuperação de óleos usados é um fator importante no uso racional dos produtos de petróleo e na proteção do ambiente. Tal preocupação se explica por, duas razões: a necessidade de conservar as reservas de óleo cru e a eliminação desta fonte de poluição.

Os problemas ambientais causados pelo descarte ou queima dos óleos lubrificantes usados têm merecido atenção especial em todo o mundo. No Brasil, em 1990, o então Ministério da Infra-Estrutura determinou que o único destino permitido para os óleos usados ou contaminados seria o rerrefino. Esta regulamentação foi complementada com a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA N<sup>o</sup>9), de 31 de agosto de 1993.

O processo de rerrefino de óleos lubrificantes usados é realizado em três etapas: um pré-tratamento, uma etapa principal e um acabamento. O pré-tratamento, na maioria dos processos, é realizado por meio da decantação e desidratação. Dentre os vários processos utilizados na etapa principal, a extração foi bastante estudada na década de 80, apresentando como vantagem a redução dos níveis de borra, aditivos e o baixo consumo de energia. O acabamento de óleos lubrificantes usados, por sua vez, é realizado por adsorção, mais especificamente na recuperação de óleos de transformador, principalmente com o objetivo de remover compostos de degradação. Usualmente, esta etapa pode se dar em uma unidade de leito fixo (com percolação por gravidade ou por pressão positiva de uma bomba), ou pelo processo de contato simples (tipo batelada).

Segundo Cavalcante Jr. (1988), o primeiro passo para o desenvolvimento de um processo de adsorção é a escolha de um adsorvente adequado à separação desejada, o que inclui estudos de capacidade de adsorção, seletividade e estabilidades química e mecânica do material que se pretende utilizar. Normalmente, empregam-se argilas ativadas no processo de remoção dos produtos de degradação dos óleos. Estas argilas são ativadas por meio de um tratamento ácido, o qual, por si só, não garante alta atividade na recuperação de óleos, como afirmam Torok e Thompson (1972).

Estudos mostram que as argilas, quando impregnadas com um agente extratante de natureza tensoativa, aumentam sua capacidade de sorção, além do que se esperaria com o somatório dos efeitos de sorção da argila e do agente extratante (Zhang, Sparks, Scrivner, 1993; Appleton, Cox, Rus-Romero, 1999, Gao et al., 2005).

Outros estudos mostram o crescente interesse nas microemulsões, principalmente devido a sua habilidade de solubilização de matéria ativa, seja no seu núcleo ou em sua interface, o que pode trazer benefícios ao ambiente.

Estes fatos e o interesse de identificar novas alternativas de recuperação de óleos usados motivaram neste trabalho a utilização de tensoativos e microemulsões nos processos de extração e adsorção.

Desta forma, esta tese trata do estudo da composição de sistemas microemulsionados com potencial para serem utilizados como agentes extratantes, ou modificadores da superfície de adsorventes e visando emprego na adsorção ou na extração dos compostos degradados do óleo naftênico gasto. Para tanto, as seguintes capítulos foram delineados para desenvolvimento deste trabalho.

O capítulo 2 trata da revisão bibliográfica e dos fundamentos teóricos sobre óleos lubrificantes, em especial o óleo isolante, sobre o processo de adsorção e a ciência das microemulsões.

A evolução dos tratamentos de recuperação de óleos lubrificantes ao longo do tempo, utilizando os processos de extração e de adsorção, bem como a potencialidade dos sistemas microemulsionados na resolução de problemas ambientais, são mostrados no capítulo 3.

As metodologias experimentais, os materiais e as técnicas de análise empregadas neste estudo encontram-se no capítulo 4.

No capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o trabalho experimental, correspondendo à seleção do material a ser estudado, à utilização de sistemas microemulsionados puros e impregnados e a avaliação dos processos empregados.

Este trabalho é finalizado pelas conclusões apresentadas no capítulo 6, além das referências bibliográficas, apêndices e anexos.

---

## **Capítulo 2**

### **Aspectos Teóricos**

---

## 2. ASPECTOS TEÓRICOS

### 2.1 - Aspectos gerais sobre óleos minerais isolantes

#### 2.1.1 - Introdução

O impacto ambiental gerado pelo descarte de 1t/dia de óleo usado para o solo ou cursos d'água equivale ao esgoto doméstico de 40.000 habitantes (Hopmans, 1974).

No intuito de minimizar esta fonte de poluição, vários processos tecnológicos têm sido propostos para a recuperação de óleos usados, possibilitando o reaproveitamento do produto tratado, como lubrificante ou para um outro fim, como, por exemplo, produção de tintas, carga na produção de outros lubrificantes, queima como óleo combustível, etc. (Reis e Jerônimo, 1988).

Dentre os óleos industriais, os óleos para transformadores são os que apresentam maior viabilidade técnica e econômica quanto aos processos de regeneração (Fairbanks, 1994). Justificando-se, a partir daí, um conhecimento das características físico-químicas dos óleos de transformadores, dos seus processos de desgaste, dos tratamentos utilizados na sua recuperação, com destaque para o processo de separação por adsorção e de extração com tensoativos e com microemulsões.

#### 2.1.2 - Óleos minerais isolantes

Os óleos isolantes são fluidos orgânicos com baixa viscosidade e que podem ser de dois tipos: sintéticos e minerais. Em particular, os óleos minerais podem ser empregados como isolantes médios ou dielétricos como, por exemplo, como carga para transformadores, disjuntores, condutores ou capacitores. O óleo deve possuir propriedades que confirmem um bom isolamento, mas, também, deve atender a outros requisitos dependendo de sua aplicação.

Os óleos de transformadores, com relação à quantidade utilizada, representam a maior parte dos óleos isolantes, de maneira que as trocas de óleo por transformador podem variar de alguns litros até mais de 40m<sup>3</sup>. Antes de ser um bom isolante dos condutores de potência, a função essencial do óleo é remover o calor gerado no transformador.

O isolamento é obtido evitando a formação do arco voltaico entre dois condutores que apresentam uma diferença de potencial. Para isto, o óleo deve ser isento de umidade e de contaminantes, especialmente os compostos polares.

O resfriamento é realizado dissipando-se o calor gerado pelo equipamento para as paredes. O óleo deve possuir baixo ponto de fluidez e baixa viscosidade para que possa circular com rapidez, mesmo a baixas temperaturas.

Além das características já citadas, o óleo mineral isolante deve possuir alta rigidez dielétrica, ser resistente à oxidação e à formação de ácidos e borras a temperaturas elevadas; condição que aumenta a intensidade destes problemas.

### **2.1.3 - Composição do óleo mineral isolante**

A composição do óleo mineral isolante depende do petróleo que lhe dá origem e do processo pelo qual foi submetido para sua produção. Como o petróleo, o óleo isolante é composto basicamente por hidrocarbonetos e por uma pequena quantidade de heterocompostos que não se constituem em hidrocarbonetos.

A fração de hidrocarbonetos pode ser dividida em: parafínicos, naftênicos e aromáticos. As olefinas não são usualmente encontradas e, quando encontradas, sua presença se deve ao tipo ou características de processamento do óleo (Lipshtein e Shakhnovich, 1970).

Óleos de base parafínica, abaixo do ponto de névoa, apresentam um comportamento de fluido não newtoniano, logo, o seu conteúdo de parafina deve ser reduzido antes que este óleo possa ser utilizado em climas frios. Moléculas parafínicas têm estabilidade térmica mais baixa do que moléculas naftênicas e aromáticas e apresentam baixa solubilidade em água e nos produtos de oxidação do óleo. Isto pode causar problemas na forma de resíduos precipitados nos dutos do transformador.

Geralmente, os óleos de base naftênica são os mais utilizados no processo de produção dos óleos isolantes, isto devido às suas características de baixo ponto de fluidez, baixa viscosidade e melhor poder de solvência do que os de base parafínica.

Todo o óleo para transformadores contém moléculas aromáticas. Estas moléculas auxiliam na melhoria das propriedades elétricas, servindo como absorvedoras de gases e inibidoras de oxidação, porém, quando submetidas a um campo elétrico, apresentam um efeito negativo sobre certas propriedades elétricas, tais como: rigidez dielétrica e carregamento da corrente.

A pequena porção de heterocompostos é constituída por compostos orgânicos que possuem em suas moléculas átomos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais.

O conteúdo de moléculas de enxofre nos óleos pode conferir tanto características indesejáveis quanto desejáveis. Alguns tipos de moléculas que contém enxofre podem causar a corrosão do cobre do núcleo do transformador, outras podem também atuar como inibidoras da destruição de peróxidos no processo de oxidação. As principais moléculas sulfuradas existentes nos óleos são: tiofenos, carbazóis, sulfetos e mercaptanas. As mercaptanas podem ser encontradas como produtos intermediários de oxidação em óleos usados de transformadores.

Os compostos de nitrogênio normalmente estão associados a compostos cíclicos. Embora a quantidade de nitrogênio encontrada nos óleos seja pequena, ela não deve ser desprezada, pois, a instabilidade destes compostos pode causar uma grande diferença nas características do óleo. Moléculas que contém nitrogênio, semelhantes às sulfuradas, podem conferir um efeito positivo ou indesejável ao óleo. Algumas destas moléculas são condutoras de carga em um campo elétrico, podendo agir como iniciadoras do processo de oxidação, enquanto outras podem agir como passivadoras de cobre ou outros metais ou como inibidoras de oxidação.

O oxigênio encontrado nos óleos está na forma de compostos fenólicos, ésteres, álcoois, cetonas e peróxidos. Em óleos novos o teor de oxigênio ligado a hidrocarbonetos é pequeno, em óleos usados, porém, este teor é mais alto, devido à formação de produtos oxidados.

Existe uma pequena quantidade de metais nos óleos, normalmente representada pelos sais de ácidos orgânicos solúveis em água ou complexos metálicos. Quando não são removidos pela destilação, eles o são pelo tratamento ácido e/ou pelo uso de argilas.

#### **2.1.4 - Propriedades dos óleos isolantes**

Devido à complexa composição das frações naturais do petróleo, a análise de óleo mineral isolante é baseada nas propriedades físicas, químicas, elétricas e parâmetros que representam uma média estatística das propriedades moleculares. A combinação destes parâmetros fornece informações quanto à composição e o comportamento do óleo. O conhecimento destas propriedades é usado como requisito de qualidade para óleos produzidos (Tabela 2.1) e para óleos usados, pois uma avaliação de desempenho, indica se o óleo deve ser trocado, se pode ser recuperado, regenerado ou deve ser descartado.

Tabela 2.1 - Propriedades dos óleos isolantes (Araújo, 1999)

PROPRIEDADES	IMPORTÂNCIA	LIMITE TÍPICO
1. Cor ASTM <sup>1</sup>	Reflete a pureza do produto	Máximo 1,0
2. Viscosidade cinemática	Está ligada a capacidade de transferência de calor do óleo.	a 40°C: 11,0 mm <sup>2</sup> /s (mín.) a 100°C: 3,0 mm <sup>2</sup> /s (máx.)
3. Índice de viscosidade	Indica a variação da viscosidade com a temperatura e está relacionada com a aromaticidade do produto.	Naftênico: 0 a 40 Parafínico: 80 a 105
4. Ponto de fulgor	Está relacionado com a volatilidade e com a segurança no armazenamento.	Naftênico: -1 a -58°C Parafínico: -9 a -18°C
5. Ponto de fluidez	Escoamento do óleo à baixa temperatura.	Mín.: 140°C
6. Ponto de anilina	Relacionado com poder de solvência.	84°C (máx.)
7. Tensão interfacial (T.I.)	Indica contaminação por produtos polares solúveis e o início da degradação do óleo.	40 mN/m (mín.)
8. Índice de acidez total (IAT)	Indica a degradação oxidativa do óleo.	Máx. 0,03 mg KOH/g
9. Estabilidade à oxidação	Define a vida útil do óleo.	IAT(máx.): 0,5 mgKOH/g Borra, %máx.: 0.15 T. I. a 25 °C: mín.: 10 dinas/cm min
10. Teor de água	Está relacionada a perdas nas propriedades elétricas.	35 mg H <sub>2</sub> O/Kg (máx.)
11. Rigidez dielétrica	Indica contaminação por água ou partículas sólidas condutoras.	30 Kv (mín.) a 100°C
12. Fator de potência	Indica contaminação e deterioração do óleo	Máx. 0,50%

<sup>1</sup> ASTM – American Society for Testing and Materials – Manual com as normas para os produtos de petróleo

### 2.1.5 - Oxidação de óleos isolantes

A oxidação é a forma mais comum de degradação dos óleos de petróleo (Booser, 1991), e o conhecimento dos produtos formados neste fenômeno é um grande indicativo para o desenvolvimento de um processo de remoção destes compostos.

A reação de oxidação tem início quando o oxigênio entra em contato com hidrocarbonetos instáveis. O oxigênio pode estar livre no ar, dissolvido no óleo ou ser um produto da degradação da celulose.

Esta reação é catalisada pelo cobre proveniente das bobinas, o ferro do núcleo e principalmente a água, que é um dos subprodutos da oxidação da celulose e do óleo. A água, ou mais exatamente a umidade, pode estar presente no óleo de três formas distintas: dispersa, dissolvida ou solubilizada e decantada (Milasch, 1984).

O processo de oxidação é acelerado por fatores como: tensão elétrica, vibrações, quedas de tensão, choques mecânicos e, principalmente, o calor. Em geral quanto maior a temperatura maior será a velocidade das reações de oxidação (Raab et al., 1969).

A etapa de iniciação acontece em todos os óleos (Figura 2.1, Equações (1) e (2)) e, se os inibidores naturais (compostos sulfurados, alquibenzeno, etc.) não estabilizarem os radicais formados, a reação se propaga rapidamente.

No estágio de propagação, o inibidor já foi totalmente consumido e tem-se uma quantidade suficiente de radicais que reagem com hidrocarbonetos ou com o oxigênio para formar hidroperóxidos (ROOH) e o radical peróxido (ROO•) (Figura 2.1, Equações (3) e (4)).

A taxa de reação para a formação de radical peróxido é maior que a de formação do hidroperóxido, já que no primeiro caso a velocidade é função da difusão do oxigênio e no segundo depende da energia de dissociação e da acessibilidade estérica das várias ligações carbono-hidrogênio (Encyclopedia of Chemical Technology, 1999).

O hidroperóxido, por ser instável, se dissocia em dois radicais muito reativos (Figura 2.1, Equação (5)). Estes radicais livres reagem com hidrocarbonetos gerando uma grande variedade de compostos de oxidação e outros radicais livres que, por sua vez, reagem com novas moléculas de hidrocarbonetos (Figura 2.1, Equações (6) e (7)), liberando novos radicais, em uma reação em cadeia. Esta fase é chamada de etapa de ramificação, sendo característica da oxidação em altas temperaturas (>100°C).

Alguns hidroperóxidos se decompõem resultando como produtos: álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos, ésteres e água (Blaine e Savage, 1992). Estes produtos da oxidação levam a um aumento da viscosidade, a formação de lamas, borras e compostos insolúveis, há um escurecimento do óleo e a uma perda na rigidez dielétrica do sistema. Ácidos, lamas, borras e produtos intermediários do processo de degradação do óleo também causam prejuízos ao papel (Kelly e Myers, 1995).

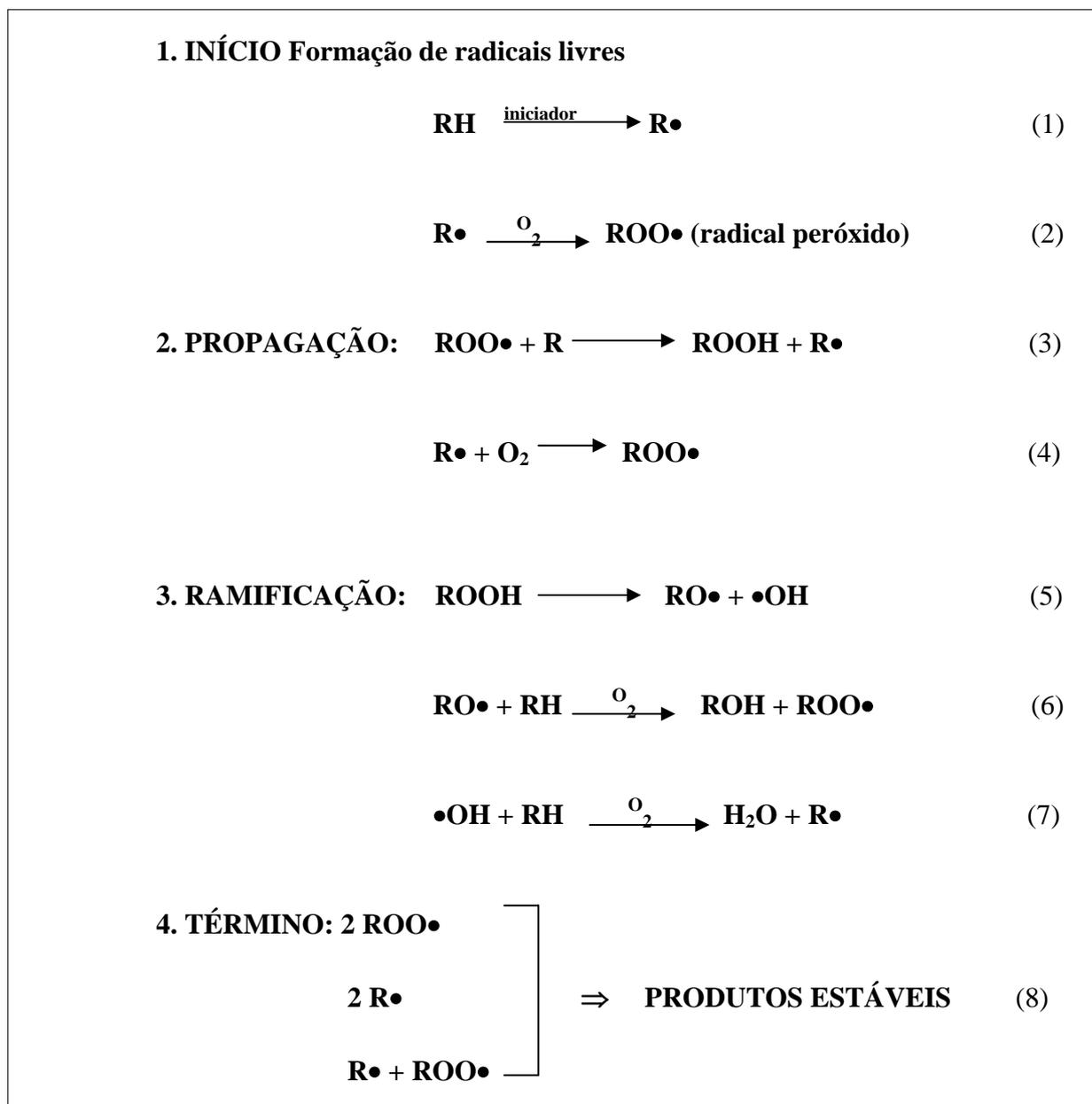


Figura 2.1 - Mecanismo de oxidação dos óleos (Korcek, 1957; Murray, Clark, 1982).

Os produtos insolúveis da oxidação tendem a sedimentar, passando a se depositar sobre o isolamento sólido, núcleo e paredes do tanque, obstruindo as passagens de óleo e provocando o superaquecimento do equipamento (Milasch, 1984).

O término do processo oxidativo se dá quando há uma combinação de radicais, formando assim compostos estáveis (Figura 2.1, Equação (8)). A taxa oxidativa é reduzida devido à dificuldade de difusão do oxigênio (aumento da viscosidade do óleo), desativação do catalisador e acúmulo de produtos de oxidação fenólicos que agem como antioxidantes (Araújo, 1999; Encyclopedia of Chemical Technology, 1999).

O mecanismo apresentado na Figura 2.1 é consenso entre os estudiosos do processo de oxidação (Maleville et al., 1995; Araújo, 1996 e 1999; Neri, 1997), mas a oxidação de hidrocarbonetos é considerada mais complexa do que as reações de iniciação devido ao grande número de produtos de oxidação formados e o surgimento de novas reações (Blaine e Savage, 1991a). Zhang (1999) estudando a atividade de antioxidantes fenólicos como inibidores de oxidação de lipídios comprovou que o mecanismo apresentado é válido, porém ressalta a necessidade de maiores estudos para predizer a atividade em um sistema mais complexo.

O interesse em saber mais sobre as reações que ocorrem durante a degradação dos lubrificantes levou Landis e Murphy (1991) a determinarem o teor de oxigênio da fração oxidada e o mecanismo que afeta a cor dos lubrificantes. Maleville et al., (1995) estudaram a relação entre a composição química dos produtos de petróleo e os produtos de oxidação, bem como sua influência nas propriedades dos óleos. Blaine e Savage (1991b e 1992) apresentaram o mecanismo de auto-oxidação de n-hexadecano sob condições oxidantes e determinaram a concentração dos compostos identificados através de modelos cinéticos. Para o estudo em questão as equações foram validadas, mas não obtiveram êxito quando tentaram estudar um óleo básico, em função do grande número de hidrocarbonetos presentes.

### **2.1.6. Identificação dos produtos de oxidação**

É difícil de distinguir os produtos específicos oriundos do processo de oxidação, principalmente em função da diversidade de compostos formados. É mais fácil, entretanto, identificar a classe funcional dos mesmos. Como dito anteriormente, a oxidação do óleo produz peróxidos, aldeídos, ácidos, água, lamas e gases. A oxidação do papel isolante produz

água, gases e compostos furânicos, que são solúveis no óleo, logo se o óleo for protegido o papel também o será (Kelly e Myers, 1995).

Tradicionalmente, técnicas analíticas têm sido usadas para monitorar a formação dos produtos de oxidação e, assim, as mudanças nas propriedades físicas do óleo de transformador. Por exemplo, índice de acidez total (IAT), tensão interfacial (TI), teor de água por Karl Fischer, teor de gases dissolvidos, fator de potência e teor de metais dissolvidos são parâmetros amplamente aceitos no monitoramento do processo de oxidação do óleo, bem como do progresso da degradação do papel. Vários autores comentam a utilização da espectrofotometria de infravermelho como ferramenta para a detecção das mudanças nas condições químicas e físicas do óleo (Bowman e Stachowiak, 1996; Coates e Setti, 1985; Egorova, Zuseva e Zaitseva, 1978).

Uma característica básica estrutural de quase todos os produtos de oxidação é o grupo carbonila. Os espectros de infravermelho do óleo de transformador usado apresentam bandas características de carbonila na região de 1700 a 1720  $\text{cm}^{-1}$  (Jovanovic et al., 1985). O espectro de um óleo novo não possui bandas dentro destes limites, logo o monitoramento da banda da carbonila é um bom indicativo do processo de degradação do óleo.

Pesquisas mostram que devido à degradação do papel há produção de glicose livre, que por sua vez, sob a influência da umidade e de ácidos, degrada-se produzindo os vários compostos furânicos, solúveis no óleo isolante (Rodrigues, 1998; Morais e Nachvalger, 1990). Segundo Bassetto Filho e Mak (1990). Desta forma o monitoramento dos compostos furânicos gerados exclusivamente devido à degradação do papel pode dar informações complementares relacionadas especificamente com o estado do isolamento sólido do transformador. O procedimento analítico normalmente utilizado neste monitoramento consiste da extração líquido-líquido dos compostos furânicos do óleo e posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência (Leblanc et al., 1993). Este método juntamente com outras ferramentas de diagnóstico usadas para monitorar as características de envelhecimento dos transformadores talvez possa determinar a expectativa de vida de um transformador (Kelly e Myers, 1995).

## 2.2 - Fundamentos sobre as microemulsões

### 2.2.1 - Introdução

O Laboratório de Tecnologia de Tensoativos (LTT) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), vem estudando o processo de impregnação de adsorventes alternativos com microemulsões a fim de aumentar a capacidade de sorção destes materiais. Os adsorventes impregnados quando aplicados na recuperação de metais pesados em água, constituíram uma tecnologia de baixo custo e bastante eficiente (Castro Dantas, Dantas Neto e Moura, 1999).

A seguir, tem-se um breve levantamento bibliográfico sobre tensoativos e microemulsões, o que servirá de subsídio para o desenvolvimento deste trabalho.

### 2.2.2 - Tensoativos

Tensoativos são moléculas anfifílicas que possuem a capacidade de modificar as propriedades físico-químicas da superfície ou interface dos sistemas dos quais participam. Por serem compostos anfifílicos, apresentam uma porção hidrofílica ou polar e uma porção hidrofóbica ou apolar.

Como resultado de sua estrutura dual, os compostos anfifílicos são responsáveis pela adsorção de moléculas nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás, sólido-gás ou sólido-líquido. Principalmente nos sistemas líquido-líquido o efeito da adsorção de tensoativo é reduzir a tensão interfacial e aumentar a área de contato entre as fases (Gurgel, 2004).

Dependendo da carga existente na cabeça polar os tensoativos podem ser classificados em:

- **Catiônicos:** são tensoativos que quando em solução aquosa se ionizam produzindo uma carga positiva. Os exemplos mais comuns são os sais quaternários de amônio.
- **Aniônicos:** são tensoativos que quando em solução aquosa se ionizam produzindo uma carga negativa. Os exemplos mais comuns são os sabões e os compostos sulfonados e sulfatados (Castro Dantas, Dantas Neto, Moura; 2001).
- **Não-iônicos:** são tensoativos que quando em solução aquosa não formam íons. A solubilização é promovida devido à presença de grupos funcionais de grande afinidade por água em sua estrutura, tal como uma cadeia de grupos de óxido de

etileno. Os exemplos mais comuns são as espécies polietoxiladas, os ésteres de carboidratos, as amidas de álcoois graxos e os óxidos de amidas graxas.

- **Anfóteros:** são tensoativos que quando em solução aquosa apresentam cargas positivas e negativas, dependendo do pH da solução. Normalmente em pH ácido atuam como tensoativos catiônicos, enquanto que em pH alcalino atuam como tensoativos aniônicos. Os exemplos mais comuns são as betaínas e os fosfolipídios.

### 2.2.3 - Microemulsões

Segundo Robb (1982), microemulsões são sistemas dispersos, termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidos, monofásicos, formados a partir de uma aparente solubilização espontânea de dois líquidos, normalmente imiscíveis, na presença de tensoativo.

O termo microemulsão foi introduzido para descrever os sistemas identificados por Hoar e Schulman (1943). Misturando-se adequadamente água, um hidrocarboneto hidrofóbico (base óleo) e componentes anfifílicos apropriados, fluidos macroscopicamente homogêneos podem ser formados sem que seja necessário adicionar qualquer trabalho (Schulman e Roberts, 1982). Estes meios são líquidos multicomponentes que possuem grande estabilidade, baixa viscosidade e geralmente são opticamente transparentes e isotópicos (Clause et al., 1987; Scriven, 1982; Prince, 1977).

Atwood e Florence (1983) comentam que as microemulsões representam um estado intermediário entre as soluções micelares e as emulsões verdadeiras, de forma que tais sistemas são diferenciados das emulsões por sua transparência e, fundamentalmente, pelo fato de representarem soluções simples com fases termodinamicamente estáveis.

### 2.2.4 - Estrutura das microemulsões

As microemulsões permitem uma grande diversidade estrutural, em função da sua composição. Schulman e Roberts (1982) propuseram um modelo estrutural que se mostra adequado às formações contínuas em óleo ou água. Segundo este modelo, as microemulsões se apresentam como microgotículas dispersas, dinâmicas, com diâmetro variando entre 10 e 200 nm. Semelhante às emulsões, as microemulsões podem ser: microemulsões do tipo óleo em água (O/A), onde as microgotículas são ditas do tipo direta (Figura 2.2), e do tipo água em óleo (A/O), onde as microgotículas são ditas inversas (Figura 2.3). Em cada caso as moléculas

dos tensoativos se comportam de forma que as cabeças polares estejam voltadas para a fase aquosa, e suas caudas apolares para a fase óleo.

O modelo descrito por Schulman e Roberts (1982) não se aplica às microemulsões que contém quantidades proporcionais de óleo e água. Nestes casos, estruturas bicontínuas, ou seja, contínuas em água e óleo são esperadas (Rosano e Clause, 1987). As formas bicontínuas são constituídas por camadas de óleo e água intercaladas. A função do tensoativo é separar as partes contínuas em óleo e água a fim de obter um meio termodinamicamente estável (Figura 2.4).

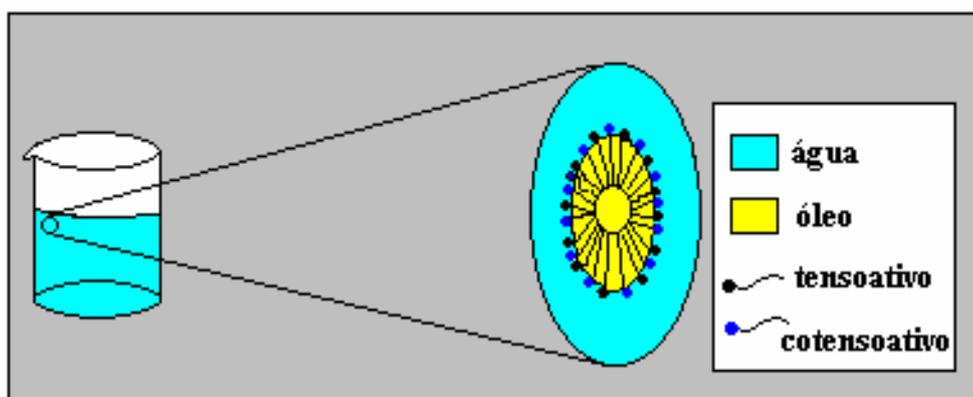


Figura 2.2 - Estrutura de uma microgotícula direta de uma microemulsão.

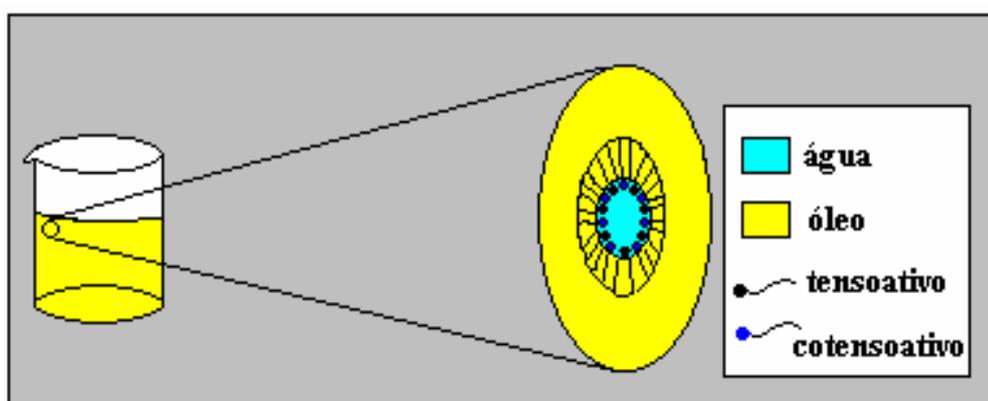


Figura 2.3 - Estrutura de uma microgotícula inversa de uma microemulsão.

As formas bicontínuas são constituídas por camadas de óleo e água intercaladas. A função do tensoativo é separar as partes contínuas em óleo e água em um caminho termodinamicamente estável (Figura 2.4).

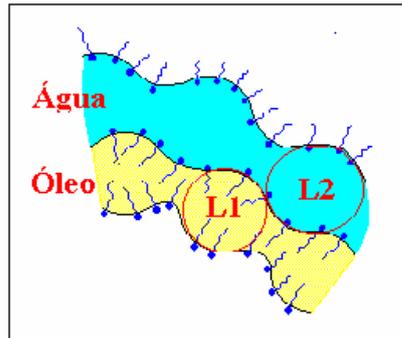


Figura 2.4. Representação esquemática de um sistema bicontínuo.

### 2.2.5 - Classificação de Winsor

As microemulsões podem existir em equilíbrio com outras fases, aquosas ou orgânicas, formando sistemas multifásicos. Em 1950, Winsor propôs uma classificação baseada na natureza das fases envolvidas. A Figura 2.5 ilustra os quatro tipos de sistemas, segundo a classificação de Winsor:

- Winsor I (WI) → Quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase orgânica em excesso.
- Winsor II (WII) → Quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso.
- Winsor III (WIII) → Se caracteriza por ser um sistema trifásico, onde a microemulsão está em equilíbrio com as fases aquosa e orgânica ao mesmo tempo.
- Winsor IV (WIV) → Constitui um sistema monofásico em escala macroscópica.

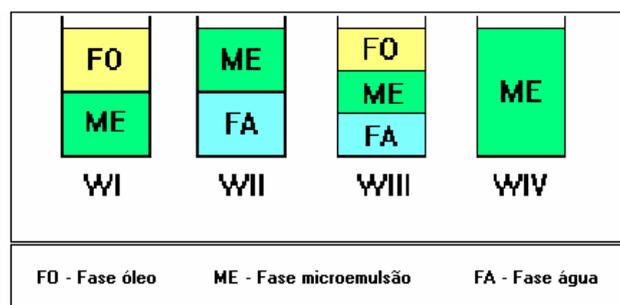


Figura 2.5. Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados.

### 2.2.6 - Diagrama de fases

Os sistemas microemulsionados formados por três ou mais constituintes podem ser representados em diagramas onde, de acordo com as proporções de cada um, pode-se delimitar a região de microemulsão.

Os diagramas ternários representam diretamente sistemas microemulsionados formados por três componentes, ou seja, água, óleo e tensoativo. Sua representação pode ser feita em um diagrama triangular onde cada constituinte puro ocupa um vértice do triângulo.

Os diagramas quaternários descrevem sistemas onde cada vértice do tetraedro corresponde a um dos quatro constituintes de uma microemulsão: água ou solução salina, óleo, tensoativo e cotensoativo. Esta representação é pouco prática, pois estes diagramas são de difícil construção, visualização e interpretação. Como alternativa geralmente estabelece-se como constante uma relação entre as variáveis de composição, obtendo-se os diagramas pseudoternários, que são de fácil manuseio.

Nos diagramas pseudoternários dois constituintes são agrupados e supõe-se que formam pseudoconstituintes puros. Normalmente, utilizam-se dois tipos de relações constantes: relação água/tensoativo e a relação tensoativo/cotensoativo constante, conforme apresentado na Figura 2.6. Ricco (1983) comenta que a primeira relação é utilizada em estudos de difusão da luz e a segunda no estudo do comportamento de fases da microemulsão.

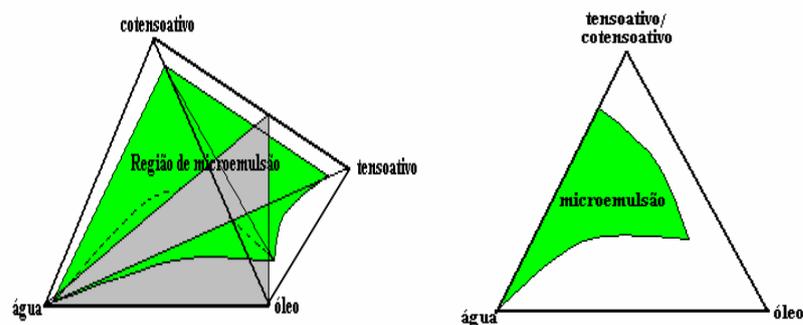


Figura 2.6 – Representação de um diagrama quaternário e de um diagrama pseudoternário com relação tensoativo/cotensoativo constante.

No interior do domínio monofásico de um diagrama pseudoternário, pode-se delimitar várias zonas. A Figura 2.7 representa as diferentes zonas encontradas em um sistema microemulsionado pseudoternário.

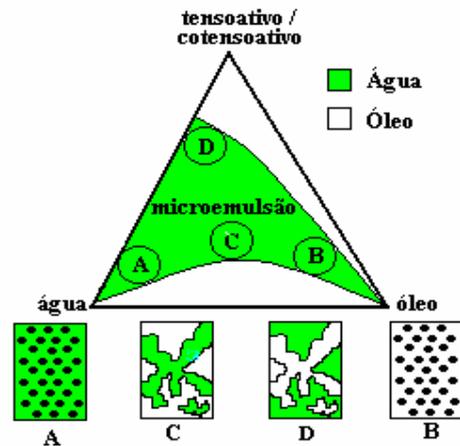


Figura 2.7 - Representação das diferentes zonas de um diagrama pseudoternário, com quatro constituintes.

- ✓ Zona A: Microemulsão contínua em água com micelas óleo-em-água.
- ✓ Zona B: Microemulsão contínua em óleo com micelas água-em-óleo.
- ✓ Zona C: Microemulsão apresentando estrutura bicontínua.
- ✓ Zona D: Microemulsão rica em tensoativo, possivelmente apresentando estruturas lamelares.

### 2.2.7 – Teoria R de Winsor

O tipo de sistema formado quando uma microemulsão é preparada depende da curvatura realizada pelo filme interfacial. A camada de tensoativo irá solvatar até uma certa extensão com as fases aquosas e oleosas, e a interface irá adotar a configuração que resulte do balanço das energias de interação coesivas das moléculas de tensoativos com o óleo e a água. Em 1954, Winsor introduziu a teoria R, um modelo semi-quantitativo que descreve a curvatura do filme interfacial, em termos de um parâmetro adimensional R, considerando as energias de interação de uma microemulsão formada por água (a), óleo (o) e tensoativo (grupo cabeça (h) e cauda (c)) (Hone, 2000).

As energias coesivas são referenciadas por unidade de área de interface e são consideradas aqui como a negativa da interação potencial entre as espécies, o qual considera a ação das forças atuando entre elas. O balanço de energia é estabelecido pelo grau de solvatação do tensoativo com o óleo ( $A_{to}$ ) relativo a interação tensoativo com a água ( $A_{ta}$ ) definindo o parâmetro adimensional R, como mostrado na Equação (9) e Figura 2.8.

Interações entre a cauda do tensoativo e a fase aquosa, e a cabeça do tensoativo e a fase oleosa ( $A_{ca}$  e  $A_{ho}$ ) são desprezíveis comparadas às obtidas nas outras interações (Gurgel, 2004).

$$R = \frac{A_{to}}{A_{ta}} = \frac{A_{co} + A_{ho} - A_{cc} - A_{oo}}{A_{ca} + A_{ha} - A_{hh} - A_{aa}} \cong \frac{A_{co} - A_{cc} - A_{oo}}{A_{ha} - A_{hh} - A_{aa}} \quad (9)$$

Consequentemente, a interface curva-se a fim de otimizar as energias de interação com as fases aquosa e oleosa, definindo assim a curvatura adequada. A Figura 2.9 ilustra as mudanças na curvatura do filme interfacial em relação a R.

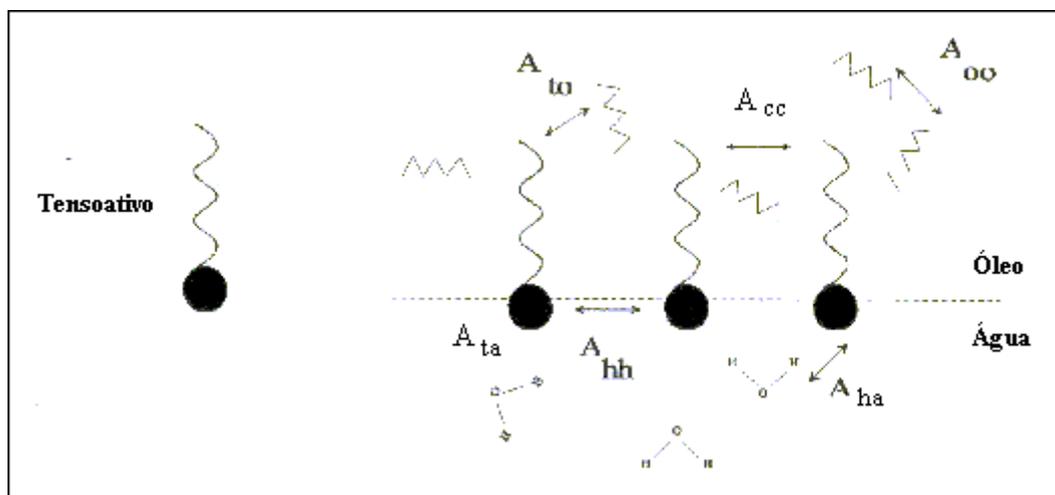


Figura 2.8 - Representação das energias de interação no sistema água, óleo e tensoativo (Gurgel; 2004).

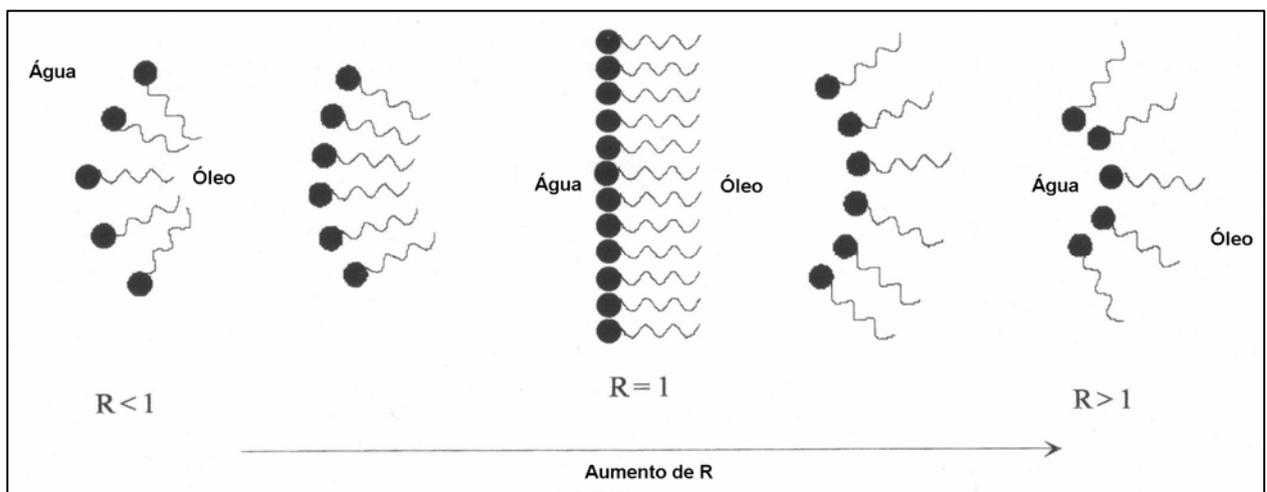


Figura 2.9 – Evolução da curvatura interfacial de sistemas microemulsionados em relação a R (Friberg, Bothorel; 1994).

O balanço das energias coesivas é estabelecido para ambos os lados da interface. Quando as forças de solvatação na fase aquosa são maiores que na fase oleosa, o filme de tensoativo curva-se em direção à fase oleosa, assumindo uma curvatura positiva. Neste caso,  $R < 1$  e microemulsões O/A são formadas, formando uma única fase (Winsor IV) ou em equilíbrio com excesso de óleo (Winsor I). O efeito oposto ocorre quando as forças de solvatação são mais fortes na fase oleosa. Neste caso, o filme curva-se na direção da fase aquosa ( $R > 1$ , curvatura negativa) e microemulsões A/O são favorecidas, do tipo Winsor IV ou Winsor II. Em uma situação intermediária,  $R = 1$ , a interface assume uma configuração planar. Sistemas Winsor III tendem a ser formados neste caso (Gurgel, 2004).

### 2.2.8 - Inversão de fases

A passagem da microemulsão de um tipo para outro, ou seja, a inversão de fases, pode ser obtida por meio de uma modificação da temperatura dos sistemas com tensoativos não iônicos ou pelo aumento da salinidade em sistemas iônicos ou ainda pela modificação da relação tensoativo-cotensoativo (Friberg, Bothorel, 19998).

Vários exemplos demonstram o grande efeito da salinidade sobre os diagramas de fases e a estrutura das microemulsões. Guéring e Lindman (1985) mostraram que o aumento da salinidade de um sistema constituído de água, sal, cotensoativo, tensoativo e óleo determina uma mudança no comportamento de fases na seqüência Winsor I  $\rightarrow$  Winsor III  $\rightarrow$  Winsor II.

Shinoda, Nakagawa e Isemuta (1963) propuseram um sistema de seleção de emulsificantes baseado na temperatura em que ocorria a inversão de um sistema (O/A) para (A/O). Eles denominaram este sistema de Temperatura de Inversão de Fases (PIT) e, diferente do sistema de Balanço Hidrófilo-Lipófilo (BHL), proporciona informações que dizem respeito aos tipos de óleos, relações entre os volumes de fases e concentração de emulsificantes. Estabeleceu-se a proposição de que o Balanço Hidrófilo-Lipófilo de um tensoativo não iônico muda com a temperatura e que a inversão do tipo de emulsão ocorre quando as tendências hidrófilas e lipófilas do emulsificante entram em equilíbrio. Nenhuma emulsão se forma nesta temperatura. Emulsões estabilizadas com agentes não iônicos são do tipo (O/A) a baixas temperaturas e invertem para o tipo (A/O) a temperaturas elevadas (Prince, 1977).

## **2.2.9 - Fatores que influenciam o comportamento das microemulsões**

Para a compreensão do comportamento das microemulsões é necessário entender a influência que alguns fatores exercem sobre suas propriedades. Dentre os fatores que interferem no comportamento da microemulsão, os principais são: a natureza do tensoativo e do cotensoativo, o tipo de óleo, a razão cotensoativo/tensoativo, a salinidade e a temperatura.

### **2.2.9.1 - Influência do tensoativo**

Segundo Prince (1977), a escolha do tensoativo adequado a um sistema microemulsionado pode ser feita através das características de hidrofiliidade deste. Quando se deseja uma microemulsão (A/O) deve-se utilizar um tensoativo mais hidrofóbico, caso contrário um mais hidrofílico deve ser usado para obter microemulsões (O/A).

### **2.2.9.2 - Influência do cotensoativo**

O cotensoativo é uma molécula não-iônica associada ao tensoativo iônico, empregado com a função de ajudar na estabilidade do sistema. Geralmente usa-se um álcool, embora as aminas e ácidos orgânicos possam desempenhar o mesmo papel.

Estudos realizados por Leite (1995) e Barros Neto (1996) mostraram que o efeito do comprimento da cadeia carbônica de álcoois alifáticos nas regiões de microemulsão é bastante significativo. Quanto maior a cadeia do álcool, menor a zona de microemulsão.

### **2.2.9.3 - Influência da composição do óleo**

De acordo com Barros Neto (1996), o aumento da cadeia hidrofóbica promove a diminuição da região de microemulsão, devido às interações entre a molécula do óleo e a cadeia de tensoativo, afetando a curvatura da interface óleo-água.

### **2.2.9.4 - Influência da razão cotensoativo/tensoativo**

A razão ótima de tensoativo para cotensoativo é um fator fundamental para o aumento da solubilização do sistema. Segundo Escudero (1987), o domínio de existência das microemulsões em diagramas pseudoternários aumenta com a razão cotensoativo/tensoativo.

### 2.2.9.5 - Influência da salinidade

O aumento da salinidade faz com que as forças Coulombianas entre as cabeças polares dos tensoativos iônicos reduzam a sua afinidade pela água, ao mesmo tempo em que a afinidade pelo óleo aumenta. Segundo Lucena Neto (1999) esta inversão pode ser observada analisando os sistemas Winsor, Figura 2.8, onde o aumento da salinidade em Winsor I faz com que o óleo se solubilize na microemulsão e ao mesmo tempo forme-se uma fase aquosa, evidenciado pela formação de um sistema Winsor III. Com o aumento progressivo da salinidade chega-se a solubilizar totalmente a fase óleo na microemulsão, provocando o crescimento da fase aquosa, observando-se a formação de um sistema Winsor II. As microemulsões com tensoativos não-iônicos são pouco sensíveis à variação de salinidade (Barros Neto, 1996).

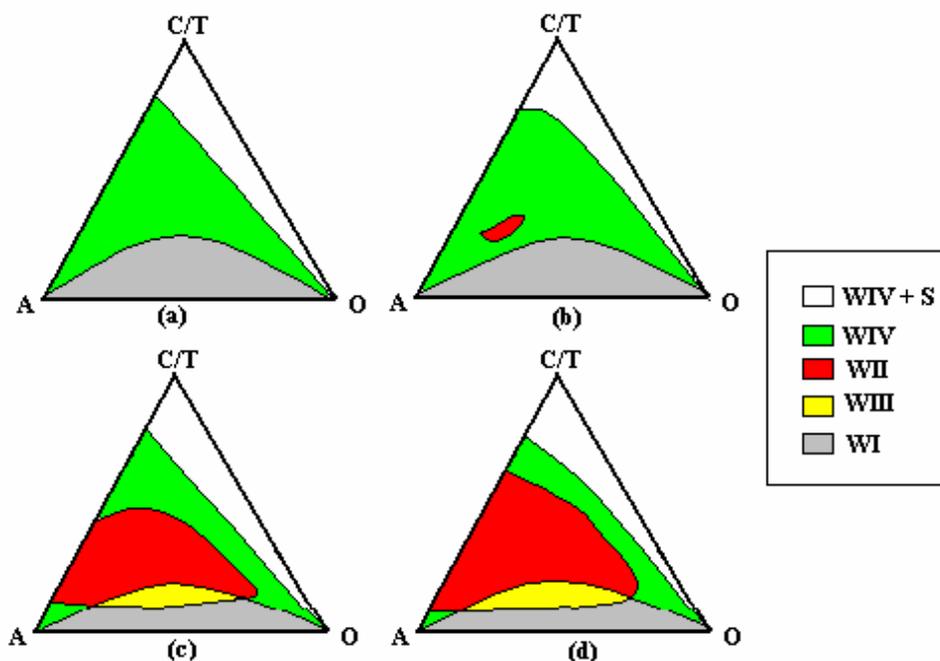


Figura 2.10 - Influência da salinidade para o sistema: querosene/OCS/n-butanol/solução aquosa (a=0%, b=1,5%, c=2,5% e d=3,5% de NaCl ) (Lucena Neto, 1999).

### 2.2.9.6 - Influência da temperatura

Com o aumento da temperatura ocorre a transição de um estado de Winsor para outro, na ordem, WII  $\rightarrow$  WIII  $\rightarrow$  WI. Este comportamento pode ser explicado levando-se em conta

que a elevação da temperatura aumenta a hidrofília do emulsificante, isto faz com que o tensoativo solubilize mais facilmente a água, dissolvendo-a cada vez mais na microemulsão e ocasionando um aumento de volume da fase óleo (Barros Neto, 1996).

## 2.3 Fundamentos de adsorção

Coulson e Richardson (1982) relatam que a adsorção é utilizada como um processo de purificação há vários séculos, mas a partir da década de 70 seu uso teve um impulso maior, passando a ser aplicada em processos de purificação e separação. No princípio, seu emprego estava associado à purificação de água, açúcar, ar, etc.. Hoje, está relacionada mais à separação de produtos de alto valor agregado. A adsorção encontra também grande aplicação nas indústrias ligadas à proteção ambiental e em muitos processos da engenharia química. Na indústria do petróleo, os processos de adsorção são muito utilizados na separação de isômeros de xileno (Lima, 1996).

A adsorção é uma operação unitária que consiste, segundo Ruthven (1991), na captação e concentração, sobre e/ou no interior de partículas sólidas, de espécies específicas de moléculas contidas em um fluido (líquido ou gás) posto em contato com o referido sólido.

Azevedo (1993) explica que nesta operação denomina-se a espécie captada de adsorbato e a superfície sólida, sobre a qual ocorre o fenômeno, de adsorvente. Acredita-se (Ruthven, 1984; Gomide, 1988; Cavalcante Jr., 1998) que este fenômeno ocorra devido à existência de forças não balanceadas na superfície do sólido, o que origina um campo de forças no meio imediatamente próximo, atraindo e retendo por um tempo finito a espécie em contato.

Cavalcante Jr. (1988) reforça que o conhecimento do equilíbrio e da cinética de um sistema adsorvente-adsorbato é importante para a determinação das condições do processo (concentração, temperatura, pressão), da escolha do melhor adsorvente, do maior rendimento e do tempo necessário para a saturação e regeneração do adsorvente. Estes dados são de fundamental importância para o desenvolvimento de um projeto de separação por adsorção.

### 2.3.1 Adsorventes

Materiais argilosos são bastante utilizados nos processos de clarificação e estabilização de óleos. A gama de materiais vai desde sedimentos finamente granulados até a mais pura argila mineral. Grim (1962) define estes materiais como sendo substancialmente a argila crua ou então a preparada por tratamento físico e/ou químico.

Grim (1962) afirma que a primeira denominação dada às argilas cruas foi terra *fuller*, termo que pode ser aplicado a qualquer tipo de argila sem tratamento químico que tenha capacidade de clarificar e purificar com fins comerciais. Já Souza Santos (1975) define terra *Fuller* como materiais constituídos de silicato de alumínio hidratado e argilominerais como a atapulgita e a montmorilonita. No entanto, ambos concordam que este material é bastante eficiente na remoção de compostos: como: olefinas, compostos aromáticos polares, nitrogenados e oxigenados, entre outras espécies.

As argilas ativadas empregadas na recuperação de óleos são produzidas de argilas de origem bentonítica (Torok e Thompson, 1972). Estas argilas contêm, além de espécies inertes, uma quantidade substancial de montmorilonita. Os estudos realizados por estes autores constataram que somente o tratamento ácido não garante uma argila de alta atividade se ela contiver um baixo teor de montmorilonita.

O tratamento de argilas naturais com ácidos inorgânicos é usado para a melhoria das suas propriedades clarificantes, por aumento de sua área superficial e volume de poros, e por substituição de alguns cátions metálicos por  $H^+$ , na estrutura do argilomineral, aumentando a sua acidez (Araújo; 1996).

Normalmente as argilas são de difícil regeneração, sendo em geral queimadas ou descartadas em aterros sanitários (Benton, 1992). Audeh e Yan (1978) afirmam que as argilas podem ser novamente utilizadas no tratamento de frações de petróleo através da reativação ácida. Em geral, todos os adsorventes mencionados são de baixo custo e amplamente empregados para desidratação dos óleos isolantes, para remoção de compostos pré-oxidantes, oxigenados e nitrogenados básicos e, conseqüentemente, sua clarificação e recuperação.

### 2.3.2. Equilíbrio de adsorção

De acordo com Cavalcante Jr. (1998), como em qualquer outro equilíbrio de fases, a distribuição de um sorbato entre as fases fluida e adsorvida é governada pelos princípios termodinâmicos. Dados de equilíbrio são normalmente apresentados na forma de isotermas, que são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio da fase adsorvida com a concentração da fase fluida (ou pressão parcial) em uma temperatura fixa.

Um dos modelos mais utilizados para representar o equilíbrio de adsorção monocomponente é o modelo de Langmuir. Lima (1996) relata que o modelo de Langmuir, proposto em 1916, foi baseado na idealidade, conforme as seguintes suposições: as moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios de localização bem definida, cada sítio adsorve

apenas uma única molécula, todos os sítios são energeticamente equivalentes, não há interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

De acordo com o modelo de Langmuir, a relação entre a concentração da fase adsorvida e a concentração do adsorbato na fase fluida é dada pela equação:

$$\theta = \frac{q}{q_s} = \frac{b' C}{1 + b' C} \quad (10)$$

A baixas concentrações ( $C \rightarrow 0$ ) esta isoterma aproxima-se da lei de Henry, com  $K' = b' q_s$ .

Uma das técnicas mais comuns para a obtenção dos dados fundamentais da adsorção é a do método de imersão. Esta técnica consiste no contato de uma massa definida do adsorvente com uma solução de massa e composição conhecida de adsorbato, em um recipiente fechado, sob agitação e termostatizado (Everett, 1986). A queda da concentração do adsorbato, que se encontra diluído em um componente inerte, ao longo do tempo, indica a quantidade que está sendo adsorvida no sólido (Cavalcante Jr., 1998). Supondo que o inerte não é adsorvido, um balanço de massa simples entre as condições iniciais e finais nos dá o ponto de equilíbrio para um sistema, a uma determinada temperatura.

Uma das limitações deste método é a diminuição da precisão no resultado do equilíbrio à medida que se eleva a concentração. Outro fator importante é que a precisão do método está relacionado à precisão do método analítico escolhido para as medidas de concentração.

---

## **Capítulo 3**

### **Estado da Arte**

---

## 3. ESTADO DA ARTE

### 3.1 - Métodos de tratamentos de óleos usados

O estado e classificação de um óleo em serviço só pode ser avaliado após o conjunto de análises específicas a ser realizada. Esta classificação determina que destino dar ao óleo e por qual processo este passará, para que esteja em condições de reuso (Óleos Isolantes).

Brinkman, Cotton, Whisman, (1978) mostram que para o rerefino de óleos lubrificantes usados faz-se necessário um pré-tratamento para remoção do coque e fuligem por meio da extração com solventes. Foram estudados vários solventes, entre eles a acetona, o butanol, o álcool isoamílico, o hexano e o Triton X-100. Os melhores resultados de recuperação foram obtidos para o sistema propanol, butanol e metil-etil-cetona. Este pré-tratamento em conjunto com a desidratação, destilação e o processo de acabamento, produziu um óleo lubrificante de alta qualidade.

El-Din et al. (1986) estudaram o potencial de cinco agentes extratantes (heptano, acetato de etila, acetato de butila, metil-etil-cetona e metil-isobutil-cetona) na remoção de borra, aditivos e outros contaminantes de óleos lubrificantes usados. A eficiência da recuperação foi avaliada com base no número de acidez total, índice de viscosidade, número de basicidade, teor de cinzas, insolúveis em pentano, ponto de fluidez e estabilidade à oxidação. Os melhores resultados foram obtidos utilizando a metil-etil-cetona e o acetato de etila.

Mohamed, El-Enein, Ahmed, (1995) mostraram que uma mistura de benzonitrila e n-butanol na razão de 3:1 em peso é mais eficiente no processo de rerefino que a metil-etil-cetona.

Para o caso específico dos óleos de transformadores, Raab et al. (1969) relatam três diferentes destinos para os óleos usados: o recondicionamento, a recuperação e o descarte ou utilização para outros fins.

O recondicionamento do óleo consiste da retirada, por meio mecânico, da umidade e das partículas em suspensão. Os métodos mais usados são: a filtração, a centrifugação e a destilação a vácuo. Segundo Milasch (1984), somente óleos com baixos níveis de contaminação sofrem apenas um único tipo de tratamento, sendo o mais comum a filtração. Por outro lado, a medida que o teor de contaminantes aumenta,

outros tratamentos são associados à filtração. Ao óleo muito contaminado dá-se um tratamento de filtração e destilação à vácuo ou centrifugação e destilação a vácuo, ou, ainda, os três tratamentos.

A recuperação, por sua vez, tem a finalidade de retirar do óleo os produtos da oxidação, por meio de produtos químicos e de adsorventes. Os processos de remoção de impurezas de óleos, geralmente, envolvem o uso de um argilomineral conhecido por terra *fuller* (Grim, 1962), ou a combinação da terra *fuller* com certos tratamentos químicos. No final dos anos 60, a recuperação era feita por um dos dois métodos: a) percolação através de argila com granulometria grosseira (10-20 mesh), usando a força da gravidade ou pressão positiva de uma bomba para forçar a passagem do óleo pelo leito de argila; ou b) processo de contato a uma temperatura elevada com argila finamente dividida (menos de 200 mesh). Diferentes níveis de tratamento podem ser alcançados em cada um dos dois métodos (Raab, et al., 1969).

Por outro lado, Baranowsk (1983) descreve quatro processos distintos de tratamento dos óleos usados com terra *fuller*: processo por contato direto, processo com cartuchos recarregáveis, percolação por gravidade e percolação por pressão.

No processo por contato direto, terra *fuller* de fina granulometria é misturada com o óleo em um processo tipo batelada. Ao fim do período de contato, o óleo passa através de um filtro prensa para remover a argila. Este método é lento e requer uma grande quantidade de terra *fuller* para o tratamento do óleo, sendo mais adequado para pequenas quantidades de carga (Stephens e Spencer, 1956).

Baranowsk (1983) relata que a terra *fuller* pode ser empacotada em cartuchos tubulares recarregáveis, que são colocados em um filtro de pressão. O óleo flui de fora para dentro do tubo, que é dotado de um revestimento de malha fina para reter o material filtrante. Este processo é caro e recomendado apenas para emergências, onde uma pequena quantidade de óleo requeira a remoção de traços de impurezas. A quantidade limitada de terra *fuller* provoca uma não efetividade do tratamento para um óleo bastante degradado.

Nelson (1958) explica que a percolação por gravidade faz uso da gravidade ou da pressão hidrostática de uma coluna de óleo para forçar a passagem do óleo pela coluna de argila. O sistema é constituído de três tanques que ficam situados em níveis diferentes. No tanque superior fica o óleo deteriorado, no tanque do meio fica o adsorvente e no inferior fica o óleo regenerado. Como a qualidade do óleo que sai do segundo tanque é inicialmente bastante superior à do óleo da fase final do processo, no

terceiro tanque deve haver um sistema de agitação para conferir uniformidade ao produto.

Na percolação por pressão, o óleo passa através da argila sob pressão. O material adsorvente fica armazenado em cartuchos. O óleo que entra pela parte externa do cartucho é forçado a passar pela coluna de adsorvente antes de sair do sistema. Este tipo de equipamento apresenta a vantagem de ser compacto e pode ser transportado para o local de trabalho e operar ligado diretamente aos aparelhos onde se encontram os óleos a serem recuperados (Milasch, 1984).

Gureev et al. (1984) reportaram resultados de um processo para a regeneração de óleos industriais gastos, usando coagulação seguida de tratamento por adsorção. Neste estudo usou-se bentonita, que é um argilomineral composto basicamente de montmorilonita, um aluminossilicato de composição complexa. O rendimento do óleo gasto tratado sob estas condições, pelo processo de percolação, foi de 80 a 85%.

Granato (1990) afirma que os processos de percolação são os mais usados pelas indústrias de recuperação de óleos gastos. No Brasil, o serviço de reciclagem de óleos industriais, por encomenda, já é feito por empresas especializadas, como apresentado por Fairbanks (1994). Pode ainda ser feito em unidades móveis dotadas de filtros, trocadores de calor, colunas de adsorção e sistema para a readitivação do óleo tratado, conforme Siegel e Skidd (1995).

Sobre estes tratamentos Araújo (1996) comenta que a função desses tratamentos pode ser: secagem, remoção de contaminantes leves e partículas (até  $5\mu$ ), e remoção de produtos da degradação oxidativa do óleo usado. Unidades móveis de recuperação já vêm sendo introduzidas no Brasil para óleos minerais isolantes usados em transformadores.

Barreto Jr. et al., (1996) mostraram dados da eficiência do tratamento de óleos isolantes realizados no local e com o transformador energizado, beneficiando-se da temperatura mais elevada, o que proporciona maior rendimento do processo, redução de mão de obra e do tempo de operação.

Diante do exposto pode-se concluir que usualmente emprega-se uma etapa de adsorção com o objetivo de remover compostos da degradação de óleos usados.

### 3.2 – Aplicação de tensoativos e microemulsões nos processos de separação

Os tensoativos são substâncias indispensáveis na maior parte das formulações de certos produtos acabados, e têm um importante papel em processos industriais distintos. Sua importância é menos conhecida nos processos de separação (Canselier, Mans, Llorens, 1995). O quadro atual mostra que tem havido um crescente desenvolvimento de novos tensoativos para serem utilizados em processos de separação. Destacando-se entre as várias formas de aplicação a utilização na formação de microemulsões.

As aplicações tecnológicas das microemulsões podem ser agrupadas distintamente através da sua propriedade principal no processo, ou seja, solubilizar dois líquidos de polaridades distintas, pela sua capacidade de reduzir a tensão interfacial ou pela grande área interfacial gerada entre a fase contínua e a fase dispersa, acelerando reações químicas e a transferência de massa.

Neste contexto destacam aplicações como a recuperação avançada de petróleo, a solubilização de ceras, lubrificantes de motores, cosméticos e enzimas, a purificação, utilizando a superfície interfacial, para a extração de metais e de proteínas e a liberação controlada de medicamentos (Moulik e Paul, 1998).

O fundamento básico de extração e separação com o auxílio de microemulsão é a solubilização na interface e a transferência de massa. Estes processos ocorrem de maneira dinâmica através da interface óleo/água. Tradicionalmente, existe uma tendência de dividir os trabalhos nesta área em duas categorias: o transporte de massa envolvendo a extração por solubilização e o transporte de massa relacionado à ação da microemulsão como uma membrana líquida.

Moulik e Paul (1998) relatam que, apesar de já se ter estudado bastante o equilíbrio de extração e as possibilidades de separação, o mecanismo detalhado de solubilização em um sistema líquido-líquido ainda não foi totalmente equacionado. Sobre o ponto vista destes autores, os aminoácidos, por sua estrutura e propriedades, são solubilizantes promissores para investigar o mecanismo de partição dos diferentes substratos em um sistema Winsor II.

Os processos com membranas líquidas são empregados para extrair espécies químicas, orgânicas ou metálicas, da fase aquosa externa para uma fase aquosa interna, intercalada por uma fase imiscível (ex. água/óleo/água), formando uma membrana

líquida. Assim a membrana líquida, fase do meio, pode agir sozinha ou com um suporte poroso, que sustente-a. O transporte é efetivado via complexação ou captura com agentes adequados, deste modo o soluto é transferido de um lado chamado de “fase fonte” para outro chamado de “fase receptora”. Microemulsões tipo Winsor I e Winsor II podem ser consideradas como membranas líquidas dispersas que facilitam a transferência de solutos (compostos solúveis em óleo por Winsor I e compostos solúveis em água por Winsor II), através do aprisionamento em microgotas (Moulik e Paul, 1998).

A dinâmica de transferência de proteínas da fase aquosa externa para a fase aquosa interna de uma microemulsão não iônica de Tween 85 foi estudada por Vasudevan e Wiencek (1996). Neste estudo eles buscaram compreender o mecanismo de extração de várias proteínas, relacionando-a a fatores como o tamanho da cadeia proteica e a quantificação de carga iônica necessária para a extração.

Gupta e Singh (1993) mostraram que é possível produzir materiais porosos pela polimerização de estireno com uma microemulsão inversa de água em óleo. A natureza do polímero pode ser controlada pela cuidadosa seleção da composição da microemulsão antes da polimerização. Recentemente, Duan et al. (2006) utilizaram uma microemulsão água em óleo composta por água/span 80/triton X100/hexanol/octano para preparar zirconia pura, esférica e ultrafina, demonstrando a potencialidade das microemulsões inversas na área da nanotecnologia.

A extração de contaminantes orgânicos de aquíferos e solos utilizando tensoativos não-iônicos tem sido bastante estudada nos últimos anos. Akita, Takeuchi, (1995) utilizaram o PONPE10 para extrair piridina e fenol de soluções aquosas, obtendo como resultado uma maior seletividade do tensoativo para os compostos fenólicos. Dierkes, Haegel, Schwuger (1998) estudaram a extração de bifenil policlorados usando uma microemulsão produzida a partir de uma mistura de tensoativos aniônicos e iônicos. A sinergia obtida com os tensoativos permitiu a formação de uma microemulsão bicontínua com baixo conteúdo de tensoativo (~ 10% m/m) e alta eficiência na extração.

Tensoativos não-iônicos também tem sido utilizados para extrair contaminantes orgânicos de maior peso molecular. Carabias-Martínez et al. (2003) usaram triton X114 para extrair e prever o comportamento de extração do herbicida triazina, onde observaram que para uma maior eficiência na remediação, uma grande concentração de triton X114 deve ser utilizada. Zhao, Zhu, Gao (2005) utilizaram um sistema microemulsionado em Winsor I, a partir do óleo de mamona, para solubilizar e extrair

fenantrenos de solos em comparação com tensoativos convencionais, mostrando-se ser o tensoativo a base de óleo de mamona uma alternativa aos tensoativos comerciais. Xiarchos, Doulia (2006) estudaram a habilidade dos tensoativos não-iônicos de remover pesticidas do solo. Os autores verificaram que a série homóloga dos álcoois decil etoxilados (Neodol) é mais eficiente que a série dos octilfenóis etoxilados (Triton).

A extração de íons metálicos de soluções aquosas utilizando um sistema microemulsionado em Winsor II é bastante eficaz devido ao aumento da área interfacial, o que facilita o transporte dos íons da fase aquosa para a fase orgânica (Watarai, 1997).

Barros Neto (1996) estudou a extração de cobre por microemulsão utilizando tensoativos à base de óleo vegetal. O rendimento do processo proposto foi superior a 99% e após a reextração o metal foi concentrado em uma fase aquosa com concentração até 10 vezes superior a inicial.

Castro Dantas, Lucena Neto, Dantas Neto (2002) utilizaram os sistemas microemulsionados para extrair gálio do licor de Bayer. Um planejamento experimental foi utilizado para otimizar a composição da microemulsão e obter melhores percentuais de extração. Na reextração foi possível obter seletivamente o gálio e o alumínio em função do pH da solução.

Castro Dantas, Dantas Neto, Moura (2001) usaram diatomita impregnada com microemulsão para remoção de cromo de soluções aquosas. O sistema microemulsionado foi composto por querosene (fase oleosa), n-butanol (cotensoativo), água (fase aquosa) e óleo de coco saponificado (tensoativo). A diatomita impregnada com microemulsão mostrou-se um adsorvente seletivo e barato para a remoção de cromo.

Com base no exposto e considerando que as microemulsões apresentam um grande potencial na extração de metais, proteínas e compostos orgânicos, procurou-se neste trabalho estudar a viabilidade da sua utilização na remoção de compostos orgânicos de óleos de transformadores elétricos.

---

## **Capítulo 4**

### **Metodología Experimental**

---

## 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.1 - Introdução

Este trabalho teve por objetivo a recuperação de óleos naftênicos degradados usado em transformadores utilizando técnicas alternativas e, para tanto, se organiza em três grandes partes: a primeira trata da modificação da superfície dos adsorventes e de sua utilização na adsorção dos compostos oxidados do óleo, a segunda mostra o uso de tensoativos puros ou microemulsionados na recuperação do óleo e a terceira traz uma comparação entre estas duas metodologias e a técnica convencional de recuperação de óleos isolantes degradados (percolação em bauxita).

Em particular, este capítulo apresenta os tensoativos, os adsorventes e o óleo naftênico com suas principais características físicas. É também apresentados um descritivo dos processos de separação, com ênfase nos processos de adsorção e extração propostos neste trabalho e as técnicas analíticas empregadas no acompanhamento da recuperação do óleo.

### 4.2 – Materiais

#### 4.2.1 - Óleo

Neste trabalho foi utilizada uma amostra de óleo isolante real. A amostra de óleo foi gentilmente cedida pela CEMEC, Construções Eletromecânicas S.A., tendo sido retirada de um transformador trifásico de 75kV.

A literatura comenta que os óleos usados em condição de serem recuperados devem possuir índice de acidez total (IAT) na faixa de 0,15 a 0,30 mg KOH/g. Acima desta faixa o tratamento não é eficiente (Raab et al., 1969). O óleo da CEMEC apresentou um IAT = 0,19 mg KOH/g e se enquadra no nível de degradação que permite realizar os ensaios de extração e adsorção.

Os óleos empregados nestes experimentos foram caracterizados pelo Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes, da Universidade Federal do Ceará, através das análises a seguir:

- **Aparência** - método visual.
- **Cor ASTM** - método ASTM D1500.

- **Densidade a 20/4° C** - método ASTM D1298.
- **Distribuição de carbonos** - método ASTM D3238.
- **Enxofre total** - método ASTM D2622 (por fluorescência de raios x).
- **Índice de acidez total (IAT)** - método ASTM D3339.
- **Índice de refração** - método ASTM D1218.
- **Índice de viscosidade** - método ASTM D2270.
- **Peso molecular** - método ASTM D2502.
- **Ponto de fluidez** - método ASTM D97.
- **Ponto de fulgor** - método ASTM D92.
- **Tensão interfacial a 25°C** - método ASTM D971.
- **Viscosidade cinemática a 40° C** - método ASTM D445.
- **Viscosidade cinemática a 100° C** - método ASTM D445.

#### 4.2.2 - Adsorventes

Os adsorventes utilizados neste trabalho foram: a argila ativada, de nome comercial Filtrol 24<sup>TM</sup>, da Engelhard; bauxita (gentilmente cedidos pela PETROBRAS/CENPES); e a diatomita, originária de Ceará-Mirim, Rio Grande do Norte. Estes adsorventes foram utilizados *in natura* e na forma modificada após tratamento com as microemulsões em estudo.

- **Argilas ativadas:** são argilas ativadas quimicamente, que fornecem adsorventes com boas características, em termos de área superficial e de sítios ativos, quando tratadas com ácido clorídrico ou sulfúrico.
- **Bauxita:** mineral que consiste principalmente de óxido de alumínio hidratado. É comercializada com o nome de Porocel, apresentando boa eficiência e capacidade de regeneração.
- **Diatomita:** abundante no Brasil é constituída do esqueleto fóssil de plânctons unicelulares formando extensos depósitos de sílica hidratada ou de compostos de opala. Sua composição mineral é primariamente sílica, detritos e xisto (Akin et al., 2000).

### 4.2.3 – Tensoativos , cotensoativos e outros reagentes

Os tensoativos testados (Tabela 4.1) foram escolhidos a fim de representar as três classes de tensoativos, bem como um *blend* destes, procurando utilizar tensoativos de baixo custo e de fácil aquisição.

Tabela 4.1 – Relação de tensoativos empregados

<b>TENSOATIVOS (Designação Genérica)</b>	<b>CLASSIFICAÇÃO</b>	<b>FORNECEDOR</b>
CLORETO DE DODECILAMINA	CATIÔNICO	Sintetizado no Laboratório de Tecnologia de Tensoativos (LTT)
CLORETO DE ALQUIL-DIMETIL-BENZIL-AMÔNIO	CATIÔNICO	TEBRAS TENSOATIVOS DO BRASIL LTDA
DI-QUATERNÁRIO DE AMÔNIO	CATIÔNICO	TEBRAS TENSOATIVOS DO BRASIL LTDA
ÓLEO DE COCO SAPONIFICADO	MISTURA ANIÔNICA	Sintetizado no Laboratório de Tecnologia de Tensoativos (LTT)
TENSIOFIX B8426	MISTURA DE TENSOATIVOS NÃO-IÔNICO + ANIÔNICO	COGNIS
AMIDA 60	NÃO-IÔNICA	TEBRAS TENSOATIVOS DO BRASIL LTDA
TENSIOFIX CS	NÃO-IÔNICO	COGNIS
LAURIL ÉTER SULFATO DE SÓDIO	NÃO-IÔNICO	TEBRAS TENSOATIVOS DO BRASIL LTDA
NONILFENOL ETOXILADO	NÃO-IÔNICO	ACROS ORGANICS
TWEEN 20	NÃO-IÔNICO	ACROS ORGANICS
TWEEN 80	NÃO-IÔNICO	ACROS ORGANICS
TRITON X100	NÃO-IÔNICO	ACROS ORGANICS
TRITON X114	NÃO-IÔNICO	ACROS ORGANICS
TRITON N101	NÃO-IÔNICO	ACROS ORGANICS
TENSIOFIX PM	NÃO-IÔNICO	COGNIS

Como fases orgânicas foram utilizadas hexano, querosene e o óleo naftênico degradado. Decidiu-se por trabalhar com derivados de petróleo devido à afinidade destes com o óleo isolante e a fim de evitar problemas com contaminação. O querosene usado foi o produzido pela Petrobras, de composição: 70% (mínimo) de hidrocarbonetos parafínicos, 20% (máximo) de hidrocarbonetos aromáticos e 5% (máximo) de hidrocarbonetos olefínicos; densidade inferior a  $1\text{g/cm}^3$ ; viscosidade de 2,7 cSt a  $20^\circ\text{C}$  e faixa de destilação:  $150 - 300^\circ\text{C}$  a 760 mmHg.

Os álcoois butílico, isoamílico e n-octílico foram usados como cotensoativos, com o objetivo de proporcionar uma maior estabilidade das fases dos sistemas microemulsionados.

Para todos os sistemas a água foi utilizada como fase aquosa. Cloreto de sódio foi usado como agente desestabilizante de microemulsão.

Todos os reagentes químicos utilizados para a composição das microemulsões e para as análises de acidez foram fornecidos pela Synth, Vetec e Merck, todos com pureza acima de 99% e de grau analítico.

## 4.3 - Métodos

### 4.3.1 - Determinação da massa e do diâmetro médio particular

Os adsorventes foram classificados em faixas de diâmetro, segundo o método Tyler/Mesh de peneiras, e para a faixa granulométrica de 0,35-0,50mm foram determinados valores médios de diâmetro e massa de uma única partícula.

O valor do diâmetro foi obtido a partir do valor médio ponderal à massa das partículas, conforme a Equação (11):

$$\overline{D}_p = \sum_{i=1}^n \left( \frac{M_i}{M_T} \right) D_i \quad (11)$$

onde  $D_i$  e  $M_i$  são o diâmetro e a massa correspondente a uma subfaixa granulométrica  $i$  e  $M_T$  é a massa total de amostragem.

A massa de uma única partícula foi determinada por meio de balança analítica, conhecendo amostras aleatórias de número conhecido de partículas e pesando-as. Após a realização desta operação foi calculada a média aritmética dos valores de massa média

particulares obtidas para cada amostra. Este procedimento foi realizado para os adsorventes fíltrol e bauxita, para a faixa granulométrica de 0,35-0,50mm.

#### 4.3.2 - Determinação das propriedades físicas dos adsorventes

Os parâmetros físicos dos adsorventes, tais como: densidade real, densidade aparente e fração total de vazios da partícula, são parâmetros necessários na resolução das equações do transporte de massa envolvidos na difusão. Estas propriedades foram determinadas por meio de picnometria com água. Esta metodologia permite quantificar as moléculas de água que penetram nos vazios do adsorvente permitindo calcular o volume total de vazios, bem como a densidade real do sólido.

A técnica de determinação dos parâmetros físicos por picnometria consiste no seguinte procedimento (Azevedo, 1993):

- Preenche-se completamente com água um picnômetro devidamente calibrado e determina-se, por diferença de pesagem, a massa inicial de líquido acrescentado  $M_1^o$ ,
- Esvazia-se o picnômetro e introduz-se uma quantidade conhecida de adsorvente,  $M_s$ , livre de umidade. Em seguida, acrescenta-se água até preencher o picnômetro completamente. A água penetra lentamente nos poros do adsorvente, sendo observada uma variação no nível do menisco formado no capilar do picnômetro;
- Após cerca de 7 dias, quando o nível de líquido não mais variar, completa-se o picnômetro com mais água, determinando-se a massa final de líquido no picnômetro,  $M_1^f$ .

A massa final de líquido,  $M_1^f$ , subtraída da massa inicial,  $M_1^o$ , e dividida pela densidade da água (na temperatura em que foi realizado o experimento) fornece o volume efetivamente ocupado pelo sólido ( $V_s$ ), segundo a equação a seguir.

$$V_s = \frac{(M_1^o - M_1^f)}{\rho_{H_2O}} \quad (12)$$

É possível calcular a densidade real do sólido de posse da quantidade de massa seca de adsorvente empregada no experimento, conforme expressa a Equação (13).

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} \quad (13)$$

Havendo determinado os valores médios de massa ( $M_p$ ) e diâmetro particulares ( $D_p$ ), é possível calcular a densidade aparente do adsorvente ( $\rho_p$ ), de acordo com as Equações (14) e (15).

$$V_p = \frac{\pi D_p^3}{6} \quad (14)$$

$$\rho_p = \frac{M_p}{V_p} \quad (15)$$

Encontrados  $\rho_s$  e  $\rho_p$  é fácil calcular a fração total de vazios, definida como a razão entre o volume específico de vazios da partícula e o volume específico total. Também chamado de porosidade,  $\varepsilon_p$ , a fração de vazios relaciona-se com as densidades real e aparente através da Equação (16).

$$\varepsilon_p = \frac{(\rho_s - \rho_p)}{\rho_s} \quad (16)$$

O procedimento até aqui descrito foi seguido para os adsorventes em estudo: Filtrol-24<sup>TM</sup>, bauxita e diatomita.

### 4.3.3 - Determinação das regiões de microemulsão

O diagrama de fases é utilizado para determinar as regiões de microemulsão para um dado sistema, composto de um tensoativo (T), um cotensoativo (C), a uma razão C/T

constante, uma fase aquosa e uma fase oleosa, sendo representado por um diagrama pseudoternário.

O procedimento típico para a delimitação das regiões de microemulsão para os sistemas em estudo baseia-se na titulação da mistura cotensoativo/tensoativo-fase oleosa com a fase aquosa ou na titulação de um ponto de microemulsão com a fase aquosa ou com a fase oleosa. As regiões são caracterizadas por meio de variações no aspecto físico do sistema, de acordo com a classificação de Winsor. A delimitação das regiões no diagrama pseudoternário é feita por meio das frações mássicas de cada ponto (Figura 4.1). A construção do diagrama foi feita utilizando o programa computacional Excel, versão 2000.

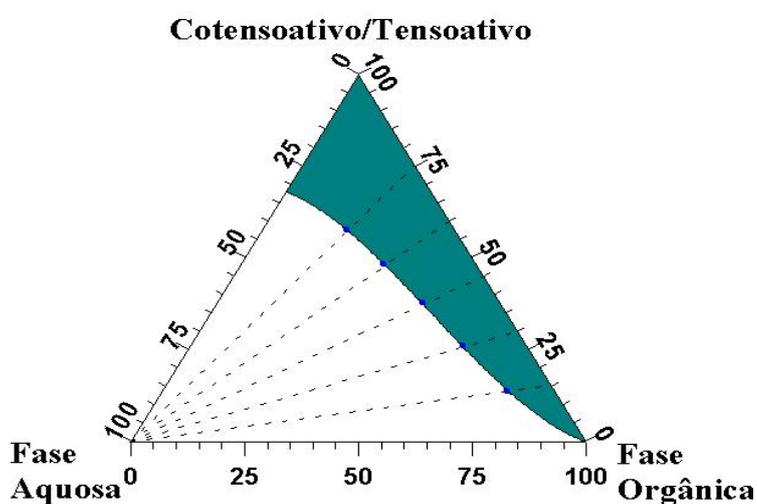


Figura 4.1 - Construção de diagramas de fases

#### 4.3.4 – Modificação da superfície do adsorvente: impregnação

Amostras de adsorventes tiveram sua superfície modificada por tensoativos e por microemulsões. A impregnação foi realizada com tensoativos comerciais dos tipos: não-iônicos, catiônicos e aniônicos.

Os adsorventes impregnados com tensoativos foram preparados usando 10g de adsorvente, 1mL de tensoativo e 40 mL de água destilada. A mistura foi agitada e aquecida a 100°C por 24 horas. A impregnação com microemulsão foi realizada misturando 10g de adsorvente e 20 mL de microemulsão. A mistura foi agitada e aquecida a 65°C por 48 horas.

Esta metodologia de impregnação foi desenvolvida no Laboratório de Tecnologia de Tensoativos e no Laboratório de Processos de Separação da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (Castro Dantas, Dantas Neto e Moura, 2001).

### **4.3.5 – Metodologias analíticas**

#### **4.3.5.1 - Índice de Acidez Total (IAT)**

O índice de acidez total é baseado na técnica de titulometria de neutralização, e consiste na determinação da massa de hidróxido de potássio, em miligramas, necessária para neutralizar os ácidos contidos em 1,0 grama de óleo (Rabelo Neto, 2004).

O método ASTM D-3339 foi utilizado para monitorar a recuperação dos óleos isolantes degradados, uma vez que a diminuição do IAT (quantidade de ácidos no óleo) corresponde a uma maior recuperação do óleo.

O método consiste em dissolver a amostra de óleo degradado em uma mistura de tolueno, álcool isopropílico e água. O sistema é titulado com uma solução alcoólica e padronizada de hidróxido de potássio (KOH) 0,01M, tendo seu ponto final indicado pela alteração na cor do indicador de p-naftolbenzeína (ASTM D-3339, 1998).

#### **4.3.5.2 - Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (ATR - FTIR)**

O método espectroscópico na região do infravermelho é utilizado, há vários anos, para detectar a presença de produtos de oxidação em óleos operacionais degradados, (Rai et al., 1975; Egorova et al., 1978; Coates, Setti, 1985). Em muitos casos, a banda de absorção da carbonila é selecionada, como medida padrão, para detectar a formação de produtos de oxidação. Este dado é essencial na formulação de óleos lubrificantes de longa duração e em investigações tribológicas, já que monitora a depleção de aditivos, a formação de produtos de degradação e a contaminação por combustíveis (Adhvaryu et al., 1998).

As amostras de óleo, borra e tensoativos foram analisadas diretamente em um espectrofotômetro BIO-RAD FX-3000 FTIR, equipado com detector DTGS. A faixa de varredura usada nas análises foi de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram analisadas em células de KRS-5 com caminho ótico de 2,0 mm.

Espectros diferenciais entre as amostras de trabalho (óleos usados, óleos recuperados e borra) contra as de referências (óleo isolante novo e tensoativo puro), foram levantados medindo-se a altura da banda a  $1720\text{ cm}^{-1}$ , a partir de uma linha base a  $1940\text{ cm}^{-1}$  como uma medida qualitativa da recuperação do óleo (Araújo, 1996).

## **4.4 - Processos de recuperação dos óleos isolantes degradados**

### **4.4.1 - Extração**

#### **4.4.1.1 – Ensaios preliminares de extração dos compostos polares oxigenados com tensoativo e sistemas microemulsionados.**

A fim de definir qual o melhor sistema de extração para o estudo de recuperação dos óleos isolantes degradados foram realizados estudos preliminares para seleção do tensoativo. Este estudo é necessário para determinar qual o melhor ponto de extração, baseado no diagrama de fase para cada óleo degradado.

Os estudos de extração com tensoativos e com microemulsão foram realizados pelo método a contato simples e à temperatura ambiente, sendo estudadas as influências dos parâmetros natureza do tensoativo e composição da microemulsão (% de água e razão C/T). Os sistemas em estudo foram agitados por cerca de 10 minutos, em seguida mantidos em repouso até completa separação das fases; fase superior, onde se encontra o óleo tratado e a fase inferior, onde se encontram os compostos oxidados (Figura 4.2). Após a separação das fases, coletou-se uma amostra da parte superior para análise.

As frações de óleo obtidas foram analisadas quanto ao IAT (Índice de Acidez Total) e a altura da banda a  $1720\text{ cm}^{-1}$ , obtida por meio de análise espectrofotométrica no infravermelho (FTIR).

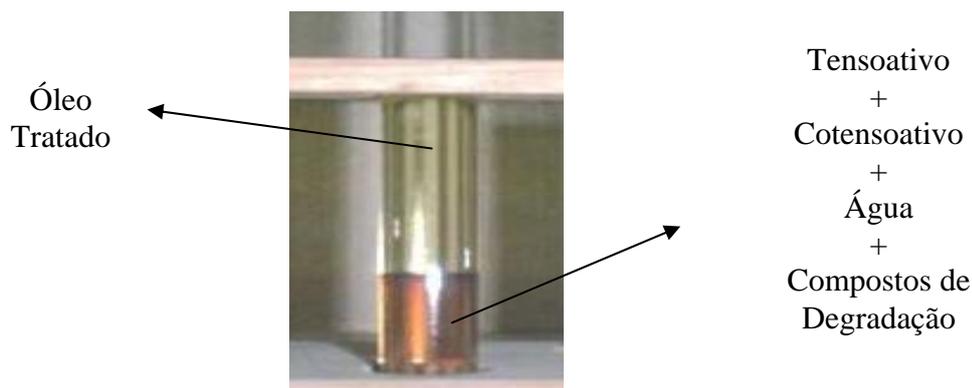


Figura 4.2 - Extração de compostos de degradação por microemulsão.

#### 4.4.1.2 – Estudos de recuperação de óleo isolante por extração com microemulsões

Uma vez determinada a composição ótima do sistema extratante (tensoativo puro ou microemulsão) e visando produzir uma melhor eficiência na extração dos compostos degradados do óleo naftênico, foram realizados ensaios de extração em bases quantitativas maiores (2 L) a fim de conseguir um volume final de óleo tratado (recuperado) que permitisse a caracterização físico-química mais completa (conforme item 4.2.1).

O processo de extração/recuperação foi conduzido em três etapas, conforme descrito a seguir:

1. Extração da fase orgânica (compostos oxidados) com a microemulsão
2. Emulsificação com água deionizada
3. Extração da fase polar com solução salina (resíduo)

O procedimento experimental descrito no processo de extração é apresentado na Figura 4.3.

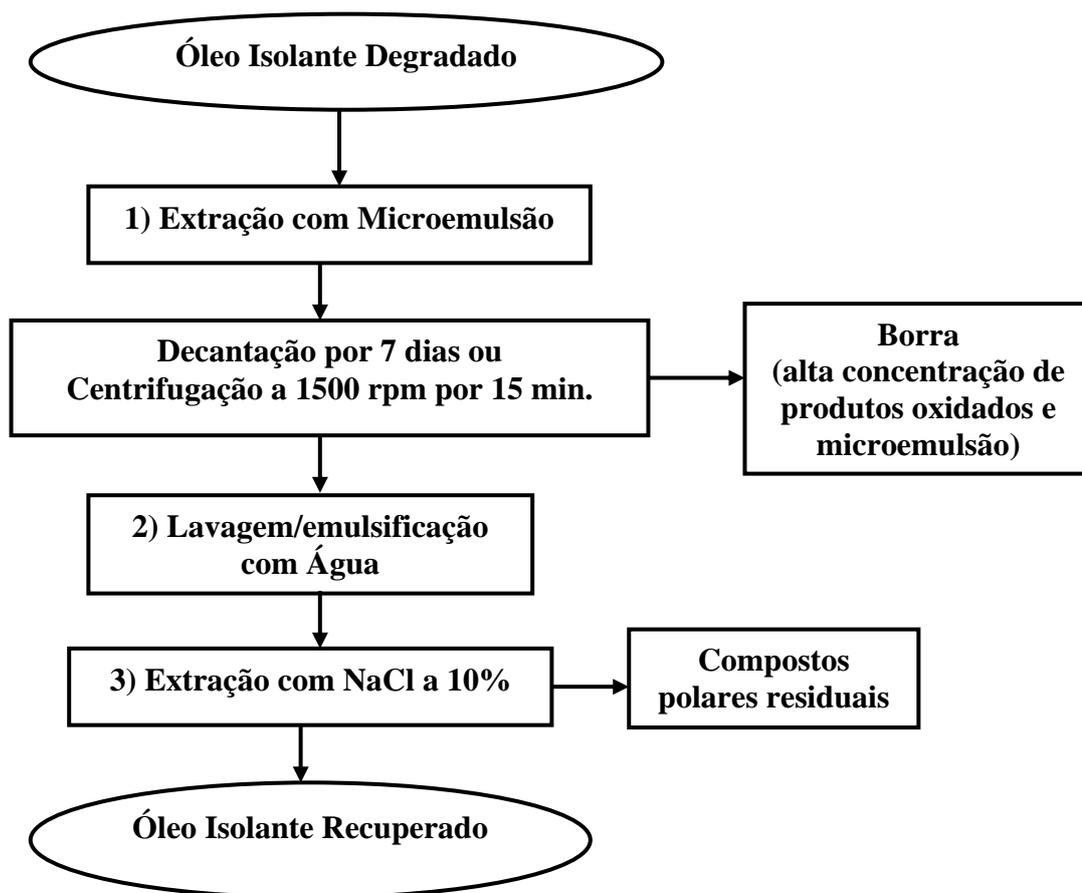


Figura 4.3. Fluxograma do processo de recuperação de óleos isolantes degradados utilizando extração com microemulsão.

No fluxograma da Figura 4.3, a primeira etapa corresponde à remoção dos compostos oriundos da oxidação do óleo isolante degradado. A borra formada (rica em produtos da oxidação) é convenientemente separada por decantação. A segunda e terceira etapa foram realizadas a fim de remover qualquer traço de tensoativo remanescente do processo de extração com microemulsão. O procedimento utilizado envolve o contato simples entre as diferentes fases, conforme item 4.4.1.1. Nas etapas envolvendo lavagem do óleo com água deionizada e com extração de NaCl a 10%, usa-se uma proporção de 500 gramas de óleo para 500 gramas de extratante (água ou solução de NaCl 10%) e uma fraca agitação. Em todas as etapas de separação foi usado o aparato mostrado na Figura 4.4. A separação de fases foi realizada de duas formas: por gravidade e por centrifugação. Na separação por gravidade o tempo médio de sedimentação foi de 7 dias, enquanto na separação por centrifugação a 1500 rpm a sedimentação se deu em 15 minutos.

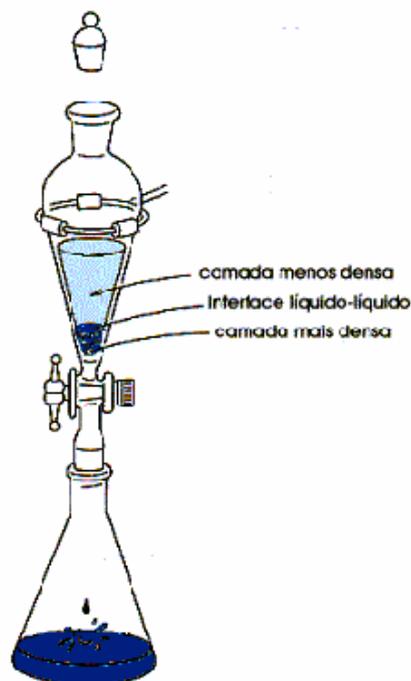


Figura 4.4 - Ilustração do esquema de extração líquido-líquido utilizado na recuperação da fase óleo tratada

## 4.4.2 - Adsorção

### 4.4.2.1 – Estudos de equilíbrio - para sistemas não impregnados

A obtenção dos dados de equilíbrio de adsorção baseou-se no método do banho finito (Everett, 1986). O procedimento, ilustrado na Figura 4.5, consiste, inicialmente, em colocar em contato, em erlenmeyers de 250 mL, o óleo isolante usado ( $\cong 100$  g) e várias quantidades de adsorvente, previamente tratado termicamente para remoção de umidade.

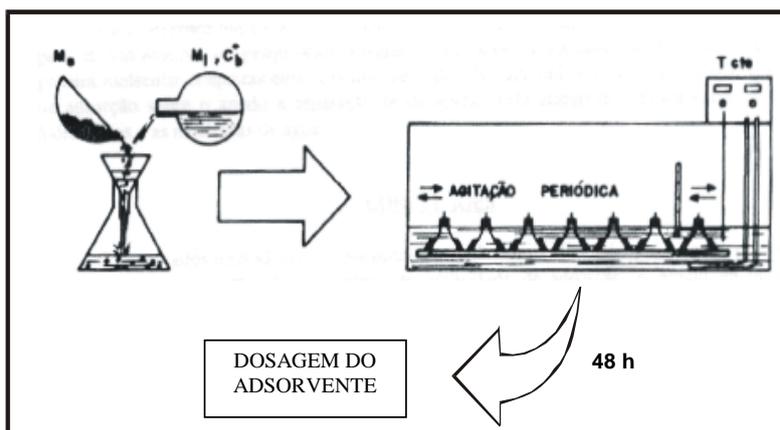


Figura 4.5 - Esquema simplificado dos ensaios de equilíbrio

#### 4.4.2.2 – Estudos de equilíbrio – para sistemas impregnados

Para os sistemas modificados por impregnação, 25g de óleo degradado foram postos em contato com 10g do adsorvente tratado com tensoativo ou com microemulsão. Todos os experimentos foram realizados a 50°C, por 48 horas, com agitação contínua até o equilíbrio.

Os frascos fechados foram então imersos em um banho aquecido e agitado, cuja temperatura estava ajustada à temperatura do ensaio. Para favorecer a difusão, os erlenmeyers foram agitados periodicamente. Após 48 h, com equilíbrio completamente atingido, o óleo foi separado do adsorvente por filtração, imediatamente após a retirada das amostras. As amostras foram então analisadas quanto ao índice de acidez total (IAT), método ASTM D 3339.

Um balanço de massa simples do sistema fornece a concentração de produtos degradados adsorvidos pelo sólido. Neste balanço, admitiu-se que a massa inicial é aproximadamente a mesma da final, quando alcançado o equilíbrio, como mostra a Equação (17).

$$C_o \cdot M_{oi} = C_f \cdot M_{of} + q \cdot M_{ads} \quad (17)$$

Com base na suposição anterior, tem-se:

$$q = \frac{M_{oi}(C_o - C_f)}{M_{ads}} \quad (18)$$

A concentração na fase sólida, dada pela Equação (18), é expressa em unidade de meq.g/g de adsorvente. Esta equação é aplicada para converter os valores de acidez, obtidos na análise do índice de acidez total, em valores de concentração na fase sólida, aplicados ao modelo de Langmuir.

---

## **Capítulo 5**

### **Resultados e Discussão**

---

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1. - Introdução**

No presente capítulo relata-se os resultados obtidos nos diferentes estudos realizados para a recuperação de óleos degradados utilizando os processos de extração por tensoativos, microemulsão e adsorção. A primeira parte deste relato trata do uso de tensoativos puros ou microemulsionados na recuperação do óleo por extração. A segunda mostra a composição de sistemas microemulsionados com potencialidades para a remoção dos compostos de oxidação de óleos isolantes. Na terceira parte apresenta-se a modificação da superfície dos adsorventes com microemulsão e sua utilização na adsorção dos compostos oxidados do óleo, comparado à técnica convencional estudada anteriormente (Silva, 2000).

### **5.2. - Características do óleo isolante degradado e dos adsorventes utilizados**

A caracterização da fase fluida, óleo usado recebido da CEMEC, foi realizada conforme as normas ASTM citadas no item 4.2. Os resultados destas análises encontram-se na Tabela 5.1. Por outro lado, a caracterização dos adsorventes foi realizada com base em análise granulométrica e picnometria. Os resultados obtidos encontram-se listados na Tabela 5.2.

Analisando a Tabela 5.1 observa-se que o óleo apresentado é impróprio para uso, uma vez que não se enquadra na especificação quanto ao fator de perdas dielétricas, índice de acidez, tensão interfacial e teor de água. A não conformidade das propriedades do óleo com as especificações, principalmente, em relação ao índice de acidez (IAT), desabilita a utilização do óleo naftênico degradado (fornecido pela CEMEC). Partindo do princípio que o aumento do índice de acidez decorre do aumento da concentração dos constituintes degradados do óleo, o mesmo foi tomado como parâmetro básico de análise dos resultados de regeneração do óleo.

Tabela 5.1 - Características do óleo isolante naftênico degradado

CARACTERÍSTICAS	RESULTADOS	ESPECIFICAÇÕES	UNIDADES
		ÓLEO ISOLANTE NAFTÊNICO	
Aparência	Límpida	Límpida	
Cor ASTM	3,0	1,0 (máx)	
Densidade a 20/4°C	0,8789	0,861 a 0,900	g/cm <sup>3</sup>
Distribuição de carbonos		Sem especificação	%
Aromático	10,7		
Naftênico	39,9		
Parafínico	49,4		
Enxofre total	0,11	Sem especificação	%
Fator de perdas dielétricas a 100°C	8,70	0,50 (máx)	%
Índice de acidez total (IAT)	0,19	0,03 (máx)	mg KOH/g
Índice de refração a 20°C	1,4845	Sem especificação	
Índice de viscosidade	51	Sem especificação	
Peso Molecular	272	Sem especificação	
Ponto de anilina	76,0	84 (máx)	°C
Ponto de fluidez	-33	-39 (máx)	°C
Ponto de fulgor	170	140 (mín)	°C
Rigidez dielétrica eletrodo de disco	36,2	30 (mín)	kV
Tensão interfacial a 25°C	18,20	40 (mín)	mN/m
Teor de água	110	35 (máx)	mg/kg
Teor de Azobenzeno	37,48	s/especificação	ppm
Viscosidade			
a 40°C	9,801	11,0 (máx)	mm <sup>2</sup> /s
a 100°C	2,392	3,0 (máx)	mm <sup>2</sup> /s

Tabela 5.2 - Propriedades físicas dos adsorventes

Características	Resultados Experimentais		
	Filtrol 24 <sup>TM</sup>	Bauxita	Diatomita
Massa média particular (mg)	0,0630	0,0968	0,0658
Diâmetro médio particular (cm)	0,0432	0,0425	0,0425
Densidade real (g/cm <sup>3</sup> )	1,658	4,132	1,806
Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	1,142	2,407	1,637
Porosidade	0,311	0,417	0,0936
Volume dos macro e mesoporos (cm <sup>3</sup> /g)	0,273 até 79 Å	0,208 até 30 Å	0,020 até 58 Å
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	392,2	193,4	4,05

Analisando a Tabela 5.2 nota-se que as propriedades físicas da diatomita são muito inferiores às do Filtrol e às da bauxita. Isto pode estar relacionado à composição dos adsorventes. O Filtrol e a bauxita, por serem aluminossilicatos, possuem uma boa proporção de grupos silanóis na superfície, enquanto a diatomita, por ser um silicato amorfo, apresenta uma baixa área superficial. Com base no exposto, espera-se que o Filtrol e a bauxita apresentem capacidades adsorptivas superiores à da diatomita.

### 5.3 – Tratamento do óleo por extração líquido-líquido

Foram realizados experimentos de extração dos compostos degradados do óleo naftênicos com tensoativos, com o objetivo de selecionar o melhor para o uso em sistemas microemulsionados

#### 5.3.1 – Avaliação da extração com tensoativos

Inicialmente foram testados os tensoativos comerciais como extratantes, conforme técnica apresentada no item 4.4.2.1, a fim de avaliar a interação entre os mesmos e os constituintes contaminantes do óleo. Os resultados obtidos nos experimentos de escolha do melhor tensoativo extratante estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Variação do IAT do óleo degradado após tratamento de extração com tensoativos puros a 25°C

TENSOATIVO	TIPO DE TENSOATIVO	IAT (mg KOH/g)
Óleo de Coco Saponificado (OCS)	Aniônico	0,17
Amida 60	Não Iônico	0,29
Lauril Éter Sulfato de Sódio	Não Iônico	0,39
Tween 80	Não Iônico	0,15
Tween 20	Não Iônico	0,25
Lauril Éter Sulfato de Sódio	Não Iônico	0,21
<b>Triton N-101</b>	<b>Não Iônico</b>	<b>0,02</b>
<b>Triton X-100</b>	<b>Não Iônico</b>	<b>0,01</b>
<b>Triton X-114</b>	<b>Não Iônico</b>	<b>0,00</b>
Tensiofix CS	Não Iônico + Aniônico	1,61
Tensiofix PM	Não Iônico + Aniônico	2,34
Tensiofix 8426	Não Iônico	Não analisado

Óleo isolante usado: IAT = 0,19 mg KOH/g

O tensoativo Tensiofix 8426 foi testado, porém foi completamente solúvel no óleo, nas condições do experimento, impossibilitando assim a separação de fases e conseqüente extração dos compostos degradados para a determinação do índice de acidez total (IAT).

Os dados da Tabela 5.3 mostram que os tensoativos não iônicos tipo polietoxilados produzem resultados mais expressivos de remoção por extração, levando a uma redução de até 100% nos valores de IAT. Mesmo os tritons (N-101 e X-100) que não atingiram 100% de remoção de ácidos, produziram valores de IAT ficaram na faixa especificada pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) que determina para um óleo isolante novo um IAT máximo de 0,03 Kg KOH/ g de óleo.

A eficiência de extração dos tritons utilizados é expressada em termos de sua propriedade de solubilizar moléculas orgânicas com baixa polaridade. Neste caso ocorre o fenômeno de penetração na micela, caracterizando a solubilização micelar (Moulik e Paul, 1998), onde a porção polar das moléculas presentes nos compostos oxidados, se posiciona junto à parte hidrossolúvel do tensoativo, enquanto que a parte hidrocarbônica fica voltada para a porção lipossolúvel do tensoativo, Figura 5.1.

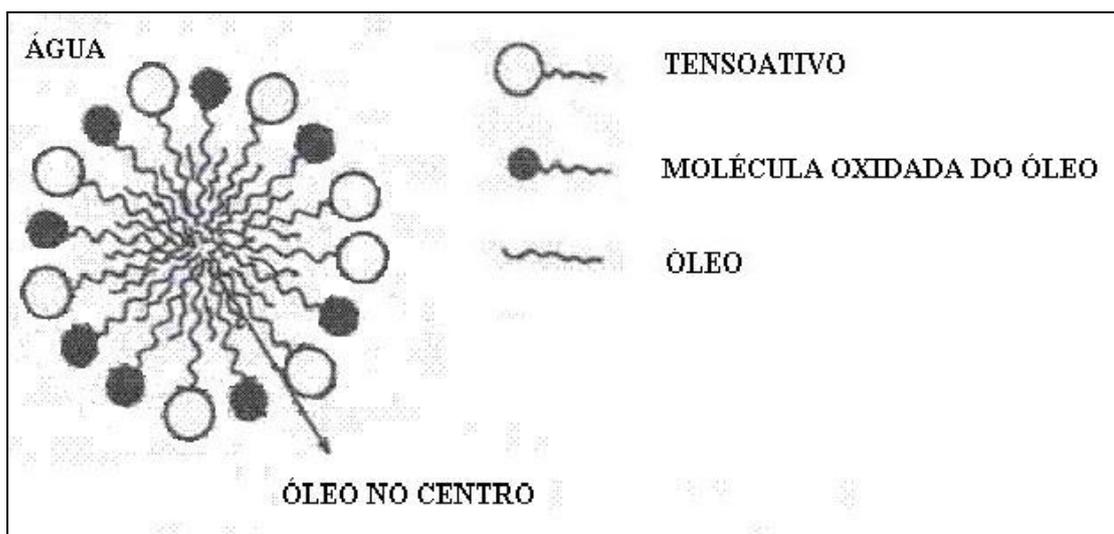


Figura 5.1 – Representação da solubilidade micelar do composto oxidado do óleo naftênico

Os tensoativos da família Triton possuem uma relação parte polar/parte apolar bem equilibrada e possível de ser controlada, o que não ocorre com os outros tensoativos. Isto é fator primordial na solubilização micelar.

Oportunamente, o tensoativo triton X 114 foi escolhido como espécie extratante mais adequada e foi empregado nos estudos posteriores de extração via microemulsões. Apesar do tensiofix 8426 não ter apresentado habilidade para extração, o mesmo, por sua elevada solubilidade no óleo foi utilizado no estudo de composições das microemulsões.

### 5.3.2 – Extração com o tensoativo triton X-114

Nos estudos realizados com os tensoativos puros na extração dos compostos de degradação do óleo naftênico (Tabela 5.3), verificou-se que o tensoativo triton X-114, nas condições do experimento, reduziu o IAT em 100%. Procurou-se então avaliar a partir deste ponto o parâmetro de extração dos compostos ácidos polares presentes no óleo naftênico degradado usando o tensoativo triton X-114 como extratante.

A estimativa da concentração de produtos de caráter ácido em relação à quantidade de tensoativo foi feita a partir do balanço de massa, considerando que a massa inicial é aproximadamente a mesma da final, no equilíbrio, conforme a Equação (19).

$$C_{IAT,TENSOATIVO} = \frac{(C_o - C_{IAT,ÓLEO})m_{ÓLEO}}{m_{TENSOATIVO}} \quad (19)$$

onde:  $C_{IAT, TENSOATIVO}$  é a concentração de compostos ácidos na fase tensoativo, em mgKOH/g;  $C_{IAT, ÓLEO}$  é a concentração de compostos ácidos residual no óleo tratado, em mgKOH/g;  $C_o$  é a concentração de compostos ácidos inicial do óleo a ser tratado, em mgKOH/g;  $m_{ÓLEO}$  é a massa de óleo e  $m_{TENSOATIVO}$  é a massa do tensoativo.

A Tabela 5.4 mostra os resultados obtidos e evidencia que a partir de uma taxa de solvente (taxa de tensoativo) consegue-se remover a totalidade dos compostos degradados de caráter ácido.

Tabela 5.4. – Taxa de solvente (triton X-114) na remoção de compostos polares

S/F (g tensoativo/g óleo)	$C_{IAT, ÓLEO}$ (mgKOH/g)	$C_{IAT, TENSOATIVO}$ (mgKOH/g)
0,020	0,13	2,94
0,064	0,05	2,19
0,111	0,03	1,44
0,163	0,03	0,98
<b>0,205</b>	<b>0,02</b>	<b>0,83</b>
0,250	0,00	0,76
0,333	0,00	0,57
0,500	0,00	0,38

Óleo isolante usado: IAT = 0,19 mg KOH/g

S: Solvente

F: Óleo a ser tratado

Utilizando-se dados da Tabela 5.4, pode-se construir uma curva de equilíbrio que representa a distribuição do ácido entre as fases tensoativo e óleo, como mostra a Figura 5.2.

A análise da Figura 5.2 mostra que a fase tensoativo tem uma tendência de saturação próximo ao IAT da ordem de 3 mgKOH/g. O valor ótimo encontrado para a razão mássica tensoativo (solvente)/óleo foi de 20%. Qual pode ser considerado relativamente alto em função do custo de emprego desta substância.

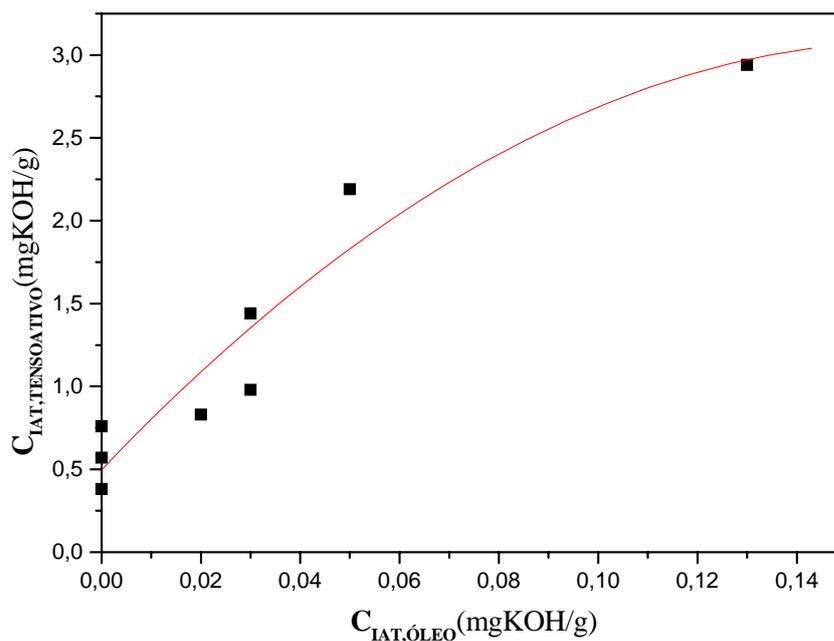


Figura 5.2 – Curva de equilíbrio da distribuição dos compostos ácidos entre as fases óleo naftênicos e tensoativo triton X-114 a 25°C

### 5.3.3 – Seleção dos constituintes dos sistemas microemulsionados

O estudo anterior mostrou que é possível utilizar o triton X-114 no tratamento do óleo naftênico degradado, porém a quantidade de tensoativo empregado é relativamente alta. Diante disto é que se buscou a aplicação de microemulsões no processo de tratamento de óleo, pois sua utilização poderá reduzir o teor de tensoativo usado no processo.

A aplicação dos sistemas microemulsionados deve ser realizada a partir das regiões de WI (equilíbrio microemulsão-óleo) e/ou WIV (microemulsão), pois nestas condições pode-se fazer o contato entre as fases e propiciar a separação da fase óleo purificada. Para isto se fez necessário o estudo dos diagrama de fases, onde se avaliou o efeito do tensoativo, cotensoativo, fase orgânica e razão cotensoativo/tensoativo na composição dos sistemas microemulsionados para o sistema estudado.

### 5.3.3.1 – Influência do tensoativo.

No presente estudo utilizou-se três tensoativos não iônicos com boas perspectivas de extração, mas com estruturas distintas: amida-60, tensiofix 8426 e triton X-114. A Figura 5.3 mostra as regiões de Winsor nos diagramas dos tensoativos empregados. Observando-se que a região de WIV aumenta da amida 60, para o triton X114 passando pelo tensiofix 8426. Esta tendência leva à utilização do tensiofix 8426, visto que a amida 60 é um tensoativo com propriedades solubilizantes mais voltadas para a fase orgânica (óleo), enquanto o triton X114, com seu grau de etoxilação relativamente alto ( $\pm 9$ ), possui propriedades de solubilização mais próximas da água.

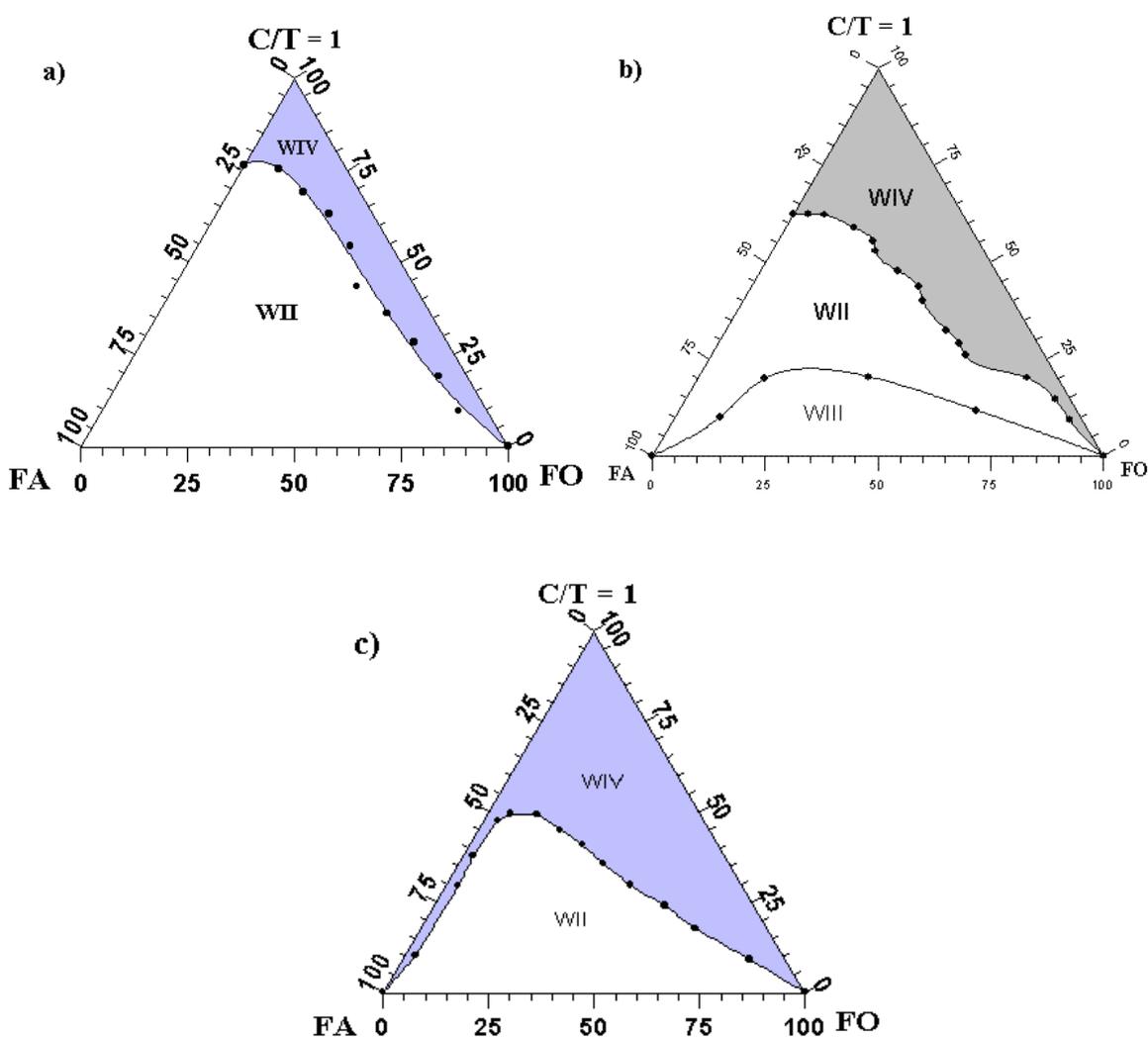


Figura 5.3 – Influência do tensoativo para os sistemas microemulsionados: n-butanol, querosene, água com os tensoativos: a) amida 60, b) triton X-114 e c) tensiofix 8426

### 5.3.3.2 – Influência do cotensoativo.

O cotensoativo é um componente da microemulsão responsável pela estabilização das repulsões entre as cabeças polares dos tensoativos nas micelas, e é extremamente importante que o mesmo permaneça em uma posição intermediária da molécula, igualmente distribuída entre as regiões hidrofílica e hidrofóbica. Este posicionamento depende da estrutura da molécula do álcool, de forma que, quanto maior a cadeia hidrocarbônica, mais o cotensoativo penetra na micela, dificultando assim a estabilidade do tensoativo na microemulsão óleo em água (WI). Este fenômeno é bem observado nas Figuras 5.4 a 5.6.

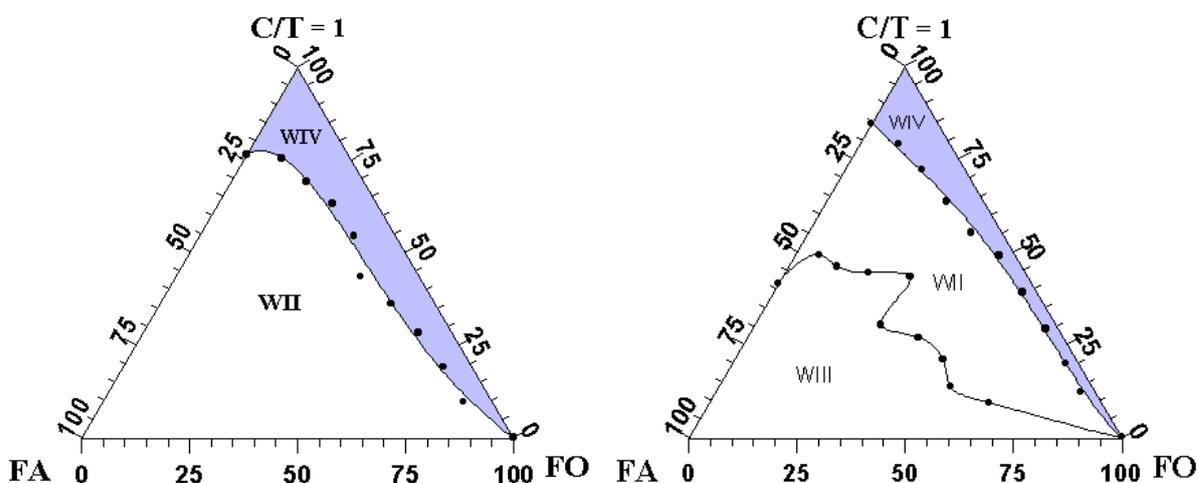


Figura 5.4 – Influência do cotensoativo na região de microemulsão para os sistemas: amida 60, querosene, água com os cotensoativos: n-butanol e álcool isoamílico

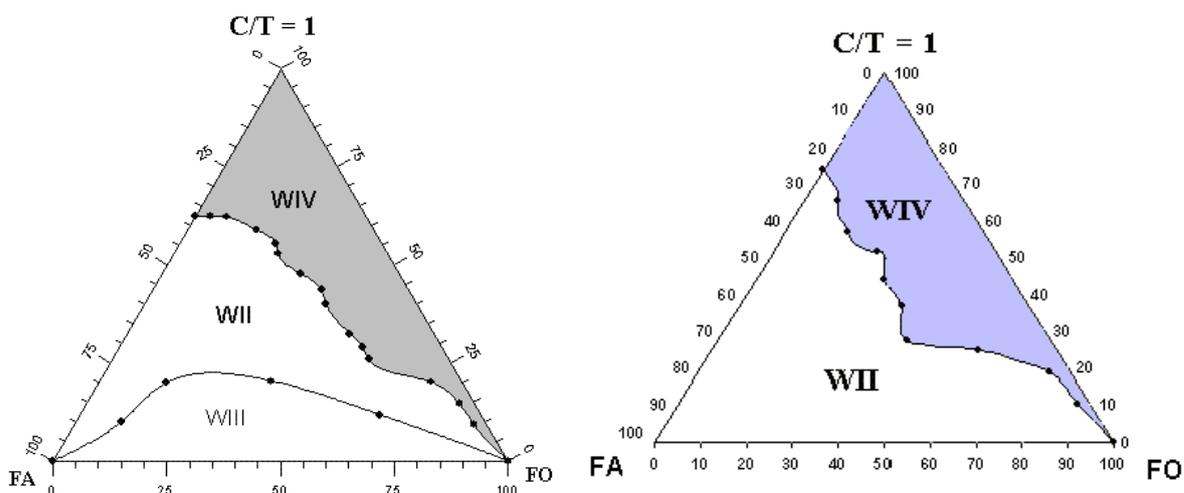


Figura 5.5 - Influência do cotensoativo na região de microemulsão para os sistemas: triton X114, querosene, água com os cotensoativos: n-butanol e álcool isoamílico

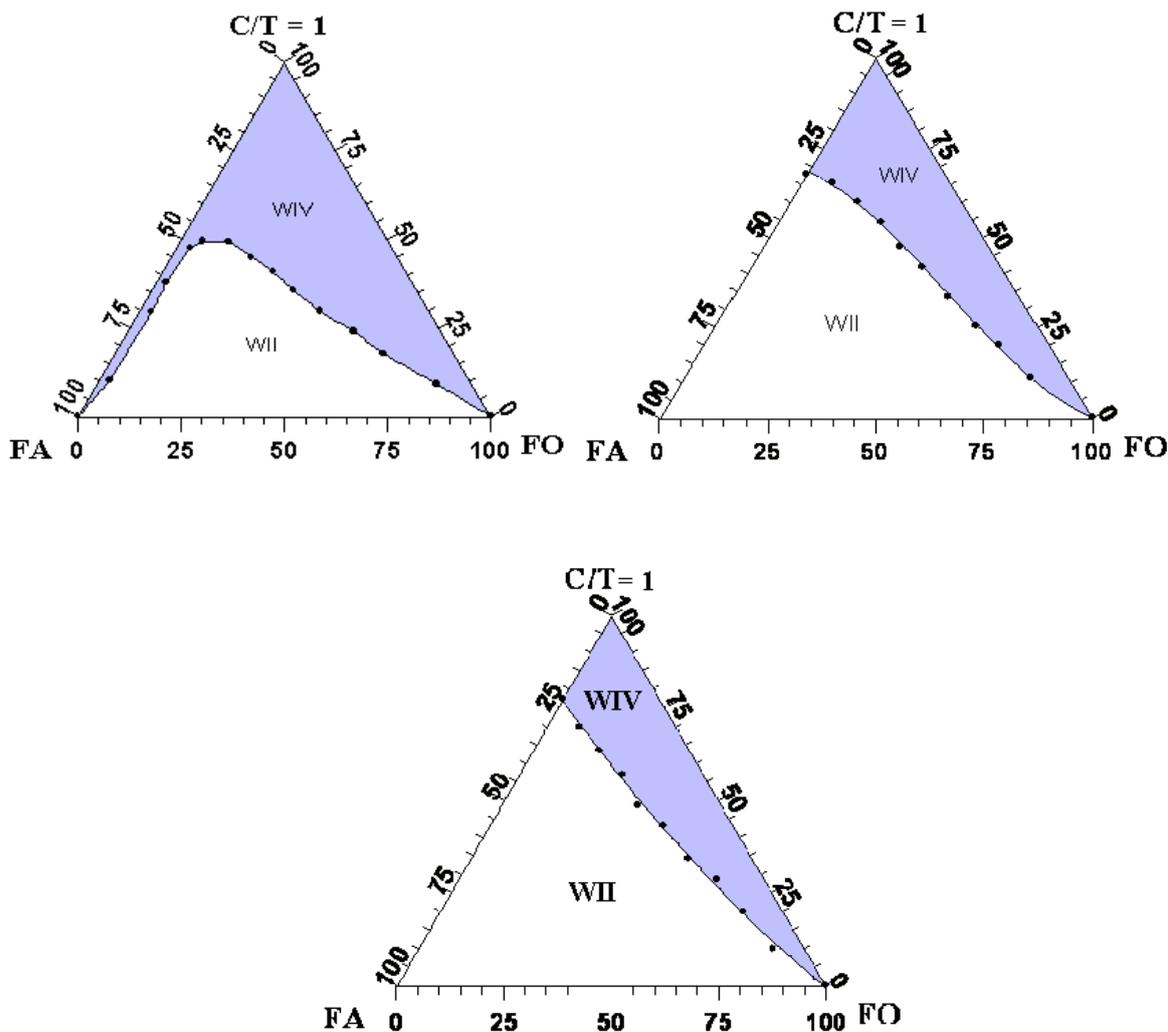


Figura 5.6 - Influência do cotensoativo na região de microemulsão para os sistemas: tensiofix 8426, querosene, água com os cotensoativos: n-butanol, álcool isoamílico e octanol

Analisando as Figura 5.4 a 5.6 observa-se que a região de microemulsão diminui com o aumento do comprimento da cadeia carbônica do álcool. Pode-se concluir que o n-butanol é o álcool mais favorável à formação de microemulsão.

### 5.3.3.3 – Influência da razão C/T

Um outro parâmetro muito importante na formação de uma microemulsão é a razão C/T, que reporta à proporcionalidade entre o tensoativo necessário para formar a microemulsão e o cotensoativo necessário para estabilizar as repulsões da parte hidrofílica do tensoativo. Considerando que a solubilidade do n-butanol na água é desprezível, e que o n-butanol se agrega preferencialmente na micela tensoativa, pode-se estimar que a razão C/T ideal deve ser aproximadamente 1. Isto pode ser observado na Figura 5.7, onde a razão C/T 4

diminui a região de microemulsão em relação à razão C/T 1, para as diferentes fases orgânicas testadas. Este fato está relacionado ao transporte de tensoativo para formar a microemulsão.

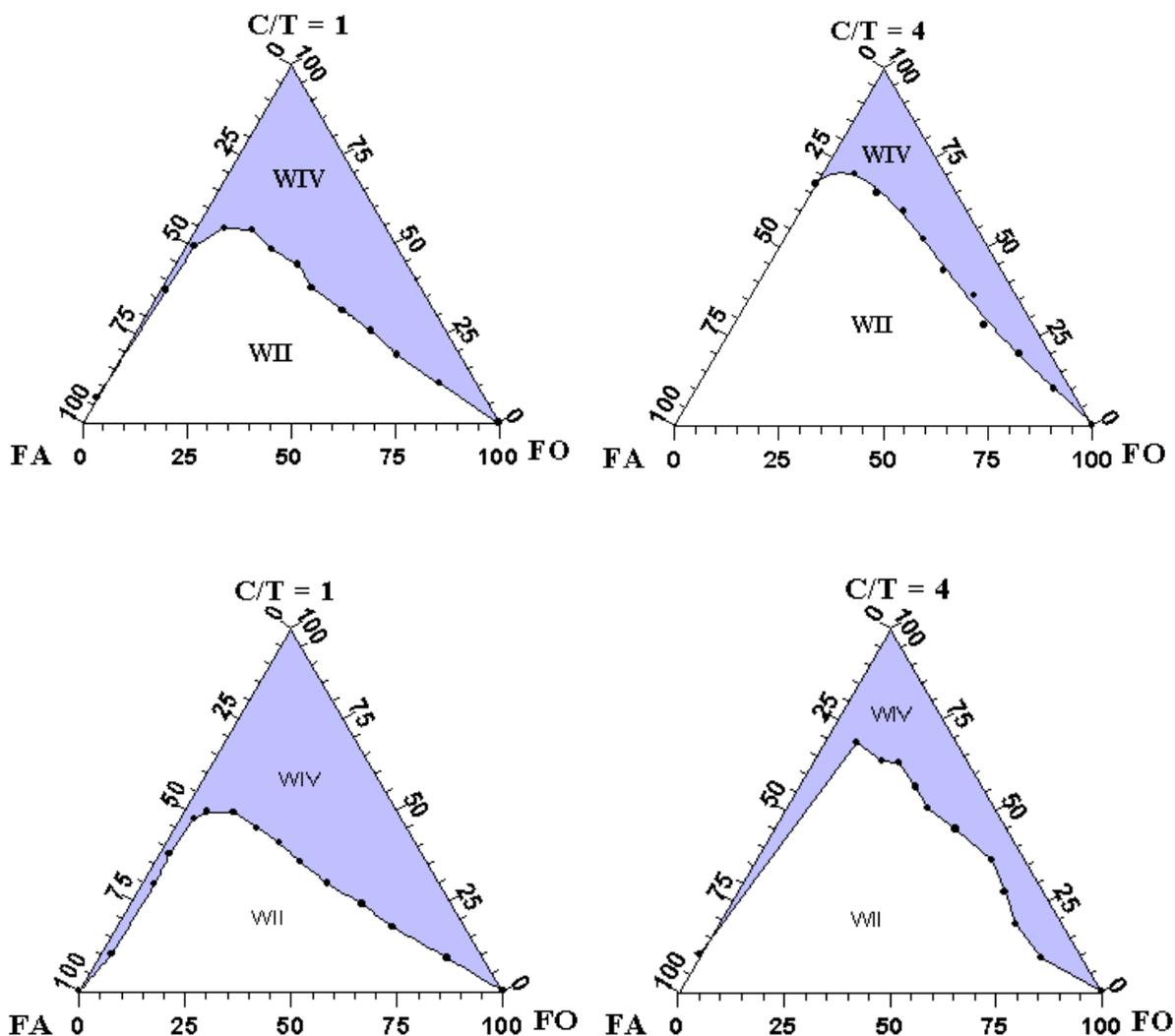


Figura 5.7 - Influência da razão C/T na região de microemulsão para os sistemas: tensiofix 8426, n-butanol, água com as fases orgânicas: hexano e querosene

#### 5.3.3.4 – Influência da fase orgânica

A natureza da fase orgânica pode interferir na formação da microemulsão, embora de uma forma menos significativa que o cotensoativo. As Figuras 5.8 e 5.9 mostram que não há diferença entre a região de microemulsão das fases orgânicas: hexano e querosene. Isto ocorre devido às interações da cauda do tensoativo com as moléculas de hexano e querosene serem praticamente iguais.

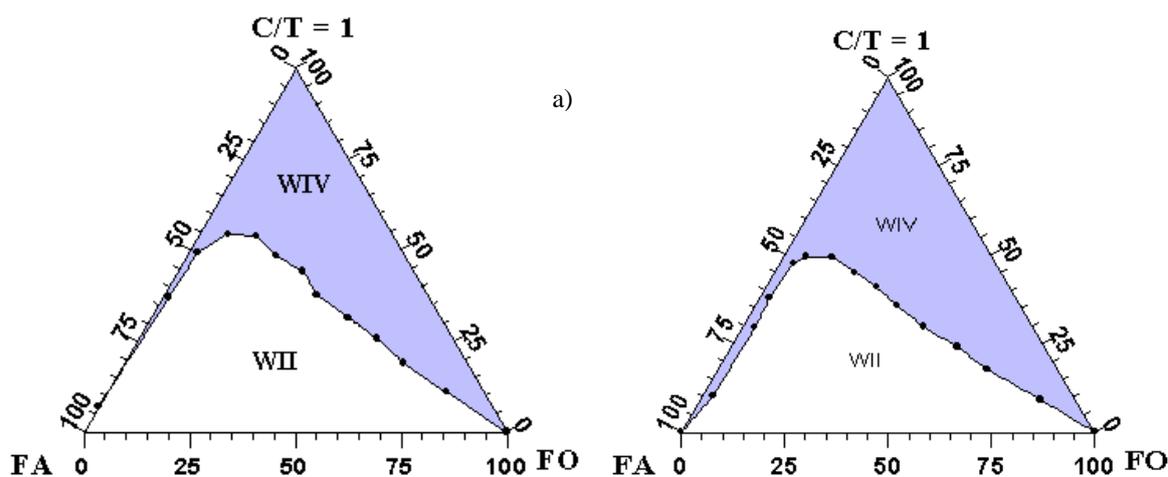


Figura 5.8 - Influência da fase orgânica na região de microemulsão para os sistemas: tensiofix 8426, n-butanol, água e com as fases orgânicas: hexano e querosene

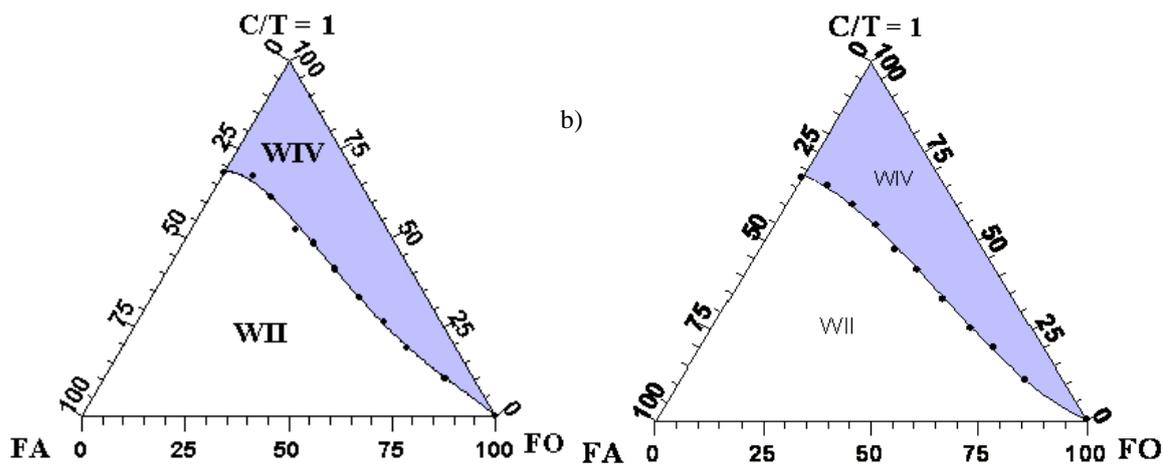


Figura 5.9 - Influência da fase orgânica na região de microemulsão para os sistemas: tensiofix 8426, álcool isoamílico, água e com as fases orgânicas: hexano e querosene

### 5.3.4 – Extração com microemulsão

Os estudos da extração por microemulsão utilizaram o triton X114 e o tensiofix 8426 como tensoativos e teve por objetivo determinar as melhores condições de extração para a utilização da microemulsão nos processos de extração por contato simples e de adsorção.

### 5.3.4.1 – Extração com tensoativo triton X114 microemulsionado

A partir da definição das regiões de Winsor para o triton X-114 foram estudados pontos nos diagramas de fase utilizando o querosene e óleo naftênico degradado, como fases orgânicas, e butanol e álcool isoamílico, como cotensoativos, (Figura 5.10), a fim de testar a eficiência das regiões em Winsor IV e Winsor I na extração dos compostos degradados do óleo isolante naftênico. Não foi estudado o ponto em WIV de composição: 12,5% triton X 114, 12,5% butanol, 2% água e 73% óleo naftênico degradado, devido à pequena área desta região. A Tabela 5.5 mostra os pontos escolhidos e os resultados obtidos a partir deste estudo.

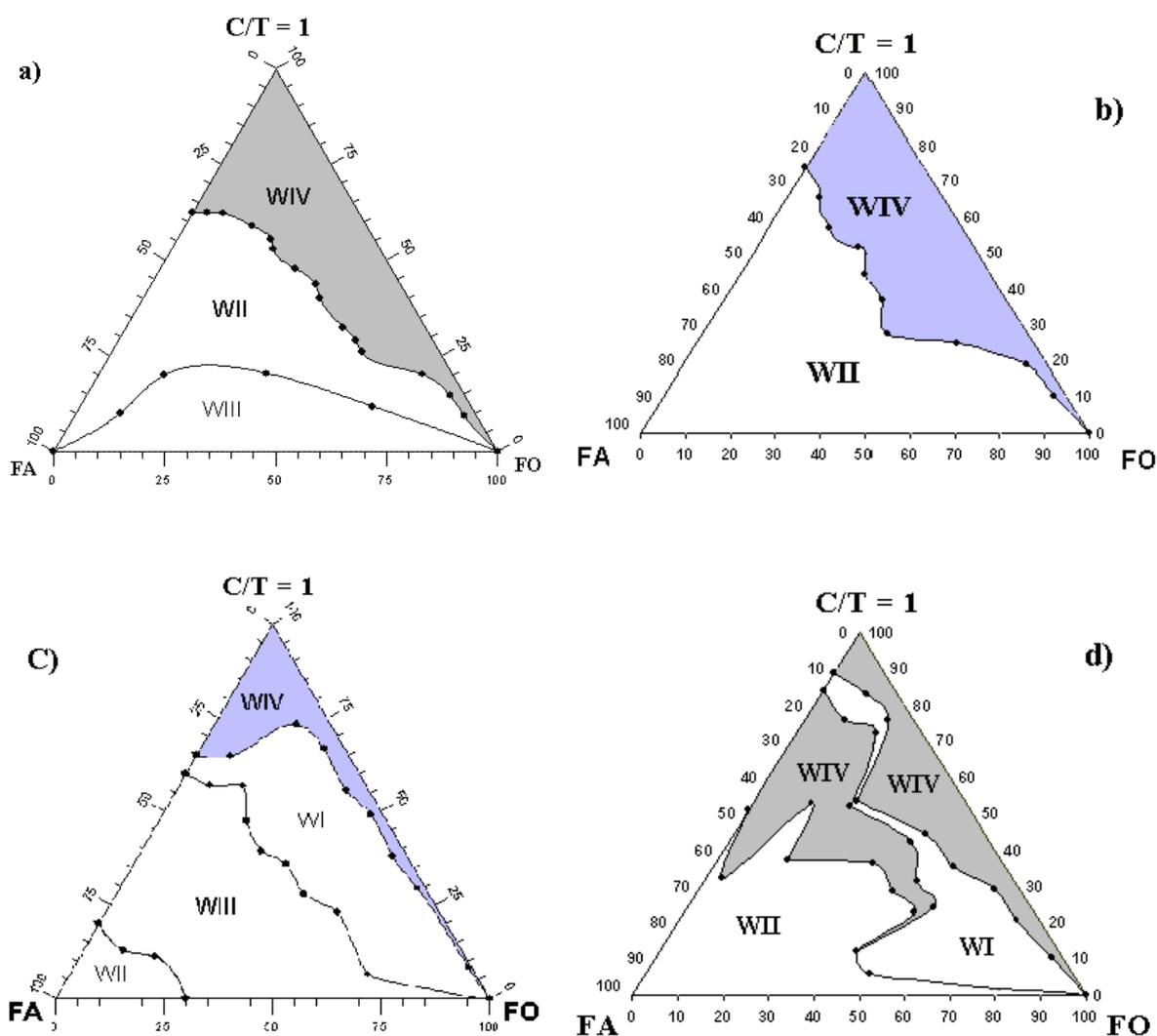


Figura 5.10 – Diagrama de fases dos sistemas: a) triton X114, n-butanol, querosene e água; b) triton X114, álcool isoamílico, querosene e água; c) triton X114, n-butanol, óleo naftênico degradado e água; d) triton X114, álcool isoamílico, óleo naftênico degradado e água.

Tabela 5.5 – Resultados da eficiência de remoção de compostos oxigenados em termos da redução de IAT para a extração com microemulsão do óleo naftênico degradado

SISTEMAS MICROEMULSIONADOS	REGIÃO	IAT (mgKOH/g)	REDUÇÃO DE IAT(%)
12,5% triton X 114, 12,5% isoamílico, 2% água e 73% querosene	WIV	0,06	68
12,5% triton X 114, 12,5% butanol, 2% água e 73% querosene	WIV	0,05	68
10% triton X 114, 10% isoamílico, 0,5% água e 79,5% óleo naftênico degradado	WIV	0,05	68
<b>10% triton X 114, 10% butanol, 0,5% água e 79,5% óleo naftênico degradado</b>	<b>WI</b>	<b>0,01</b>	<b>95</b>
12,5% triton X 114, 12,5% álcool isoamílico, 2% água e 73% óleo naftênico degradado	WIV	0,15	21

Óleo isolante usado: IAT = 0,19 mg KOH/g

A análise dos dados da Tabela 5.5 mostra que o sistema 20% triton X114/butanol, 0,5% de água e 79,5% de óleo naftênico degradado (WI) foi o que melhor removeu os compostos oxidados, uma vez que reduziu o índice de acidez em 95%. Este ponto comparado ao apresentado na Tabela 5.4 (S/F = 0,250) que corresponde a 0,20 g de tensoativo com uma eficiência similar. Isto mostra que o sistema microemulsionado apresenta melhores resultados que o tensoativo puro. Este foi, portanto, o sistema escolhido para um estudo aprofundado utilizando a região de Winsor I.

Quanto ao cotensoativo usado o sistema utilizando butanol foi o que apresentou o resultado mais favorável à extração de compostos degradados do óleo naftênico. Logo, resolveu-se estudar o efeito da composição tensoativo/cotensoativo neste sistema, buscando reduzir a quantidade de tensoativo utilizado na remoção dos compostos polares, para a região de domínio do experimento (Winsor I). Os pontos foram escolhidos na região rica em óleo, possibilitando a avaliação da capacidade de redução do índice de acidez total (IAT) do óleo naftênico degradado. A composição dos pontos de extração, com o seu respectivo valor de IAT, encontra-se na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Influência da composição C/T = 1 na região de Winsor I na remoção de compostos polares do óleo naftênicos

Composição da microemulsão			IAT (mg KOH/g)
C/T (%)	Água (%)	Óleo (%)	
3	2	95	0,10
8	2	90	0,08
15	2	83	0,05
20	2	78	0,04
<b>25</b>	<b>2</b>	<b>73</b>	<b>0,01</b>
30	2	68	0,01
40	2	58	0,01

Óleo isolante usado: IAT = 0,19 mg KOH/g

Analisando a Tabela 5.6, pode-se observar que a partir de uma composição de 25% de C/T (razão = 1), 2% de água e 73% de óleo, o IAT é reduzido a 0,01 mg KOH/g, com uma quantidade de tensoativo inferior à extração com tensoativo puro. Este sistema, embora não remova a totalidade dos compostos polares, como ocorreu com o tensoativo puro, se encontra dentro dos limites especificados para um óleo de transformador novo (IAT máximo = 0,03 mg KOH/g) e mostra a possibilidade de utilização de sistemas microemulsionados na remoção de compostos polares de óleos de transformador degradados.

Embora os resultados com 25% de matéria-ativa cotensoativo/tensoativo (C/T), tenham sido satisfatórios, seria desejável diminuir a quantidade desta mistura. Para tanto, estudou-se a influência da fase aquosa na remoção dos compostos polares. A Tabela 5.7 mostra os resultados para uma quantidade fixa de tensoativo (7,5%) e composição variável de água e óleo.

A Tabela 5.7 mostra que a acidez é inicialmente baixa para pequenas concentrações de água (IAT=0,01 mgKOH/g), aumenta até um valor de 10% de água e volta a diminuir até 25% de água. Este fenômeno pode ser explicado a partir do fato que o ponto de turbidez do triton X114 é em torno de 22°C à baixa concentração de tensoativo, e por volta de 35°C para altas concentrações. Também quanto mais alta a temperatura do sistema em relação ao ponto de turbidez, mais concentrada é a fase rica em tensoativo e, conseqüentemente, em soluto. Observa-se que o aumento da concentração de água provoca a diluição do sistema, diminuindo a temperatura de turbidez e afastando o sistema do seu respectivo ponto de

turbidez. Pode-se esperar que teores maiores, até certo limite, tendem a obter valores de acidez menor para maiores teores de água.

Tabela 5.7: Influência da composição de água na região de Winsor I na remoção de compostos polares do óleo naftênico

Composição da microemulsão			IAT (mg KOH/g)
C/T (%)	Água (%)	Óleo (%)	
<b>15</b>	<b>0,5</b>	<b>84,5</b>	<b>0,01</b>
15	2	83	0,05
15	10	75	0,07
15	15	70	0,06
15	20	65	0,03
15	25	60	0,03

Óleo isolante usado: IAT = 0,19 mg KOH/g

Conclui-se, dos estudos realizados com a extração com tensoativos microemulsionados, que o melhor sistema é composto por: 7,5% de triton X 114, 7,5% butanol, 0,5% água e 84,5% de óleo naftênico degradado. Este ponto comparado ao melhor resultado apresentado na Tabela 5.6 apresenta uma redução de 40% de matéria ativa (tensoativo) com eficiência similar.

#### 5.3.4.2 – Extração com tensoativo tensiofix 8426 microemulsionado

Considerando a delimitação das regiões de microemulsão do estudo anterior (item 5.3.3), foram escolhidos pontos nos diagramas pseudoternários com querosene e C/T=1 (Figura 5.6), de concentração de matéria ativa idêntica ao estudo com triton X-114 (7,5%), para a realização da extração dos compostos oxidados do óleo isolante naftênico.

Os valores de IAT das amostras, medidos antes e após a extração, bem como os percentuais de redução de IAT são mostrados na Tabela 5.8. O sistema contendo butanol foi o que melhor removeu os compostos oxidados do óleo isolante naftênico, com uma redução do índice de acidez correspondendo a 42%. A Figura 5.11 ilustra o resultado do processo de extração com as microemulsões composta por tensiofix 8426, querosene, água e os álcoois n-butanol, isoamílico e n-octanol como cotensoativo. O processo de extração obedeceu à relação: uma parte de microemulsão para duas partes de óleo degradado.

Tabela 5.8 - Comparação entre o óleo naftênico degradado e os óleos tratados

COMPOSIÇÃO	COR ASTM	IAT (mgKOH/g)	REDUÇÃO (%)
Óleo Usado	3,0	0,19	
7,5% tensiofix 8426, 7,5% <b>isoamílico</b> , 5% de água e 80% de querosene	2,5	0,15	21
7,5% tensiofix 8426, 7,5% <b>octanol</b> , 5% de água e 80% de querosene.	L 2,5	0,14	26
7,5% tensiofix 8426, 7,5% <b>butanol</b> , 5% de água e 80% de querosene	<b>L 2,5</b>	<b>0,11</b>	<b>42</b>



Figura 5.11 - Comparação entre o óleo usado (a), o óleo tratado por extração com microemulsão (c) representa o equilíbrio em WI na extração por microemulsão (b)

As amostras coletadas também foram avaliadas quanto à cor ASTM e quanto à altura da banda de  $1600$  a  $1720\text{ cm}^{-1}$ , obtida por meio de análise espectrofotométrica de infravermelho.

Comparando-se os espectros obtidos (Figuras 5.12 a 5.15) pode-se comprovar que, para o óleo tratado com os sistemas contendo os cotensoativos: álcool isoamílico, octanol e butanol não observou-se redução completa dos compostos oxidados. Neste contexto o melhor valor de redução foi obtido com o sistema que usa o butanol como cotensoativo, onde a banda característica do grupo carbonila praticamente não foi identificada (Figura 5.15).

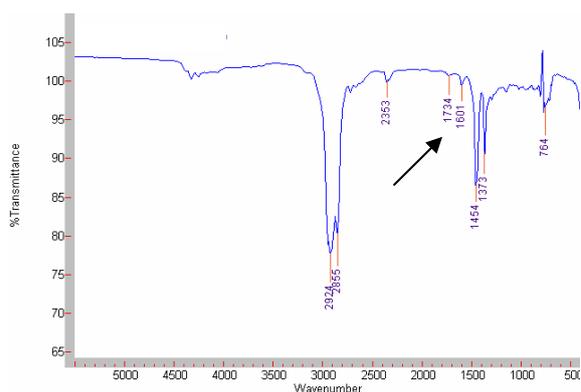


Figura 5.12 - Espectro na região do infravermelho do óleo oxidado naftênico

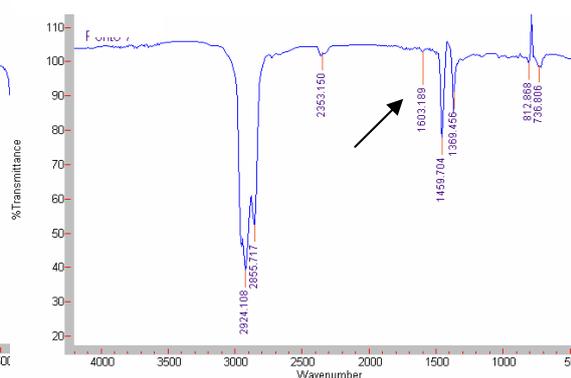


Figura 5.13 - Espectro na região do infravermelho do óleo recuperado com octanol.

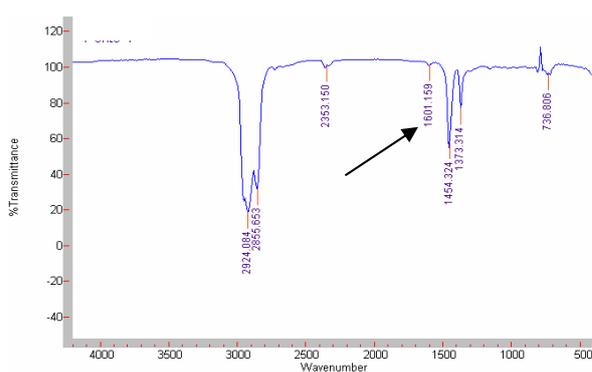


Figura 5.14 - Espectro na região do infravermelho do óleo recuperado com isoamílico.

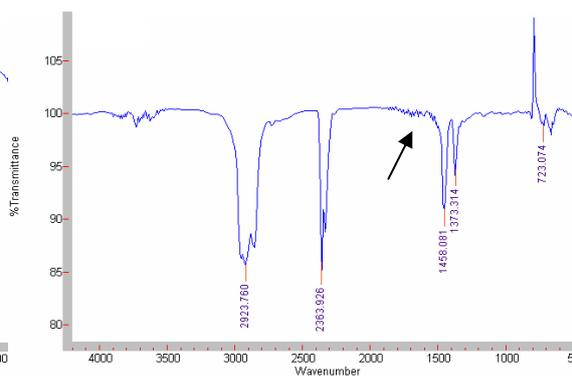


Figura 5.15 - Espectro na região do infravermelho do óleo recuperado com butanol.

O sistema utilizando o butanol como cotensoativo foi o que apresentou o resultado mais favorável, levando-nos a estudar o efeito da composição da mistura tensoativo/cotensoativo ( $C/T = 1$ ) presente na microemulsão para este sistema. Para tanto, dois novos pontos foram escolhidos, com as seguintes composições: 5% tensiofix 8426, 5% butanol, 5% de água e 85% de querosene; e 10% tensiofix 8426, 10% butanol, 5% de água e 75% de querosene. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Influência da composição da mistura tensiofix 8426 e butanol na extração de compostos oxidados do óleo naftênico

COMPOSIÇÃO DOS ENSAIOS	COR ASTM	IAT (mgKOH/g)	REDUÇÃO (%)
Óleo Usado	3,3	0,19	
5% tensiofix 8426, 5% butanol, 5% de água e 85% de querosene	2,3	0,12	37
7,5% tensiofix 8426, 7,5% butanol, 5% de água e 80% de querosene	<b>2,3</b>	<b>0,11</b>	<b>42</b>
10% tensiofix 8426, 10% butanol, 5% de água e 75% de querosene.	2,2	0,13	32

Analisando estes dados pode-se concluir que a composição: 7,5% tensiofix 8426, 7,5% butanol, 5% de água e 80% de querosene continua sendo a mais adequada para os estudos de extração com o tensiofix 8426. Este resultado também foi observado nas análises espectrofotométricas na região do infravermelho, Figuras 5.16 a 5.19.

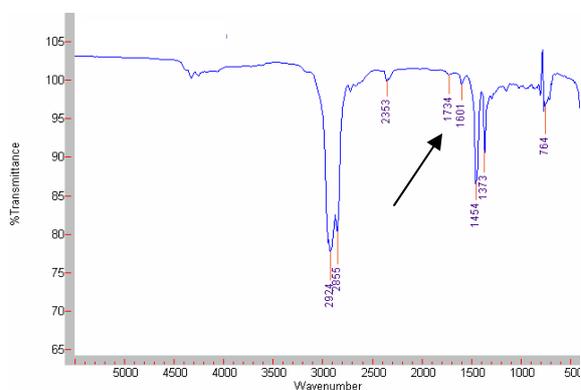


Figura 5.16 - Espectro na região do infravermelho do óleo naftênico oxidado

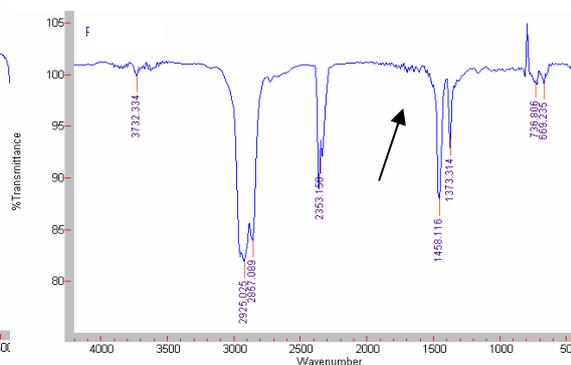


Figura 5.17 - Espectro na região do infravermelho do óleo recuperado com 5% de tensiofix 8426.

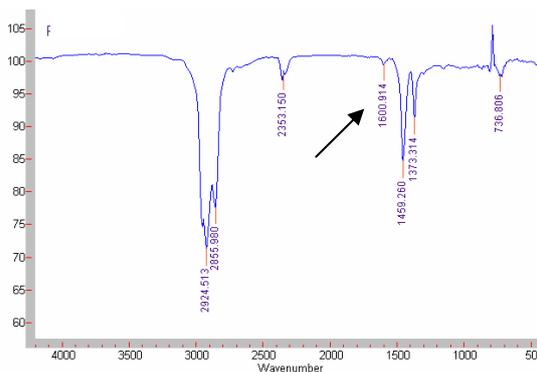
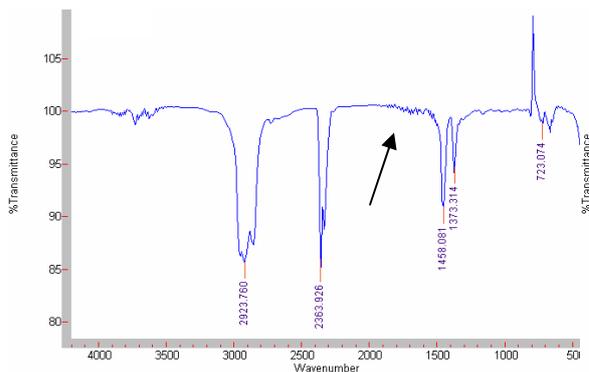


Figura 5.18 - Espectro na região do infravermelho do óleo recuperado com 7,5% de tensiofix 8426.

Figura 5.19 - Espectro na região do infravermelho do óleo recuperado com 10% de tensiofix 8426.

Analisando as Figuras 5.16 a 5.19 nota-se uma grande semelhança entre os pontos de composição: 5% tensiofix 8426, 5% butanol, 5% de água e 85% de querosene; 7,5% tensiofix 8426, 7,5% butanol, 5% de água e 80% de querosene e 10% tensiofix 8426, 10% butanol, 5% de água e 75% de querosene, onde a banda característica do grupo carbonila é de difícil identificação.

Na extração com sistema microemulsionado com tensiofix 8426 há formação de uma borra, cujo espectro pode ser observado na Figura 5.20, que se presume ser constituída pelos compostos degradados do óleo isolante que foram removidos. Para comprovar esta suposição, a borra foi separada e analisada frente a microemulsão por espectrometria na região do infravermelho.

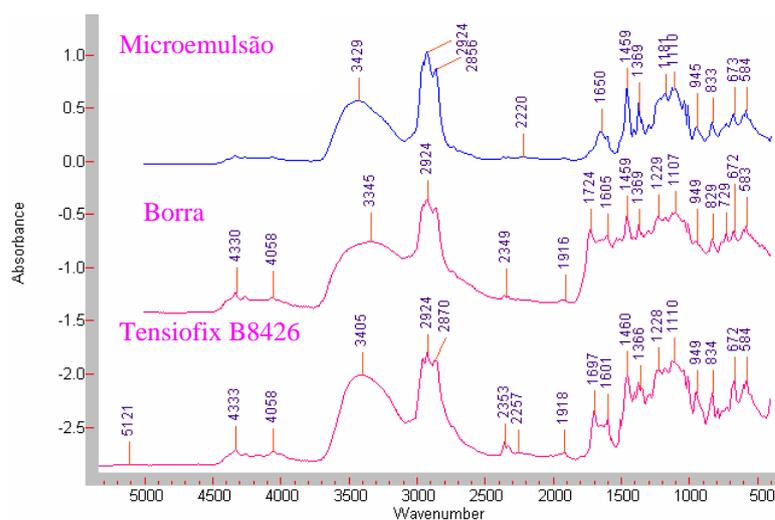


Figura 5.20 – Espectros na região do infravermelho para o tensiofix 8426, a borra e a microemulsão

A Figura 5.20 evidencia que os espectros da borra, da microemulsão e do tensoativo apresentam os mesmos picos, indicando que a borra é constituída principalmente pelo tensoativo tensiofix 8426 microemulsionado.

Quantitativamente a eficiência do tensiofix 8426 na recuperação do óleo naftênico degradado por extração é muito inferior ao triton X114, o que desaconselha sua aplicação.

#### 5.4– Tratamento do óleo degradado por adsorção.

Em estudo prévio, Silva (2000) avaliou a remoção dos compostos de degradação do óleo naftênico utilizando a argila ativada Filtrol 24, por meio da adsorção. Naquele trabalho, foram obtidos dados fundamentais da adsorção e testada, com êxito, a eficiência do Filtrol 24 na recuperação do óleo naftênico degradado. Estes dados servirão de comparação com os resultados a serem obtidos com os adsorventes impregnados.

A fim de estabelecer uma relação entre o trabalho e o anterior (Silva, 2000) e o atual, novos estudos do equilíbrio de adsorção com bauxita foram realizados a 60, 80 e 100°C e com a diatomita a 60 e 100°C. Os resultados obtidos foram modelados segundo a isoterma de Langmuir com os parâmetros do modelo ajustados através do método de regressão não linear utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt. O conjunto de resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 5.21 e 5.22 e nas Tabelas 5.10 e 5.11.

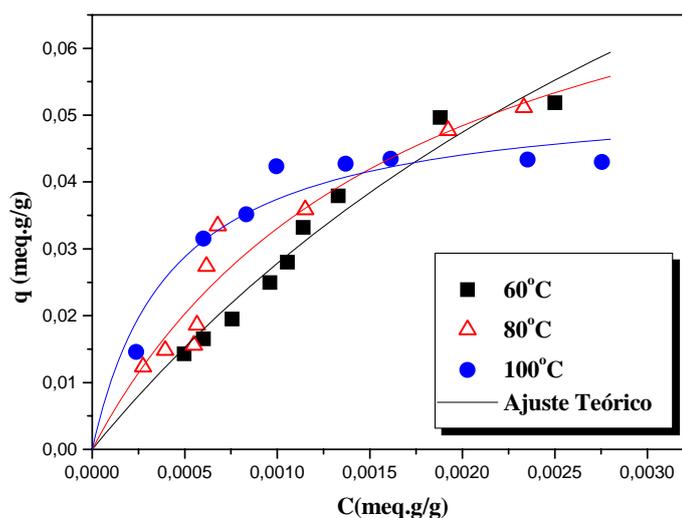


Figura 5.21 – Isotermas de Langmuir dos produtos de oxidação do óleo isolante naftênico usando bauxita como adsorvente

Analisando as isotermas de adsorção da bauxita (Figura 5.21) nota-se que o aumento da temperatura, a baixas concentrações, leva a um aumento na concentração na fase adsorvida. Por outro lado, na região de alta concentração (bauxita: 0,045 meq.g/g e diatomita: 0,0018 meq.g/g) a concentração na fase adsorvida diminui com a elevação da temperatura. Silva (2000) observou o mesmo comportamento ao trabalhar com Filtrol 24 em óleo naftênico degradado. Este fenômeno foi atribuído a alterações nas forças do sistema, em que, no início, as forças eletrostáticas apresentam uma maior contribuição, favorecendo um processo de troca iônica. À medida que a troca vai se estabelecendo, a contribuição das forças eletrostáticas decresce, aumentando a contribuição das forças de van der Waals, passando o sistema a apresentar um comportamento típico dos processos de adsorção.

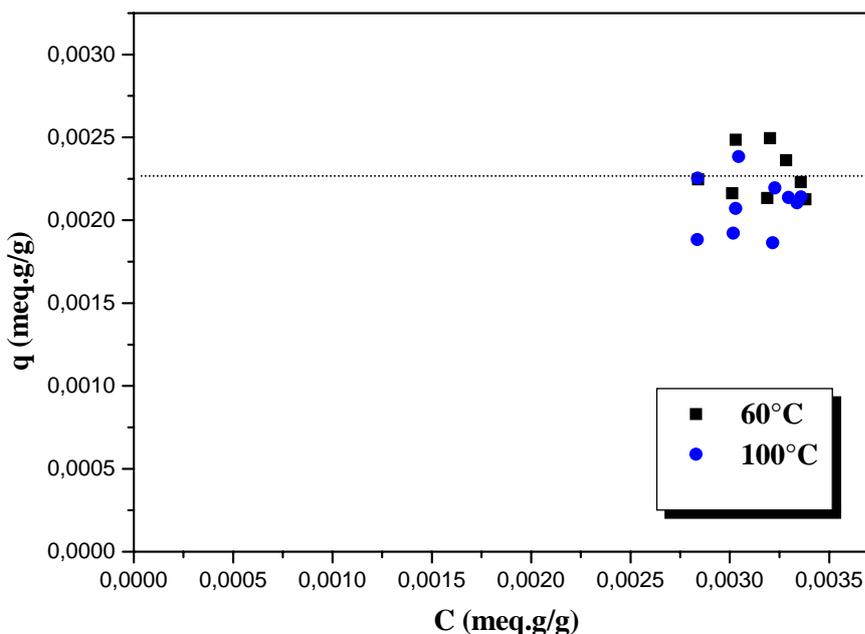


Figura 5.22 – Isotermas de Langmuir dos produtos de oxidação do óleo isolante naftênico usando diatomita como adsorvente

Para a diatomita (Figura 5.22), não é possível utilizar nenhum modelo de ajuste de dados, uma vez que não há pontos experimentais a baixas concentrações. Utilizando a Figura 5.22 podemos estimar  $q_s = 0,0024$  meq.g/g para a utilização da diatomita na remoção dos compostos de degradação do óleo naftênico.

Tabela 5.10. Parâmetros do modelo de Langmuir para o sistema “Produtos de oxidação do óleo naftênico degradado em bauxita”

<b>Langmuir</b>				
T (°C)	q <sub>s</sub> (meq.g/g)	b (g/meq.g)	K=b.q <sub>s</sub>	R <sup>2</sup>
60	0,1606	210	33,73	0,960
80	0,0902	579	52,23	0,980
100	0,0535	2329	124,60	0,996

Analisando a Tabela 5.10 quanto aos valores obtidos de “R<sup>2</sup>”, verifica-se que o modelo de Langmuir se ajustou aos pontos experimentais. A ausência de pontos experimentais na região de baixa concentração, região de Henry, prejudicou a obtenção das constantes do modelo de Langmuir.

A Tabela 5.11 mostra os resultados dos parâmetros de Langmuir para a adsorção dos compostos degradados do óleo isolante naftênico em bauxita e diatomita comparado aos dados obtidos por Silva (2000) utilizando o Filtrol 24.

Tabela 5.11. Parâmetros do modelo de Langmuir para o sistema “Produtos de oxidação do óleo naftênico degradado em bauxita, diatomita e argila ativada Filtrol 24”

<b>Bauxita</b>				<b>Diatomita</b>	<b>Filtrol 24 (Silva, 2000)</b>		
T (°C)	q <sub>s</sub> (meq.g/g)	K = b.q <sub>s</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>s</sub> (meq.g/g)	q <sub>s</sub> (meq.g/g)	K = b.q <sub>s</sub>	R <sup>2</sup>
60	0,161	145,541	0,956		0,119	92,602	0,923
80	0,090	203,134	0,983	0,002	0,079	171,247	0,908
100	0,053	263,045	0,996		0,065	269,771	0,922
Média dos fatores de correlação			0,978				0,918

Analisando os dados de capacidade de adsorção obtidos, segundo o modelo de Langmuir, (Tabela 5.11), observa-se que a capacidade de adsorção da bauxita é bem próxima à do Filtrol 24, o que indica que qualquer um dos adsorventes pode ser utilizado na recuperação de óleos degradados naftênicos. No caso da diatomita, *in natura* a mesma apresenta uma capacidade de adsorção insignificante. Quanto à dependência com a temperatura, a 60°C e 80°C, a capacidade de adsorção segue a seguinte ordem: bauxita >

Filtrol 24 > diatomita e a 100°C ocorre uma inversão observando a seqüência: Filtrol 24 > bauxita > diatomita.

A eficiência da remoção de produtos degradados do óleo isolante para a bauxita e diatomita foi obtida utilizando a Equação (18):

$$Rendimento(\%) = 100 \left( 1 - \frac{IAT_{Equilíbrio}}{IAT_{Inicial}} \right) \quad (20)$$

A Figura 5.23 mostra os dados normalizados da redução do índice de acidez total (IAT) no equilíbrio a 100°C em bauxita, diatomita e Filtrol 24 (Silva, 2003), em função da razão adsorvente/óleo degradado.

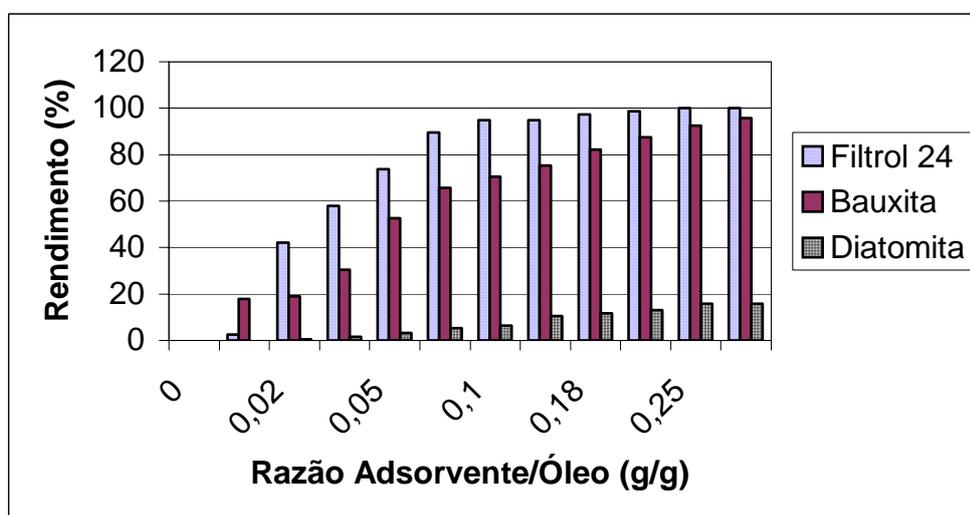


Figura 5.23 – Eficiência da remoção de produtos degradados do óleo naftênico em relação à razão adsorvente/óleo.

Utilizando a Equação (20), o IAT inicial do óleo naftênico degradado (IAT=0,19 mg KOH/g) e o para o IAT máximo parametrizado pela legislação (IAT=0,03 mg KOH/g) têm-se que a eficiência mínima de redução do IAT para que o óleo tenha condição de ser reutilizado deve ser 84%. Observando-se a Figura 5.23 nota-se que embora a bauxita apresente um ganho na capacidade de adsorção em relação ao Filtrol 24, a utilização do Filtrol 24 permite uma eficiência de remoção maior com uma razão adsorvente/óleo menor. A diatomita apresenta uma redução no índice de acidez total próxima de 16%, não justificando seu uso na remoção

de compostos degradados do óleo naftênico de modo prático, o que é explicado em função das propriedades superficiais fracas deste material.

### 5.5. – Adsorção com sistemas impregnados

Os testes de desempenho adsorptivo para os diferentes sistemas impregnados foram realizados com os adsorventes diatomita e bauxita que apresentaram menor eficiência nos testes de adsorção convencional. A Tabela 5.12 apresenta os resultados obtidos nos testes de adsorção com diatomita modificada com tensoativo impregnado.

Tabela 5.12- Variação do Índice de Acidez Total (IAT) para o óleo degradado após tratamento com diatomita impregnada com tensoativos

Adsorvente	Tensoativo	Classe de Tensoativo	IAT (mg KOH/g)
Diatomita	-	-	0,16
Diatomita	Diquaternário de amônia	Catiônico	0,16
Diatomita	Cloreto de alquildimetilbenzil amônio	Catiônico	0,11
Diatomita	<b>Amida-60<sup>(*)</sup></b>	<b>Não-iônica</b>	<b>0,07</b>
Diatomita	Tween-80 <sup>(*)</sup>	Não iônico	0,35
Diatomita	Tween-20 <sup>(*)</sup>	Não Iônico	0,26
Diatomita	Lauril éter sulfato de sódio	Aniônico	0,21
Diatomita	Nonifenol etoxilado	Não Iônico	0,20
Diatomita	Triton N-101 <sup>(*)</sup>	Não Iônico	0,14

(\*) Nome comercial.

O processo de adsorção dos tensoativos na diatomita ocorre pelo contato da parte hidrofílica do tensoativo com a diatomita, ficando a parte hidrofóbica (apolar) voltada para o óleo, sendo responsável pelo fenômeno de atração dos compostos polares oxidados. Isto dificulta o contato do tensoativo com o composto polar (degradado do óleo), daí a baixa eficiência da remoção, conforme a Figura 5.24. O ideal seria verificar a adsorção do tensoativo no adsorvente, para avaliar o comportamento do tensoativo. Isto não foi possível devido à dificuldade de método analítico para a detecção e quantificação do tensoativo.

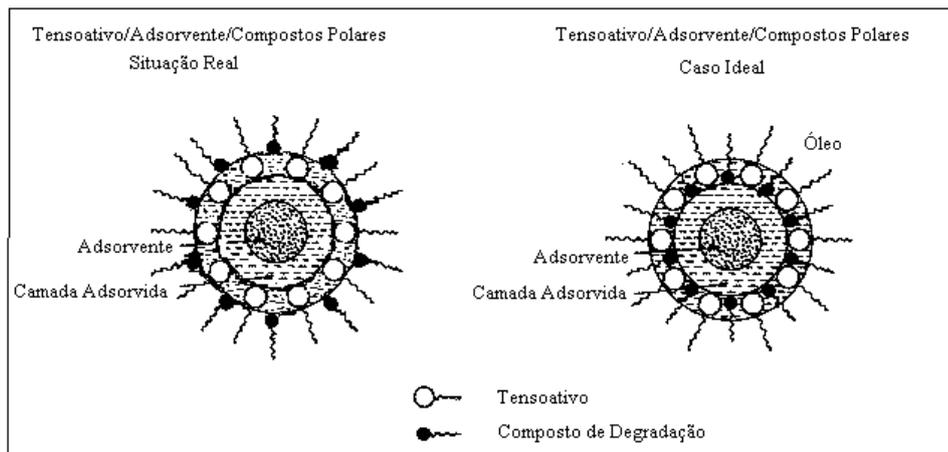
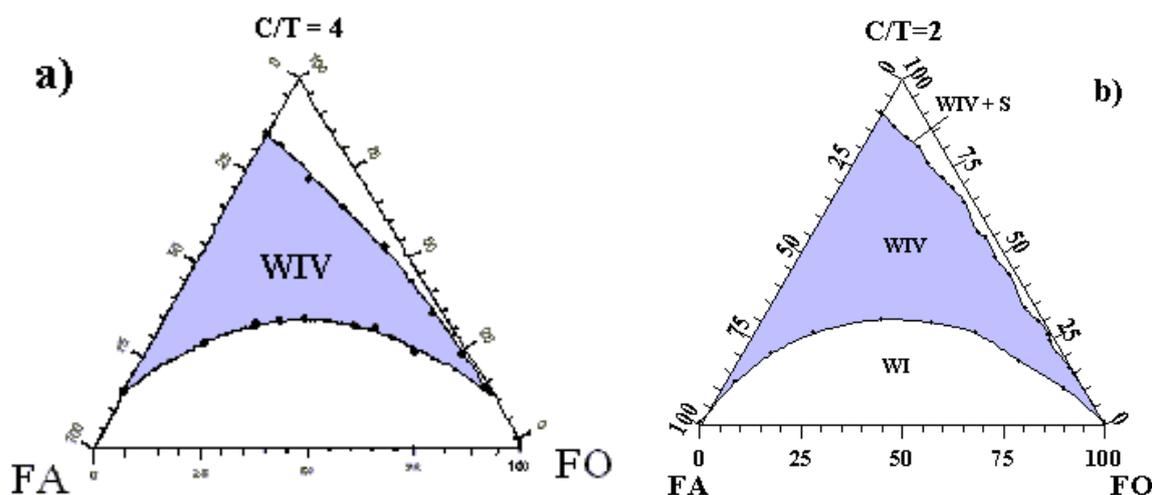


Figura 5.24 – Esquema do mecanismo de adsorção dos tensoativos no adsorvente

O aumento da acidez em alguns casos pode ser referente ao início da degradação dos tensoativos, visto que a temperatura, em torno de 60°C pode degrada-los.

A boa eficiência da amida 60 pode estar relacionada à sua tendência a pH's alcalinos, que pode ter neutralizado parte do ácido derivado da degradação. Além disso, sua estrutura possibilita a entrada do ácido na superfície do sólido, o que lhe confere propriedades solubilizantes, tanto em sistemas água em óleo quanto em óleo em água.

Nos testes com adsorventes impregnados com microemulsão as composições das microemulsões foram baseadas nos diagramas mostrados na Figuras 5.25. Estes diagramas foram escolhidos com base nos estudos de remoção de metais e solubilização de moléculas polares (Moura, 2001; Nóbrega, 2003). Os resultados para a diatomita impregnada com microemulsão são apresentados na Tabela 5.13.



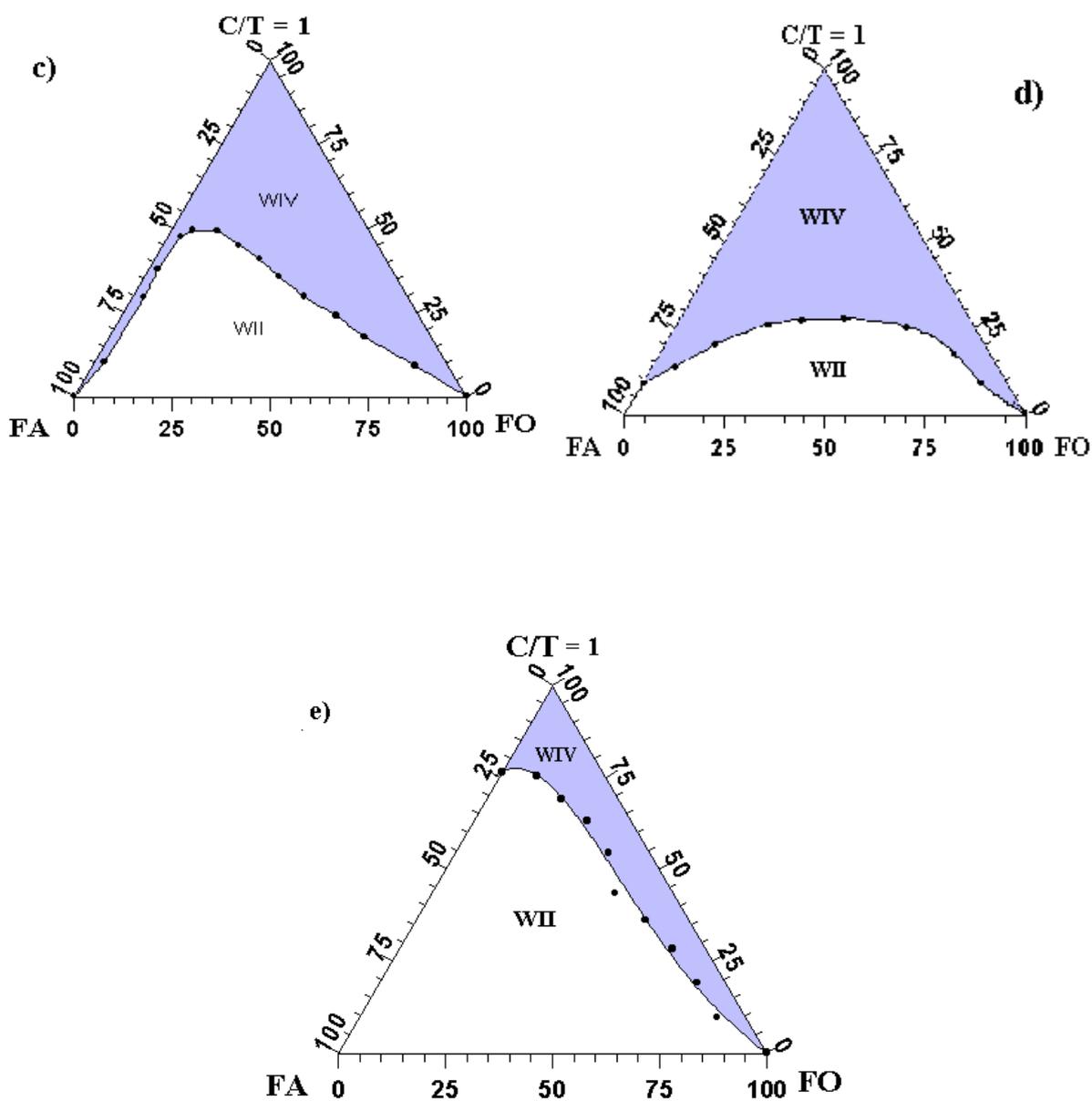


Figura 5.25 – Diagrama pseudoternário para o sistema n-butanol/querosene/água e os tensoativos: a) óleo de coco saponificado (OCS), b) cloreto de dodecilamina, c) tensiofix 8426, d) tensiofix PM/CS e e) amida 60.

Tabela 5.13 – Variação do Índice de Acidez Total (IAT) para o óleo naftênico degradado após tratamento com diatomita impregnada com microemulsão a 25°C

Adsorvente	Microemulsão	Classe de Tensoativo	Composição	IAT (mg KOH/g)
Diatomita	-	-		0,16
Diatomita	Óleo de Coco Saponificado	Aniônico	5% OCS, 20% butanol, 5% água e 70% querosene	0,62
<b>Diatomita</b>	<b>Amida 60</b>	<b>Não-iônica</b>	<b>5% amida 60, 5% butanol, 0,5% água, 89,5% querosene</b>	<b>0,08</b>
Diatomita	Dodecilamina	Catiônico	8,3% cloreto de dodecilamina, 16,7% butanol, 5% água e 70% querosene	0,17
Diatomita	Tensiofix PM/CS-8 <sup>(*)</sup>	Não iônico + Aniônico	7,5% tensiofix PM/CS, 7,5% butanol, 2% água e 83% querosene	0,29
Diatomita	Tensiofix 8426-18 <sup>(*)</sup>	Não iônico + Aniônico	9% tensiofix 8426, 9% butanol, 2% água e 80% querosene	0,23
<b>Diatomita</b>	<b>Tensiofix 8426-10<sup>(*)</sup></b>	<b>Não iônico + Aniônico</b>	<b>5% tensiofix 8426, 5% butanol, 2% água e 88% querosene</b>	<b>0,12</b>
<b>Diatomita</b>	<b>Tensiofix 8426-25<sup>(*)</sup></b>	<b>Não iônico + Aniônico</b>	<b>12,5% tensiofix 8426, 12,5% butanol, 20% água e 55% querosene</b>	<b>0,09</b>

<sup>(\*)</sup>Nome comercial

A análise da Tabela 5.13 mostra que a classe do tensoativo, aparentemente, não tem uma influência significativa na remoção dos compostos oxigenados do óleo usado, quando os mesmos são utilizados na forma de microemulsões. Os efeitos mais significativos estão relacionados à natureza da microemulsão, se rica em água, rica em óleo ou se bicontínua. As microemulsões mais ricas em água e na região bicontínua apresentaram um decréscimo nos valores de IAT do óleo, enquanto as microemulsões ricas em óleo mostraram-se não

adequadas para a remoção dos compostos oxigenados, contribuindo em alguns casos para um aumento dos valores de IAT do óleo.

As mesmas microemulsões foram testadas com bauxita. A bauxita foi testada por se tratar de um adsorvente tradicionalmente utilizado no tratamento de óleos usados. Os dados para os sistemas óleo naftênico degradado e bauxita impregnada com tensoativo tensiofix 8426 de composição 9% tensiofix 8426, 9% butanol, 2% água e 80% querosene e 12,5% tensiofix 8426, 12,5% butanol, 20% água e 55% querosene foram descartados devido à formação de um gel que dificultava a filtração após o tratamento. A Tabela 5.14 mostra os resultados obtidos para este adsorvente.

Tabela 5.14 – Variação do Índice de Acidez Total (IAT) para o óleo naftênico degradado após tratamento com bauxita impregnado com microemulsão a 25°C.

Adsorvente	Microemulsão	Tipo de Tensoativo	Composição	IAT (mg KOH/g)
Bauxita	-	-		<b>0,01</b>
Bauxita	Óleo de Coco Saponificado	Aniônico	5% OCS, 20% butanol, 5% água e 70% querosene	0,31
Bauxita	Amida 60	Não-iônica	<b>5% amida 60, 5% butanol, 0,5% água, 89,5% querosene</b>	0,13
<b>Bauxita</b>	<b>Dodecilamina</b>	<b>Catiônico</b>	8,3% cloreto de dodecilamina, 16,7% butanol, 5% água e 70% querosene	<b>0,03</b>
Bauxita	Tensiofix PM/CS-8 <sup>(*)</sup>	Não iônico + Aniônico	7,5% tensiofix PM/CS, 7,5% butanol, 2% água e 83% querosene	0,10
<b>Bauxita</b>	<b>Tensiofix 8426-10<sup>(*)</sup></b>	<b>Não iônico + Aniônico</b>	<b>5% tensiofix 8426, 5% butanol, 2% água e 88% querosene</b>	<b>0,04</b>

<sup>(\*)</sup>Nome comercial

Analisando a Tabela 5.14 verifica-se que bauxita impregnada com as microemulsões tensiofix 8426, de composição 5% tensiofix 8426, 5% butanol, 2% água e 88% querosene, conseguiu recuperar o óleo isolante, mas a bauxita sem tratamento com microemulsão mostrou-se muito mais eficiente na remoção dos compostos oxigenados do óleo, razão pela qual esta foi descartada para estudos posteriores de adsorção.

Analisando-se o decréscimo no número de acidez total (IAT), que representa um indicativo da remoção dos compostos oxigenados do óleo isolante usado nos testes, conforme as Tabelas 5.12, 5.13 e 5.14, decidiu-se estudar os sistemas diatomita impregnada com as microemulsões amida-60 e tensiofix 8426.

O estudo da remoção dos produtos de oxidação do óleo naftênico degradado sobre diatomita modificada com microemulsão contendo os tensoativos tensiofix 8426 e amida 60 foi realizado a 60, 80 e 100°C, como apresentado nas Figuras 5.26 e 5.27. As isotermas foram representadas pelo modelo de Langmuir não linear. Os parâmetros do modelo foram obtidos utilizando regressão não linear segundo o algoritmo de Levenberg-Marquardt. Os resultados destes testes são mostrados na Tabela 5.15 e nas Figuras 5.26 e 5.27.

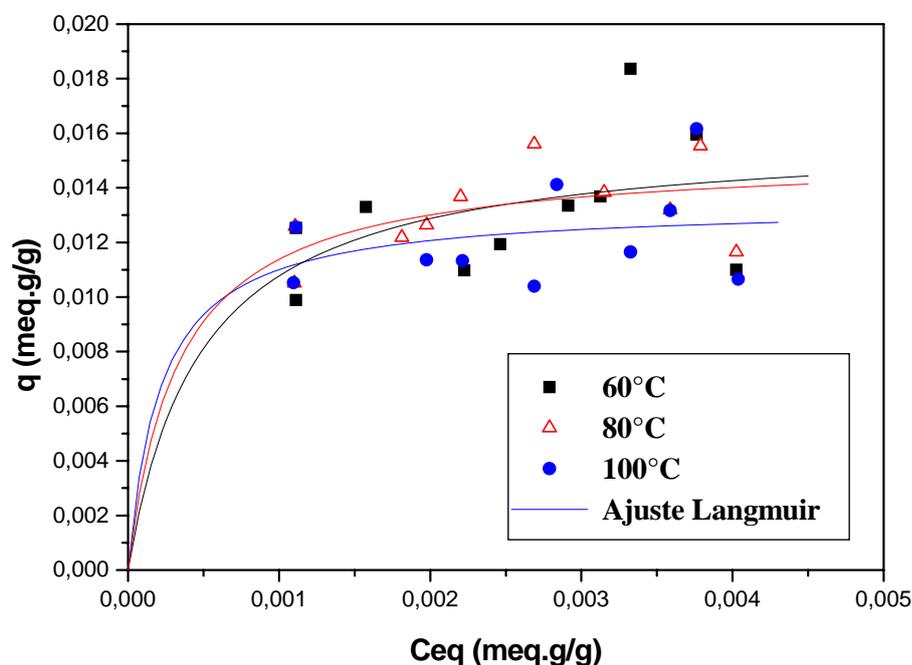


Figura 5.26 – Isotermas de adsorção dos produtos de oxidação do óleo isolante degradado sobre diatomita impregnada com a microemulsão contendo o tensoativo tensiofix 8426.

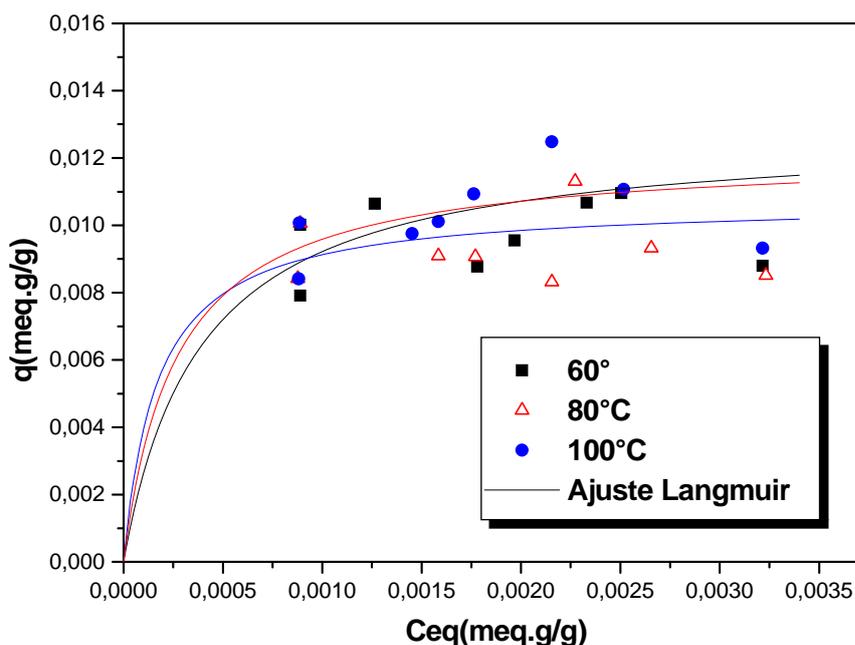


Figura 5.27 – Isotermas de adsorção dos produtos de oxidação do óleo isolante degradado sobre diatomita impregnada com a microemulsão contendo o tensoativo amida 60

A análise das Figuras 5.26 e 5.27 mostra que o modelo de Langmuir ajustou bem os dados experimentais, embora a falta de pontos experimentais na região de baixa concentração não permita afirmar que o fenômeno de aumento da concentração na fase adsorvida com o aumento da temperatura se repita.

Tabela 5.15- Parâmetros do modelo de Langmuir para o sistema óleo degradado naftênico tratado com diatomita modificada com as microemulsões contendo os tensoativos de tensiofix 8426 e amida 60

Diatomina + Tensiofix 8426					Diatomita + Amida 60			
T (°C)	q <sub>s</sub> (meq.g/g)	b (g/meq.g)	K = b.q <sub>s</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>s</sub> (meq.g/g)	b (g/meq.g)	K = b.q <sub>s</sub>	R <sup>2</sup>
60	0,016	2065	33,04	0,927	0,011	2575	32,96	0,962
80	0,015	2994	45,51	0,959	0,010	3741	45,27	0,952
100	0,013	4657	62,40	0,949	0,009	5838	62,47	0,973
Média dos fatores de correlação				0,945	Média dos fatores de correlação			0,962

Analisando a Tabela 5.15, observou-se que os sistemas óleo isolante e diatomita impregnada com as microemulsões de amida-60 e tensiofix 8426 conseguiram remover os compostos oxigenados, possuindo o sistema diatomita impregnado com a microemulsão de tensiofix 8426 uma capacidade de adsorção um pouco maior que a diatomita impregnada com a microemulsão de amida-60.

Os adsorventes avaliados neste trabalho têm suas capacidades de adsorção de produtos de oxidação do óleo isolante naftênico, a 60°C, mostradas na Tabela 5.16.

Tabela 5.16 – Capacidade de adsorção, a 60°C, para os diferentes adsorventes *in natura* ou modificados por microemulsão testado no estudo

<b>Adsorvente <i>in natura</i></b>	<b>q<sub>s</sub> (meq.g/g)</b>	<b>Adsorvente impregnado</b>	<b>q<sub>s</sub> (meq.g/g)</b>
Filtrol 24 (Silva, 2000)	0,119	-	-
Bauxita	0,161	-	-
Diatomita	0,003	Microemulsão com Tensiofix 8426	0,016
		Microemulsão com Amida 60	0,011

A análise da Tabela 5.16 mostra que a capacidade de adsorção da diatomita modificada com microemulsão foi cerca de cinco vezes superior que a diatomita *in natura*. Lee, Crum, Boyd (1989) indicam que a capacidade de adsorção de contaminantes orgânicos aumenta com o comprimento da cadeia do tensoativo. Como o tensiofix 8426 possui uma cadeia carbônica superior a da amida 60, isto justifica a melhor capacidade deste tensoativo. A comparação da capacidade da diatomita modificada com microemulsão e outros adsorventes inorgânicos evidencia que embora a modificação tenha promovido um aumento na capacidade de adsorção, esta é ainda bastante inferior ao obtido com a bauxita e o Filtrol 24 (Silva, 2000). A adsorção de produtos oxidados do óleo isolante naftênico decresce na seguinte ordem: bauxita > Filtrol 24 > diatomita–tensiofix 8426 > diatomita-amida 60 >> diatomita. Este fato pode ser explicado com base nas áreas superficiais da bauxita e do filtrol bem maiores que a da diatomita.

Outro fator importante a ser avaliado é a eficiência na redução do índice de acidez total. Utilizando a Equação (20) e os dados de equilíbrio de adsorção a 60, 80 e 100°C do anexo C, verifica-se que o nível de redução de IAT para o sistema diatomita impregnada com tensiofix 8426 (73,7%) foi maior do que quando impregnada com amida-60 (52,6%). O melhor valor

de IAT alcançado (0,05 mg KOH/g) não permite que o óleo seja utilizado novamente em um transformador, uma vez que o máximo de acidez permitido ao óleo isolante é 0,03 mg KOH/g de óleo.

A fim de avaliar a eficiência do processo de tratamento do óleo naftênico com sistemas microemulsionados, uma carga de óleo foi recuperada em volume suficiente para a realização das análises de caracterização das propriedades físico-química. Para tanto, utilizou-se o sistema composto por: 7,5% de triton X 114, 7,5% butanol, 0,5% água e 84,5% de óleo naftênico degradado. Os resultados das caracterizações das amostras dos óleos: usados, tratado com a argila Filtrol 24 e após tratamento com o triton X 114 microemulsionado, estão apresentados nas Tabela 5.17 e 5.18.

Em geral, a recuperação dos óleos isolantes degradados deve resultar em uma pequena redução na densidade, índice de refração e carbono aromático, um pequeno aumento do ponto de anilina e do índice de viscosidade, além de uma significativa redução no índice de acidez total.

Tabela 5.17. - Comparação das características entre o óleo naftênico CEMEC antes e após a recuperação com triton X 114 microemulsionado (sem a etapa de lavagem do óleo).

Características	Óleo Usado	Óleo Tratado Triton X 114	Especificações Óleo Isolante Naftênico Novo	Unidades
Aparência	Límpida	Límpida	Límpida	
Cor ASTM	3,0	<b>L 2,0</b>	1,0 (máx)	
Densidade a 20/4°C	0,8789	<b>0,8799</b>	0,861 a 0,900	g/cm <sup>3</sup>
Distribuição de carbonos				
Aromático	10,7	<b>8,4</b>	Sem especificação	%
Naftênico	39,9	41,5		
Parafínico	49,4	50,2		
Enxofre total	0,11	0,11	Sem especificação	%
Fator de perdas dielétricas a 100°C	8,70	-	0,50 (máx)	%
Índice de acidez total (IAT)	0,19	<b>0,01</b>	0,03 (máx)	mg KOH/g
Índice de refração a 20°C	1,4845	<b>1,4812</b>	Sem especificação	
Índice de viscosidade	<b>51</b>	<b>53</b>	Sem especificação	
Peso Molecular	272	272	Sem especificação	
Ponto de anilina	<b>76,0</b>	<b>78,25</b>	84 (máx)	°C
Ponto de fluidez	<b>-33</b>	<b>-30</b>	-39 (máx)	°C
Ponto de fulgor	<b>170</b>	<b>172</b>	140 (mín)	°C
Rigidez dielétrica eletrodo de disco	<b>36,2</b>	<b>29,6</b>	30 (mín)	kV
Tensão interfacial a 25°C	<b>18,20</b>	<b>11,0</b>	<b>40 (mín)</b>	mN/m
Teor de água	<b>110</b>	<b>3245</b>	35 (máx)	mg/kg
Viscosidade				
a 40°C	9,801	9,340	11,0 (máx)	mm <sup>2</sup> /s
a 100°C	2,392	2,374	3,0 (máx)	mm <sup>2</sup> /s

Analisando a Tabela 5.17, nota-se que após a extração dos compostos polares com o tensoativo triton X 114 microemulsionado, houve uma pequena redução nos valores de cor, índice de refração e carbono aromático, com conseqüente aumento dos valores para o ponto de anilina e para o índice de viscosidade. Por outro lado, as propriedades elétricas (rigidez dielétrica, tensão interfacial e teor de água) do óleo pioraram. O alto teor de água reflete no valor da análise de rigidez dielétrica em eletrodo de disco e impossibilitou a análise do fator de perdas dielétricas à 100°C. A redução da tensão interfacial provavelmente se deve a resíduos de tensoativos que permaneceram no óleo tratado.

A fim de que este óleo atinja a especificação das propriedades elétricas foi realizada uma lavagem com água deionizada e uma extração com solução salina dos compostos polares remanescentes, conforme procedimento descrito no item 4.4.1.2. Após este procedimento, uma nova caracterização foi realizada, como mostra a Tabela 5.18.

Analisando-se a densidade, índice de refração, teor de carbono aromático, ponto de anilina, índice de viscosidade, enxofre total, cor ASTM e índice de acidez, entre o óleo naftênico degradado, o tratado com o triton X 114 microemulsionado e o tratado pela argila Filtrol 24 (Tabela 5.18), verifica-se que todas as propriedades se comportam conforme o esperado, exceto o ponto de anilina e o teor de enxofre. No entanto, a diminuição do ponto de anilina ocorrido no tratamento com a triton X 114 não deve ser considerada relevante, pois se encontra na faixa de sensibilidade do método ( $\pm 0,5$  °C). Não foi observada redução no teor de enxofre para o óleo tratado com triton X 114, supõe-se que isto ocorra devido à natureza das forças envolvidas no processo de remoção, que não são fortes o suficiente para remover o enxofre contido no óleo naftênico degradado.

Comparando os resultados das Tabelas 5.17 e 5.18, pode-se observar que após as etapas de lavagem e de extração com solução salina as propriedades do óleo tratado com triton X 114 microemulsionado ficaram na faixa especificada para o óleo isolante novo e são melhores que os resultados obtidos para o óleo tratado com o adsorvente Filtrol 24.

Tabela 5.18. Comparação entre os tratamentos do óleo naftênico tratado com triton X 114 microemulsionado e a argila Filtrol 24 após etapa de lavagem.

Características	Óleo Usado	Óleo Tratado Triton X-114	Óleo Tratado Filtrol 24	Especificação Óleo Isolante Naftênico	Unidades
Aparência	Límpida	Límpida	Límpida	Límpida	
Cor ASTM	<b>3,0</b>	<b>L 2,0</b>	<b>0,5</b>	1,0 (máx)	
Densidade a 20/4°C	0,8789	0,8776	0,8741	0,861 a 0,900	g/cm <sup>3</sup>
Distribuição de carbonos				Sem especificação	%
Aromático	<b>10,7</b>	10,7	<b>8,4</b>		
Naftênico	39,9	40,4	41,5		
Parafínico	49,4	48,9	50,2		
Enxofre total	0,11	0,11	0,060	Sem especificação	%
Fator de perdas dielétricas a 100°C	8,70	0,38	0,22	0,50 (máx)	%
Índice de acidez total (IAT)	<b>0,19</b>	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	0,03 (máx)	mg KOH/g
Índice de refração a 20°C	1,4845	1,4838	1,4812	Sem especificação	
Índice de viscosidade	<b>51</b>	61	<b>53</b>	Sem especificação	
Peso Molecular	272	273	272	Sem especificação	
Ponto de anilina	<b>76,0</b>	<b>75,50</b>	<b>78,25</b>	84 (máx)	°C
Ponto de fluidez	- 33	- 30	-30	-39 (máx)	°C
Ponto de fulgor	<b>170</b>	<b>162</b>	<b>164</b>	140 (mín)	°C
Rigidez dielétrica eletrodo de disco	<b>36,2</b>	<b>40,6</b>	<b>36,1</b>	30 (mín)	kV
Tensão interfacial a 25°C	18,20	45,7	42,96	40 (mín)	mN/m
Teor de água	<b>110</b>	<b>10</b>	<b>65</b>	35 (máx)	mg/kg
Viscosidade					
a 40°C	9,801	9,449	9,340	11,0 (máx)	mm <sup>2</sup> /s
a 100°C	2,392	2,580	2,374	3,0 (máx)	mm <sup>2</sup> /s

---

## **Capítulo 6**

### **Conclusões**

---

## 6.1. CONCLUSÕES

Considerando o conjunto de estudos experimentais, as principais conclusões procedentes deste trabalho são:

### *Estudos de Extração dos Compostos Oxigenados do Óleo Naftênico Degradado Usando Tensoativos Comerciais e Sistemas Microemulsionados*

- A extração direta com tensoativos não-iônicos do tipo polietoxilados mostrou-se a mais eficiente na recuperação dos óleos degradados naftênicos. Os resultados usando a espécie de triton X 114, com até 20% de matéria ativa, indicaram a remoção total dos compostos de caráter ácido (IAT = 0).
- Os ensaios de extração com sistemas microemulsionados utilizando o tensoativo tensiofix 8426 na região de Winsor IV (WIV) mostraram resultados satisfatórios de redução da acidez total (IAT) para o sistema contendo n-butanol como cotensoativo. O sistema de extração otimizado (7,5% tensiofix 8426, 7,5% butanol, 5% de água e 80% de querosene) conseguiu remover os compostos ácidos do óleo naftênico degradado em um percentual aproximado de 42%.
- Sistemas microemulsionados constituídos do tensoativo triton X-114, quando comparados às outras classes de tensoativos empregadas, mostraram-se como sistemas ideais para a recuperação do óleo naftênico degradado. Particularmente, neste caso a região de Winsor mais indicada é a do tipo I.
- Ensaios de extração usando sistemas microemulsionados com triton X-114 na região de WI mostram que o aumento da concentração da espécie tensoativa proporciona um aumento da remoção de compostos ácidos polares do óleo naftênico degradado. O emprego de até 25% da mistura de cotensoativo/tensoativo (razão=1) determina o maior decréscimo da acidez total (IAT=0,01 mg KOH/g). Acima deste valor não se verificam alterações significativas desta propriedade.

- O sistema localizado na região de Winsor I envolvendo as composições: 15% de triton X 114/butanol (tensoativo/cotensoativo), 0,5% de água e 84,5% de óleo naftênico degradado) foi o que produziu a maior extração dos compostos oxigenados com o menor percentual de matéria ativa ( $\cong 7,5\%$ ). Os valores de IAT variaram de 0,19 mg KOH/g na amostra original, até 0,01 mg KOH/g no material tratado.
- O tratamento do óleo naftênico degradado via extração com tensoativo triton X-114 microemulsionado propiciou a adequação deste frente às propriedades físico-químicas, porém provocou uma piora nas propriedades elétricas do óleo. A extração salina final proporciona ao óleo isolante naftênico seu enquadramento quanto às propriedades de serviço e uma melhora nas propriedades elétricas quando comparado com o óleo tratado por adsorção convencional.

*Estudos de Adsorção dos Compostos Oxigenados usando Diatomita e Bauxita como Adsorventes.*

- Os dados experimentais da adsorção de compostos oxidados do óleo naftênico degradado sobre os adsorventes tipo bauxita e diatomita foram modelados segundo a isoterma de Langmuir. O modelo ajustou bem os dados experimentais, na faixa de temperatura estudada (60 a 100°C). Em geral, as isotermas obtidas para a bauxita e a diatomita apresentaram um aumento da capacidade de adsorção ( $q_s$ ) com o aumento da temperatura, na região de baixa concentração. Na região de alta concentração as isotermas mostram um comportamento típico dos processos de adsorção com diminuição da concentração na fase adsorvida com o aumento da temperatura.
- A capacidade de adsorção para os compostos oxidados do óleo naftênico degradado usando como adsorventes a bauxita e da diatomita a 60°C são da ordem: bauxita  $\gg$  diatomita. Para a bauxita se obteve um  $q_s$  de 0,161 meq.g/g enquanto que para a diatomita o  $q_s$  encontrado foi de 0,003 meq.g/g. A diatomita sem modificação

superficial apresentou uma eficiência de recuperação do óleo de 16% o que não viabiliza seu uso no tratamento de óleos degradados.

- Considerando a baixa atividade adsorptiva da diatomita, estudos de adsorção com impregnação (modificação) superficial por microemulsões mostraram que os sistemas com maiores regiões de Winsor IV são também os que apresentam maior eficiência de impregnação. Qualitativamente os melhores resultados são obtidos quando da utilização dos sistemas microemulsionados: tensofix 8426/butanol/água/querosene e amida 60/butanol/água/querosene.
- O modelo de Langmuir foi o que melhor ajustou as isotermas de adsorção da diatomita impregnada com os tensoativos tensofix 8426 e amida 60. A capacidade máxima de adsorção da diatomita impregnada com tensofix 8426 (0,016 meg.g/g) a 60°C mostrou-se levemente superior àquele obtido com diatomita impregnada com amida 60 (0,011 meg.g/g) e ambos superiores àquele obtido com a diatomita *in natura* (0,003 meq.g/g).
- A modificação da superfície da diatomita com os sistemas microemulsionados promoveu um aumento da capacidade de adsorção quando comparada a diatomita *in natura*, porém tal efeito não foi suficiente a ponto de permitir a reutilização do óleo.

---

## **Referências Bibliográficas**

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**ADHVARYU, A.; PEREZ, J. M.; SINGH, I. D.; TYAGI, O. S.** Spectroscopic studies of degradation of base oils, *Energy & Fuels.*, 12, 1369-1374, 1998.

**AKIN, S; SCHEMBRE, J. M.; BHAT, S. K.; KOVSCEK, A. R.** Spontaneous imbibition characteristics of diatomite. *Journal of Petroleum Science and Engineering.* 25, 149-165, 2000.

**AKITA, S; TAKEUCHI, H.** Cloud Point Extraction of Organic Compounds from Aqueous Solutions with Nonionic Surfactant. *Separation Science and Technology.* 30 (5), 833-846, 1995.

**APPLETON, Q; COX, M.; RUS-ROMERO, J.** The Removal of Metals from Aqueous Solution using Organic Extractants Adsorbed into Clay Minerals. *Proceeding of the REWAS'99 – Global Symposium of Recycling, Waste Treatment and Clean Technology*, Espanha, 3, 2439-2448, 1999.

**ARAÚJO, M. A. S.** *Adsorção Aplicada ao Rerrefino de Óleos Lubrificantes Usados.* 150f. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: COPPE, 1996.

**ARAÚJO, M. A. S.** Óleos Básicos Lubrificantes, Apostila do curso básico de lubrificantes - PETROBRAS - outubro/1999.

**ASTM D - 92.** Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup. *Annual Book of ASTM Standards.* U.S.A.: American Society for Testing and Materials (ASTM), Section 5, 1998.

**ASTM D - 97.** Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products. *Annual Book of ASTM Standards.* U.S.A.: American Society for Testing and Materials (ASTM), Section 5, 1998.

**ASTM D - 445.** Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids. *Annual Book of ASTM Standards*. U.S.A.: American Society for Testing and Materials (ASTM), Section 5, 1998.

**ASTM D - 971.** Standard Test Method for Interfacial tension of Oil Against Water by the Ring Method. *Annual Book of ASTM Standards*. U.S.A.: American Society for Testing and Materials (ASTM), Section 5, 1998.

**ASTM D - 1218.** Standard Test Method for Refractive Index and Refractive Dispersion of Hydrocarbon Liquids. *Annual Book of ASTM Standards*. U.S.A.: American Society for Testing and Materials (ASTM), Section 5, 1998.

**ASTM D - 1298.** Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method. *Annual Book of ASTM Standards*. U.S.A.: American Society for Testing and Materials (ASTM), Section 5, 1998.

**ASTM D - 1500.** Standard Test Method for ASTM Color of Petroleum Products (ASTM Color Scale). *Annual Book of ASTM Standards*. U.S.A.: American Society for Testing and Materials (ASTM), Section 5, 1998.

**ASTM D - 2007.** Standard Test Method for Characteristic Group in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method. *Annual Book of ASTM Standards*. U.S.A.: American Society for Testing and Materials (ASTM), Section 5, 1998.

**ASTM D - 2270.** Standard Practice for Calculating Viscosity Index from Kinematic Viscosity at 40 and 100°C. *Annual Book of ASTM Standards*. U.S.A.: American Society for Testing and Materials (ASTM), Section 5, 1998.

**ASTM D - 2502.** Standard Test Method for Estimation of Mean Relative Molecular Mass of Petroleum Oils from Viscosity Measurements. *Annual Book of ASTM*

*Standards*. U.S.A.: American Society for Testing and Materials (ASTM), Section 5, 1998.

**ASTM D - 2622**. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. *Annual Book of ASTM Standards*. U.S.A.: American Society for Testing and Materials (ASTM), Section 5, 1998.

**ASTM D - 3238**. Standard Test Method for Calculation of Carbon Distribution and Structural Group Analysis of Petroleum Oils by the n-d-M Method. *Annual Book of ASTM Standards*. U.S.A.: American Society for Testing and Materials (ASTM), Section 5, 1998.

**ASTM D - 3339**. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Semi-Micro Color Indicator Titration. *Annual Book of ASTM Standards*. U.S.A.: American Society for Testing and Materials (ASTM), Section 5, 1998.

**ATWOOD, D.; FLORENCE, A. T.** *Surfactants Systems*. 1ª.edição, London: Chapman and Hall, 1983.

**AUDEH, C. A.; YAN, T. Y.** Methods for Improving the Treating Capacity of a Clay Sorbent. *Patent US 4,120,782*, 1978.

**AZEVEDO, D. C. S.** *Estudo Cinético e Termodinâmico da Adsorção para o Sistema Etanol-Água sobre Zeolita 3A. Comercial*. 195f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de São Carlos. São Carlos: DEQ/UFSCar, 1993.

**BARANOWSKI, L.** Industrial Oil Reclamation Using Fullers Earth Filtration. *Fluid & Lubricant IDEAS*. Walnut Creek: Fluid Marketing Corp., 22-23, 1983.

**BARRETO Jr., J. T.; LANGONE, J.; BARROS, J. R. F.; PESENTI, G. R.; LISBOA, C. A. W.** Potencialidade Total do Processo de Tratamento de Óleo Isolante com o Transformador Energizado, em: SEMINÁRIO SOBRE MATERIAIS

NO SETOR ELÉTRICO-SEMEL, V, 1996. Trabalhos Técnicos... Curitiba: UFPR/ COPEL, agosto/1996. p. 538-551.

**BARROS NETO, E. L.**. *Extração de Cobre Utilizando Microemulsões: Otimização e Modelagem*. Dissertação (Mestrado), UFRN. Natal: DEQ/PPGEQ, 1996.

**BASSETTO FILHO, A.; MAK, J.** Análise do Grau de Polimerização de Amostras de Papel Isolante de Transformadores, em: SEMINÁRIO SOBRE MATERIAIS NO SETOR ELÉTRICO-SEMEL, II. Trabalhos Técnicos. Curitiba: UFPR/ COPEL, agosto/1990.

**BENTON, C. I.** Lubricants and their Environmental Impact. *Chemical Technology Lubricant*. 282-298, 1992.

**BLAINE, S.; SAVAGE, P. E.** Reaction Pathways in Lubricant Degradation. 1. Analytical Characterization of n-Hexadecano Autoxidation Products. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Washington, DC: American Chemical Society, 30(4), 792-798, 1991a.

**BLAINE, S.; SAVAGE, P. E.** Reaction Pathways in Lubricant Degradation. 2. n-Hexadecano Autoxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Washington, DC: American Chemical Society, 30(9), 2185-2191, 1991b.

**BLAINE, S.; SAVAGE, P. E.** Reaction Pathways in Lubricant Degradation. 3. Reaction Model for n-Hexadecano Autoxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Washington, DC: American Chemical Society, 31(1), 69-75, 1992.

**BOOSER, E. R.** *Lubrication and Lubricants*. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Fourth Edition, New York: Wiley-Interscience, 1991. V. 15.

**BOWMAN, W. F.; STACHOWIAK, G.W.** New Criteria to Assess the Remaining Useful Life of Industrial Turbine Oils. *Lubrication Engineers*, 52 (10), 745-750, 1996.

**BRINKMAN, D. W.; COTTON, F.O.; WHISMAN, M. L.** Solvent Treatment of Used Lubricating Oil to Remove Coking and Fouling Precursors. *Bastlesville Energy Research Center*, BETC-RI-78/20, 1978.

**CANSELIER, J. P.; MANS, C.; LLORENS, J.** Los Tensioactivos en las Operaciones Unitarias de Separacion. (II) Operaciones que no Involucran Fases Gaseosas. *Ingenieria Quimica*. 149-155, 1995.

**CARABIAS-MARTÍNEZ, R.; RODRÍGUEZ-GONZALO, E.; DOMÍNGUEZ-ÁLVAREZ, J.; GARCÍA PINTO, C.; HERNÁNDEZ-MÉNDEZ, J.** Prediction of the Behaviour of organic Pollutants using Cloud Point Extraction. *Journal of Chromatography A*, 1005, 23-34, 2003.

**CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. A.** Use of Impregnated Natural Clay with Microemulsion in the Treatment of Effluents Containing Heavy Metals, In: Urban Pollution Control Technology, 1999, Hong Kong. *Trabalhos Técnicos*. Hong Kong: Department of Civil and Structural Engineering, outubro/1999. S1-S6.

**CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. A.** Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion. *Water Research*, 35 (9), 2219-2224, 2001.

**CASTRO DANTAS, T. N.; LUCENA NETO, M. H.; DANTAS NETO, A. A.** Gallium Extraction by Microemulsion. *Talanta*, 56, 1089-1097, 2002.

**CAVALCANTE Jr., C. L.** *Estudos Cinéticos da Adsorção Seletiva de Xilenos sobre Zeólitas Y*. 126f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de São Carlos. São Carlos: Departamento de Engenharia Química, 1988.

**CAVALCANTE Jr., C. L.** *Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial*. 188p. Tese (Prof. Titular), Universidade Federal do Ceará. Fortaleza: Departamento de Engenharia Química, 1998.

**CLAUDE, M.; NICOLAS-MORGANTINE, L.; ZARDBA, A.** *Microemulsion Systems: Water/Ionic Surfactant/Alkanol/Hydrocarbon Systems: Influence of Certain Constitution and Composition Parameters Upon the Realms-of-Existence and Transport Properties of Microemulsion Type Media*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1987.

**COATES, J. P.; SETTI, L.** Infrared spectroscopic methods for the study of lubricant oxidation products. *ASLE Transactions*, 29 (3), 394-401, 1985.

**COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F.** *Tecnologia Química*. 3. ed, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, V. 3, 1982.

**DIERKES, F.; HAEGEL, F. H.; SCHWUGER, M. J.** Low-Temperature Microemulsion for the in Situ Extraction of Contaminants from Soil. *Colloids and Surfaces A*, 141, 217-225, 1998.

**DUAN, G. R.; YANG, X. J.; HUANG, G. H.; LU, L. D.; WANG, X.** Water/Span 80/Triton X-100/n-Hexyl Alcohol/n-Octane Microemulsion System and the Study of its Application for Preparing Nanosized Zirconia. *Materials Letters*. 60, 1582-1587, 2006.

**EGOROVA, K. A.; ZUSEVA, B. S.; ZAITSEVA, A. N.** Mechanism of action of antioxidant additives in mineral oils. *Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel*, 7, 51-53, 1978.

**EL-DIN, O. I. S.; HASSAN, S. I.; TAMAN, A. R.; FARAG, A. S.** Recovery of Waste Lubricating Oil by Solvent Extraction. *Hungarian Journal of Industrial Chemistry Veszprém*, 15, 357-364, 1987.

*Encyclopedia of Chemical Technology*. 5 ed., USA: John Wiley & Sons, 1999. 425-447.

**ESCUADERO, F. J. O.** *Extraction de Cations Métalliques Avec des Microémulsions: Diagramas de Phases, Modélisation des Équilibres. Simulation du Procédé.* Thèse (Docteur), Institut National Polytechnique, Toulouse : Dep. Ingenieur, 1987.

**EVERETT, D. H.** Reporting data on adsorption from solution at the solid/solution interface. *Pure & Applied Chemistry*, 58, 7, 967-984, 1986.

**FAIRBANKS, M.** Qualidade gera negócios em lubrificação. *Química e Derivados*, dez/jan, 16-22, 1994.

**FRIBERG, S.E; BOTHOREL, P.** *Microemulsions: Structure and Dynamics.* CRC Press. 1998.

**GAO, B.; JIANG, P.; AN, F.; ZHAO, S.; GE, Z.** Studies on the Surface Modification of Diatomite with Polyethyleneimine and Trapping Effect of the Modified Diatomite for Phenol. *Applied Surface Science*, ELSEVIER, 250, 273-279, 2005.

**GOMIDE, R.** *Operações Unitárias.* 1. Ed., São Paulo: Edição do autor, V. IV, Cap.IV, 311-331, 1988.

**GRANATO, R. C.** Recuperação de Óleo mineral oxidado por Bauxita, em: SEMINÁRIO SOBRE MATERIAIS NO SETOR ELÉTRICO-SEMEL, II. Trabalhos Técnicos. Curitiba: UFPR/ COPEL, agosto/1990.

**GRIM, R. E.** *Applied Clay Mineralogy.* New York, 320-332, 1962.

**GUÉRING, P.; LINDMAN, B.** Droplet and Bicontinuous Structures in Microemulsions from Multi-Component Self-Diffusion Measurements. *Langmuir*, 1-464, 1985.

**GUPTA, B.; SINGH, H.** Porous Materials by Polymerization of Styrene as W/O Microemulsion. *Indian Journal of Technology.* 31 (11), 777-780, 1993.

**GUREEV, A. A.; EVDOKIMOV, A. Y.; FAL'KOVICH, M. I.; SOLODOVNIKOVA, V. T.** Regeneration of Used Industrial Oils. *Manufacturing Processes*, Plenum Publishing Corporation, 327-329, 1984.

**GURGEL, A.** *Characterisation of Novel Self-Assembled Systems and Applications in Chemical Reactions*. 233f. PhD Thesis, University of East Anglia. Norwich. School of Chemical Sciences and Pharmacy, 2004.

**HOAR, T. P.; SCHULMAN, J. H.** *Nature*, London: 152, p.102, 1943.

**HONE, D. C.** *Investigation of the Acid Neutralization Mechanisms of Colloidal Engine Oil Additives*. 180f. PhD Thesis, Norwich, University of East Anglia. Norwich: School of Chemical Sciences and Pharmacy, 2000.

**HOPMANS, J. J.** The Problem of Processing of Spent Oil in the Member States of the European Economic Community, 1974. In **ARAÚJO, M. A. S.** *Adsorção Aplicada ao Rerrefino de Óleos Lubrificantes Usados*. 150p. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: COPPE, 1996.

**JOVANOVIC, N.; SKALA, D.; MARJANOVIC, M.; STANKOVIC, M.; ZERARKA, T.** The Possibility of Zeolite Application in the Used Motor Oil Refining Process. *Zeolites*, Amsterdam: Elsevir Science Publishers B. V., 653-658, 1985.

**KELLY, J. J.; MYERS, D. P.** Transformer Life Extension Through Proper Reinhibiting and Preservation of the Oil Insulation. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 1 (31), 55-60, jan-fev. 1995.

**KORCEK, S. E.; JENSEN, R. K.** Relation between Base Oil Composition and Oxidation Stability at Increased Temperatures. *ASLE Preprint*, 75-AM-1A-1, 1975. In **ARAÚJO, M. A. S.** *Adsorção Aplicada ao Rerrefino de Óleos Lubrificantes Usados*. 150p. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: COPPE, 1996.

**LANDIS, M. E.; MURPHY, W. R.** Analysis of Lubricant Components Associated with Oxidative Color Degradation. *Lubrication Engineers*, 47(7), 595-598, 1991.

**LEBLANC, Y.; GILBERT, R.; JALBERT, J.; DUVAL, M.; HUBERT, J.** Determination of dissolved gases and furan-related compounds in transformer insulating oil in a single chromatographic run by headspace/capillary gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 657, 111-118, 1993.

**LEE, J.; CRUM, J. R.; BOYD, S. A.** Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organic cations. *Environmental Science and Technology*. 23, 11, 1365-1372, 1989.

**LEITE, R. H. L.** *Extração de Cromo de Efluentes de Curtume Utilizando Microemulsões*. Dissertação (Mestrado), UFRN. Natal: DEQ/PPGEQ, 1995.

**LIMA, V. E.** *Estudo do Equilíbrio e Cinética de Adsorção de Aromáticos em Zeolitos, Utilizando o Método Gravimétrico*. 107p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal da Paraíba. Campina Grande: Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, 1996.

**LIPSHTEIN, R. A.; SHAKHNOVICH, M. I.** *Transformer Oil*. 2. Ed., Jerusalém: Wiener Bindery, 1970.

**LUCENA NETO, M. H.** *Extração do Gálio Utilizando Microemulsão*. 94p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1999.

**MALEVILLE, X.; FAURE, D.; LEGROS, A.; HIPEAUX, J. C.** Oxydation des Huiles de Bases Minérales d'Origine Pétrolière. *Revue de L'Institut Français du Pétrole*, 50(3), 1995.

**MANUAL DE ÓLEO DE TRANSFORMADOR DA NYNÄS NAPHTENICS AB**, Johanneshov, Suécia, 1997.

**MILASCH, M.** Manutenção de Transformadores em Líquido Isolante. São Paulo: Edgar Blucher, 1984.

**MOHAMED, M. S; ABOU EL-ENEIN, H. A.; AHMED, H. S.** Used Lubricating Oil Re-Refining by Solvent Extraction. *Mans. Sci. Bull (A Chem.)*, 22(1), 1995.

**MORAIS, R. M.; NACHVALGER, E. E.** Envelhecimento Térmico do Papel Isolante Elétrico: Critérios de Avaliação e Mecanismos de Degradação, In: SEMINÁRIO SOBRE MATERIAIS NO SETOR ELÉTRICO-SEMEL, II. Trabalhos Técnicos. Curitiba: UFPR/ COPEL, 1990.

**MOULIK, S. P.; PAUL, B. K.** Structure, Dynamics and Transport Properties of Microemulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*. 78, 99-195, 1998.

**MOURA, M. C. P. A.** Utilização de Microemulsões como Agentes Modificadores de Superfícies para Remoção de Íons Metálicos. 182f. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2001.

**MURRAY, D. W.; CLARK, C. T.** The Effect of be Stock Composition on Lubricant Performance. *SAE paper*, 821236,1982. In **ARAÚJO, M. A. S.** *Adsorção Aplicada ao Rerefino de Óleos Lubrificantes Usados*. 150p. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: COPPE, 1996.

**NELSON, W. L.** *Petroleum Refining Engineering*. New York, Chap 10, 1958.

**NERI, C.** Antioxidanti. *La Chimica e l'Industria*. RICHMAC Magazine, 79(11), 1223-1232, 1997

**NEVES, S. B.** *Adsorção Líquido-Sólido. Estudo Experimental e Modelagem de uma Coluna de Leito Fixo*. 136f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Bahia. Salvador: DEQ/Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 1995.

**NÓBREGA, G. A. S.** *Remoção de Água do Gás por Absorção Utilizando Sistemas Microemulsionados*. 121f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2003.

**PRINCE, L. M.** *Microemulsion: Theory and Practice*. New York: Academic Press, 1977.

**RAAB, E. L.; BENIGNNS, P. G.; BLENKLE, G. L.; GILLIES, D. A.; LOWE, R. I.; MEADE, W. H.; MORRISON, E. L.; MULHALL, V. R.; PARKER, J. C.; PUGH, P. S.; REINHARDT, W. C.; SEHWAB, R. L.; SLOAT, T. K.; SOUTH, R. P.** IEEE Guide for Acceptance and Maintenance of Insulating Oil in Equipment. New York: The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc., n°64, 1969.

**RAI, M. M.; MALLIK, K. L.; RAO, H. S.** Spectroscopic techniques for examination of used, reclaimed/re-refined lubricating oils. *Chemical Age of India*: 26, 12, 1060-1068, 1975.

**RABELO NETO, R. C.** *Estudo e Avaliação da Oxidação em óleo Mineral Isolante Naftênico*. 86f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Ceará. Fortaleza: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2004.

**REIS, M. A.; JERÔNIMO, M. S.** Waste Lubricating Oil Rerefining by Extraction-Flocculation. 1. A Scientific Basic to Design Efficient Solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Washington, DC: American Chemical Society, 27(7), 1222-1228, 1988.

**RICO, I.** Les microemulsions: definition et applications pratiques. *J. Chem. Phys.*, 80, 5, 1983.

**RODRIGUES, E. A.** *Degradação do Papel Kraft Usado em Sistemas isolantes de Transformadores Elétricos de Alta Potência*. 77p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Ceará. Fortaleza: DQOI, 1998.

**ROBB, I. D.** *Microemulsions*. 1ª edição, New York: Plenum Press, 1982

**ROSANO, H. L.; CLAUSE, M. C.** *Microemulsion Systems*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1987. Chap. 16, 259-276.

**RUTHVEN, D. M.** *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York: John Wiley & Sons, 1984.

**RUTHVEN, D.M.** *Adsorption*. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Fourth Edition, New York: Wiley-Interscience. V. 1., 1991.

**SCHULMAN, J. H.; ROBERT, T. S.** *Trans. Faraday Soc.*, N<sup>o</sup> 42B, p. 165, 1976. In: **ROBB, I. D.** *Microemulsions*. New York: Plenum Press, 1982.

**SCRIVEN, L. E.** *Nature*. N<sup>o</sup>263, p.123, 1976. In: **ROBB, I. D.** *Microemulsions*. New York: Plenum Press, 1982.

**SHINODA, K.; NAKAGAWA, B.; ISEMUTA, T.** *Colloid Surfactants*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1963.

**SIEGEL, R.; SKIDD, C.** Case Studies Utilising Mobile on-site Recycling of Industrial Oils for Immediate Reapplication. *Lubrication Engineering*. 51, 9,767-770, 1995.

**SILVA, A. C. M.** *Recuperação de Óleos Isolantes por Adsorção*. 123f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2000.

**SILVA, A. C. M.; ALBUQUERQUE, M. C. G.; CAVALCANTE JR, C. L.; CASTRO DANTAS, T. N.; ARAÚJO, M. A. S.** Reclamation of used transformer oil by adsorption. *Tribology Transactions*. 46, 2, 223-227, 2003.

**SOUZA SANTOS, P.** *Tecnologia de Argilas – Aplicada as Argilas Brasileiras*. São Paulo: Edgard Blucher. V. 1., 1975.

**STEFENS, M. N.; SPENCER, D. F.** *Petroleum Refining Processes*. Pensilvania, Chap. XI, 1956.

**TOROK, A.; THOMPSON, T. D.** Activated Bleaching Clay for the Future. *Transactions*. Society of Mining Engineers (AIME), 252, 15-17, 1972.

**VASUDEVAN, M.; WIENCEK, J. M.** Mechanism of the Extraction of Proteins into Tween 85 Nonionic Microemulsion. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (4), 1085-1089, 1996.

**WATARAI, H.** Microemulsions in Separation Sciences *Journal of Chromatography A*. 780, 93-102, 1997.

**XIARCHOS, I.; DOULIA, D.** Effect of Nonionic Surfactants on the Solubilization of Alachlor. *Journal of Hazardous Materials*, article in press, 2006.

**ZHAO, B.; ZHU, L.; GAO, Y.** A Novel Solubilization of Phenanthrene using Winsor I Microemulsion-based Sodium Castor Oil Sulfate. *Journal of Hazardous Materials*, B119, 205-211, 2005.

**ZHANG, H. Y.** Theoretical Methods Used in Elucidating Activity Differences of Phenolic Antioxidants. *JAACS*, AOCS, 76(6), 745-748, 1999.

**ZHANG, Z. Z.; SPARKS, D. L.; SCRIVNER, N. C.** Sorption and Desorption of Quaternary Amine Cations on Clay. *Environ. Sci. Technol.*, ACS, 27(8), 1625-1631, 1993.

---

## APÊNDICES

---

## Apêndice I – Estudo de Remoção de Azobenzeno em Óleos Isolantes

A fim de monitorar a recuperação do óleo isolante de transformador escolheu-se o azobenzeno (Figura AI.1) como molécula de referência. O azobenzeno é um derivado nitrogenado possivelmente oriundo do processo de oxidação do óleo, não encontrado no óleo isolante novo.

O azobenzeno foi analisado por espectrofotômetro UV-Vis a 446 nm, seguindo informações encontradas no anexo da norma ASTM D-2007.

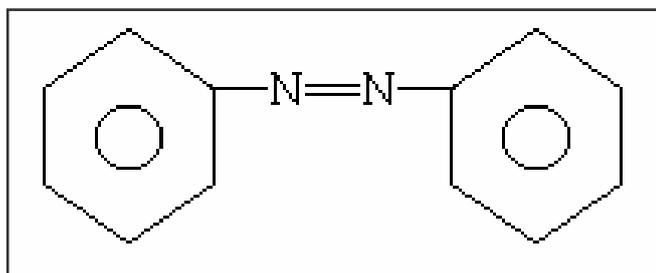


Figura AI.1 - Estrutura do azobenzeno

### EXPERIMENTAL

#### Estudo em leito fixo

Para os estudos em leito fixo, de modo semelhante à caracterização física da partícula adsorvente, faz-se necessário à caracterização do leito de adsorvente para determinar algumas propriedades físicas, indispensáveis para o posterior tratamento dos resultados experimentais.

Inicialmente, obteve-se a densidade de empacotamento do leito ( $\rho_\varepsilon$ ), que é representada por:

$$\rho_\varepsilon = \frac{M_L}{V_L} \quad (21)$$

onde:  $M_L$  é a massa total do leito de partículas dentro da coluna e  $V_L$  é volume total (interno) da coluna vazia.

A partir do valor de  $\rho_\varepsilon$ , pode-se determinar a porosidade do leito ( $\varepsilon$ ), que representa a fração de vazios dentro da coluna preenchida com adsorvente. A porosidade do leito pode ser obtida através da expressão a seguir:

$$\varepsilon = 1 - \left( \frac{\rho_\varepsilon}{\rho_p} \right) \quad (22)$$

onde:  $\rho_\varepsilon$  é a densidade de empacotamento do leito e  $\rho_p$  é a densidade aparente do sólido adsorvente.

De posse do valor de  $\varepsilon$ , pode-se determinar o número de Reynolds (Re) necessário para determinar o número de Peclet.

$$\text{Re} = \frac{\bar{D}_p v \rho}{\mu \varepsilon} \quad (23)$$

onde:  $\bar{D}_p$  é o diâmetro médio particular,  $v$  é a velocidade do óleo no sistema,  $\rho$  é a densidade do óleo e  $\mu$  é a viscosidade do óleo.

O número de Peclet (Pe) pode então ser estimado usando a correlação empírica proposta por Butt em 1980 válida para líquidos escoando em meios porosos (Neves, 1995). Esta correlação está mostrada a seguir.

$$\varepsilon Pe = 0,2 + 0,011 \text{Re}^{0,48} \quad (24)$$

O coeficiente de dispersão axial ( $D_L$ ) é finalmente estimado a partir do número de Peclet, a partir da relação:

$$\text{Pe} = \frac{v \bar{D}_p}{\varepsilon D_L} \quad (25)$$

Depois de realizada a caracterização do material adsorvente e do leito, executou-se os experimentos de adsorção em leito fixo.

A etapa preliminar dos experimentos realizados neste trabalho foi constituída do preenchimento da coluna: a coluna na posição vertical é preenchida vagarosamente com o adsorvente, aplicando pequenos impactos nas paredes da coluna para minimizar a fração de vazios no leito e assegurar um empacotamento uniforme.

A massa de adsorvente no interior da coluna foi determinada gravimetricamente, (comparando a massa da coluna vazia com a massa da coluna totalmente preenchida). Em seguida, a coluna foi conectada ao sistema, representado na Figura AI.2, que foi colocado em operação com a circulação do óleo isolante proveniente do reservatório de óleo. O óleo percorre a coluna no sentido longitudinal, da entrada até a saída. A partir daí, foram coletadas pequenas amostras do óleo na saída do leito, em intervalos de um minuto.

O aparato experimental utilizado para os experimentos de adsorção em leito fixo foi constituído basicamente de uma coluna de aço inox, com diâmetro interno de 0,46 cm e 10 cm de comprimento, montada em um sistema interligado com bomba e medidor de pressão, tipo, cromatógrafo líquido de alta eficiência.

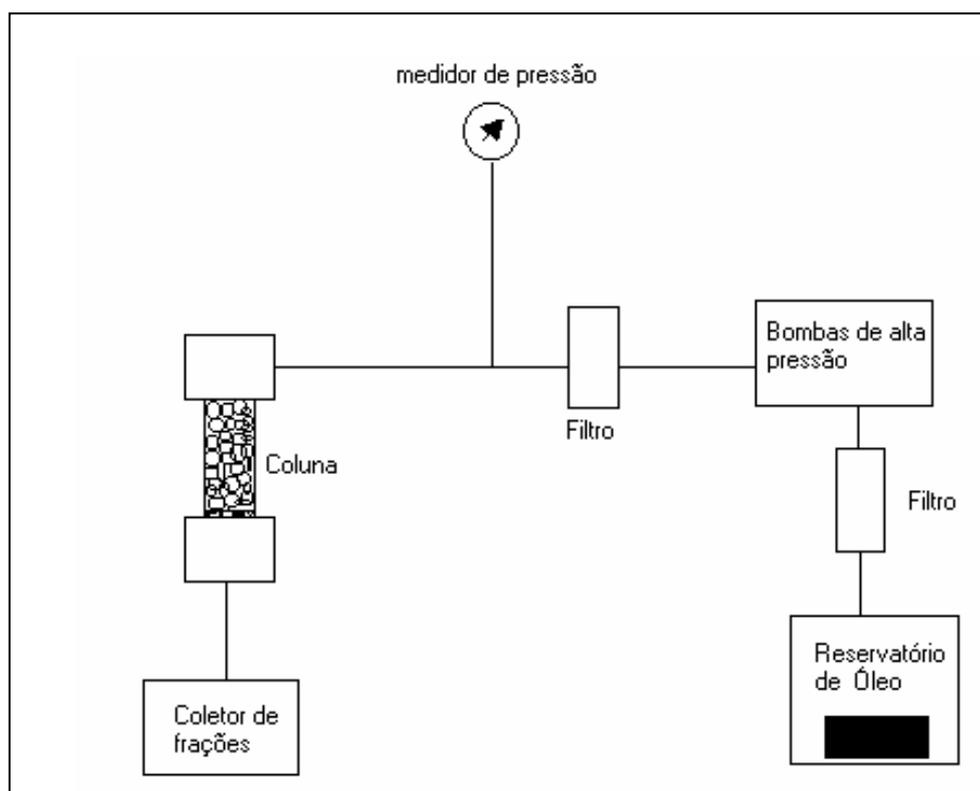


Figura AI.2 - Representação do sistema de adsorção em leito fixo

Neste caso não foi possível analisar as amostras coletadas quanto ao índice de acidez total (IAT), uma vez que o volume das amostras coletadas foi muito pequena, isto devido ao tamanho da coluna. Por ser uma coluna pequena a coleta de uma amostra de óleo que permitisse a análise de IAT não forneceria dados suficientes para a representação do fenômeno. A fim de resolver este problema decidiu-se utilizar uma molécula de referência para monitorar a recuperação do óleo isolante em leito fixo, no caso o azobenzeno.

As amostras coletadas foram analisadas em um espectrofotômetro na região do ultravioleta e do visível, conforme o método ASTM D2007 modificado. Os experimentos e análises foram realizados no laboratório do Grupo de Pesquisas em Separações por Adsorção (GPSA) e no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL), ambos do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará.

A quantidade adsorvida ( $q$ ) pelos dois adsorventes estudados: bauxita e Filtrol é obtida a partir do balanço de massa no leito adsorvente. O balanço de massa no leito pode ser expresso de acordo com as expressões matemáticas mostradas na Figura AI.3 (Cavalcante Jr. 1998).

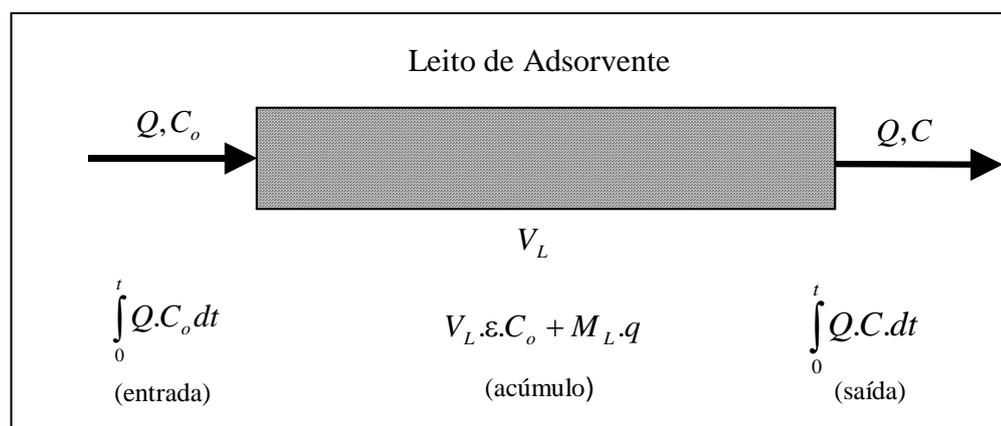


Figura AI.3 - Esquema simplificado do balanço de massa na coluna de adsorção.

Organizando as expressões matemáticas mostradas na Figura AI.3 para o cálculo do balanço de massa, obtém-se:

$$\int_0^t Q \cdot C_o \cdot dt = \int_0^t Q \cdot C \cdot dt + (V_L \cdot \varepsilon \cdot C_o + M_L \cdot q) \quad (26)$$

O primeiro membro da equação representa a quantidade de material que entra no leito, enquanto que o segundo membro representa a concentração de saída mais parcela de acúmulo (retida) no leito. Simplificando esta equação, tem-se;

$$q = \frac{C_o}{M_L} \left[ Q \int_0^t \left( 1 - \frac{C}{C_o} \right) dt - V_L \cdot \varepsilon \right] \quad (27)$$

### Caracterização do leito de adsorvente

A partir dos dados anteriores resolveu se estudar a remoção dos compostos degradados utilizando os adsorventes: Filtrol 24, bauxita e diatomita impregnados e não impregnados em um sistema de fluxo contínuo (leito fixo).

Para a realização dos ensaios em leito fixo se faz necessário a caracterização do leito adsorvente. Os valores das propriedades físicas obtidas na caracterização do leito encontram-se relatadas na Tabela AI.1.

Tabela AI.1 – Propriedades físicas do leito de adsorvente.

Propriedades	Dados		
	Leito Diatomita	Leito Filtrol	Leito Bauxita
Diâmetro (cm)	0,46	0,46	0,46
Comprimento (cm)	10,0	10,0	10,0
Volume (cm <sup>3</sup> )	1,6616	1,6619	1,6619
Massa de adsorvente (g)	0,9816	1,2380	1,6200
Densidade de empacotamento (g/cm <sup>3</sup> )	0,5906	0,7449	0,9750
Porosidade	0,5756	0,3416	0,5949
Dispersão Axial (cm <sup>2</sup> /min)			
Q = 0,10 mL/min	0,1271	0,1270	0,1273
Q = 0,25 mL/min	0,3170	0,3162	0,3170
Q = 0,50 mL/min	0,6317	0,6297	0,6319

### **Cinética de adsorção em leito fixo**

Inicialmente as variáveis do processo, temperatura, vazão de alimentação e concentração de alimentação foram determinadas a partir de testes preliminares. Nestes testes foram considerados os seguintes aspectos: com relação à temperatura, adotou-se a temperatura ambiente, 25°C; no caso da vazão, utilizou-se a vazão de 0,15 e 0,25 mL/min, devido ao pequeno comprimento do leito; a concentração de alimentação foi a de azobenzeno existente no óleo usado da CEMEC. Utilizou-se como leitos adsorventes a diatomita, a bauxita e o Filtrol-24<sup>TM</sup> impregnados e não impregnados com tensiofix 8426.

A escolha do teor de azobenzeno como componente de monitoramento ao invés do IAT deve-se a pequena quantidade de amostra coletada, o que impossibilita completamente a utilização da análise de IAT, e ao fato deste composto ser produzido ao longo do processo de degradação do óleo. Tem-se trabalhando em uma correlação entre a concentração de azobenzeno e o índice de acidez total. Os dados correlacionados mostraram-se satisfatórios, como pode ser verificado no anexo D.

Após a realização dos testes preliminares, nas condições já mencionadas, iniciou-se a etapa de mudanças nas condições de operação com o objetivo de se determinar a influência destas variáveis de processo, ou seja, na capacidade de adsorção do leito.

Observou-se que a diatomita sem impregnação não é efetiva na recuperação de óleos isolantes degradados. Quanto aos testes com diatomita impregnado em fluxo dinâmico também não obteve-se êxito, pois os teores de azobenzeno encontrados foram superiores ao inicial. Supõe-se que isto ocorreu devido a uma desestruturação da microemulsão, onde alguns dos componentes absorvem no mesmo comprimento de onda do azobenzeno.

A primeira variável a ter sua influência avaliada foi a vazão de alimentação. Nas Figuras AI.4 e AI.5 pode-se observar o comportamento da vazão nas curvas “breakthrough” para a bauxita e o Filtrol-24<sup>TM</sup>, onde a temperatura foi mantida constante à 25°C e a concentração de alimentação fixada a 37,48 ppm (teor de azobenzeno no óleo degradado). É possível observar que o aumento da vazão aumenta a cinética de adsorção, comportamento este verificado tanto para os experimentos com bauxita como com filtrol, ocasionando assim uma diminuição nos tempos de “breakthrough” e no tempo de equilíbrio, como esperado.

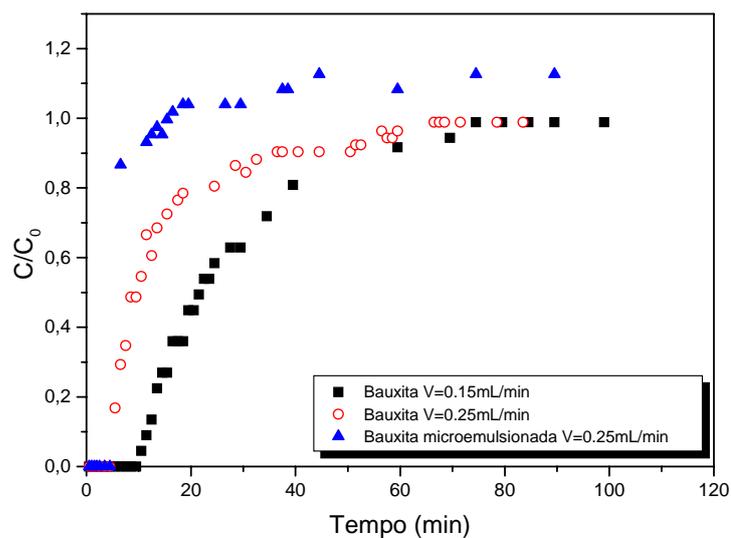


Figura AI.4 – Influência da vazão nas curvas “breakthrough” de adsorção do azobenzeno em bauxita com e sem impregnação.

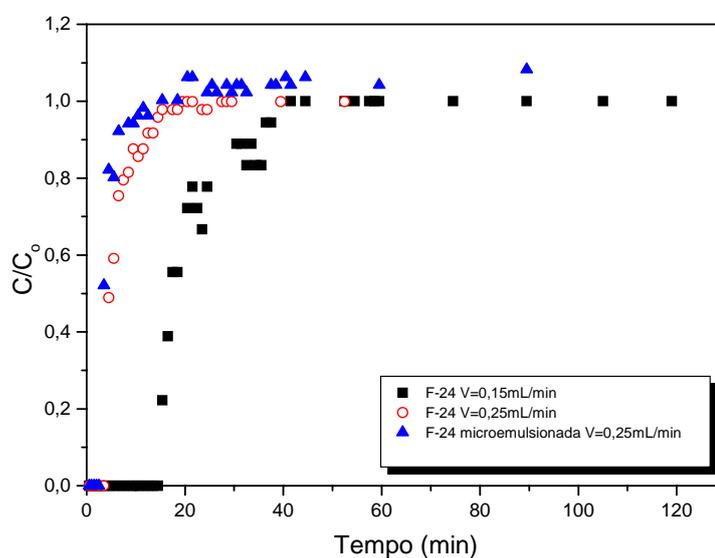


Figura AI.5 – Influência da vazão nas curvas “breakthrough” de adsorção do azobenzeno em Filtrol com e sem impregnação.

Um resumo dos resultados experimentais obtidos para adsorção de azobenzeno em bauxita e filtrol é apresentado nas Tabelas AI.2 e AI.3.

Tabela AI.2 – Resumo dos resultados experimentais para adsorção de azobenzeno em bauxita

<b>Temperatura do Leito de Adsorvente (°C)</b>	<b>Vazão de óleo (mL/min)</b>	<b>Concentração inicial do Adsorbato (ppm)</b>	<b>Quantidade Adsorvida (mg/g)</b>
25	0,15	37,48	0,2472
25	0,25	37,48	0,2803
25	0,25*	37,48	0,4236

(\*) Bauxita tratada com microemulsão de amida-60 e butanol

Tabela AI.3 – Resumo dos resultados experimentais para adsorção de azobenzeno em filtrol

<b>Temperatura do Leito de Adsorvente (°C)</b>	<b>Vazão de óleo (mL/min)</b>	<b>Concentração inicial do Adsorbato (ppm)</b>	<b>Quantidade Adsorvida (mg/g)</b>
25	0,15	37,476	0,1249
25	0,25	37,476	0,1911
25	0,25*	37,476	0,6035

(\*) Filtrol tratado com microemulsão de amida-60 e butanol

### **Conclusão**

Os resultados obtidos mostram que a taxa de remoção do azobenzeno do óleo lubrificante usado foi satisfatória. Foi verificado que a bauxita possui uma capacidade de remoção maior que da argila ativada Filtrol-24 e que ambas não sofrem influência significativa com o aumento do tamanho do leito ou da temperatura.

---

## **Anexos**

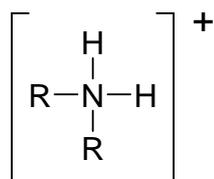
---

## ANEXO A

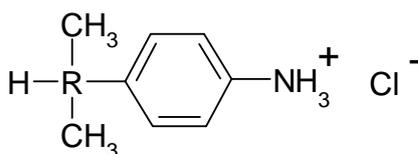
### - ESTRUTURA DOS TENSOATIVOS -

#### CATIÔNICOS:

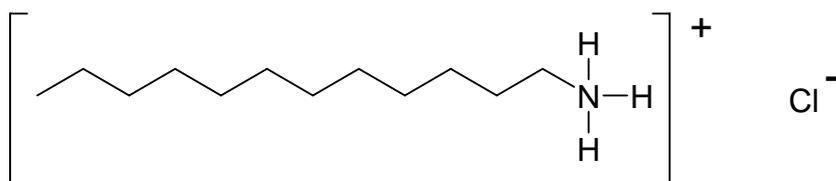
##### *Diquaternário de Amônio*



##### *Cloreto de alquil-dimetil-benzil-amônio*



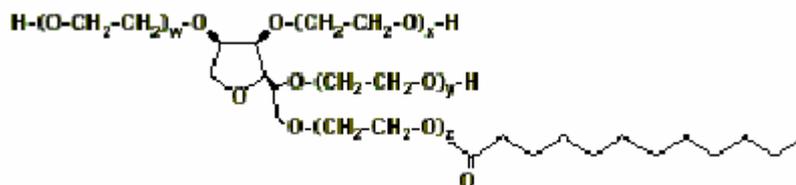
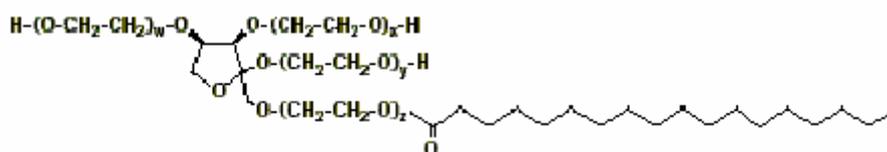
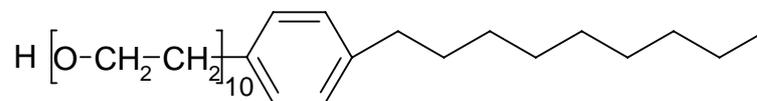
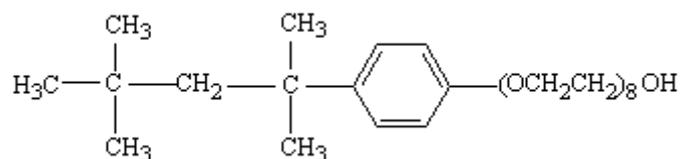
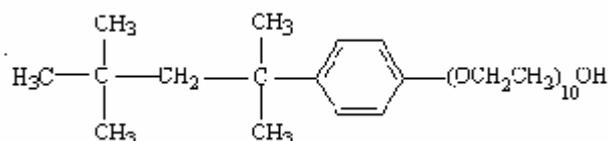
##### *Cloreto de Dodecilamina: CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>*

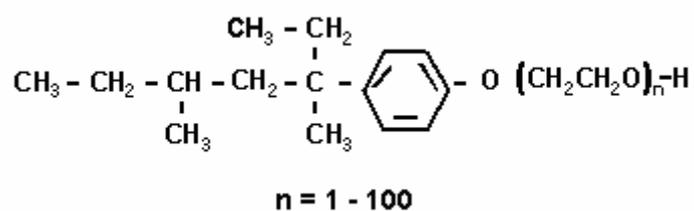


#### ANIÔNICO:

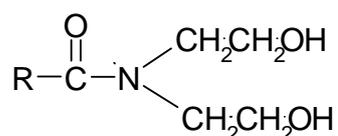
##### *Óleo de Coco Saponificado (OCS)*



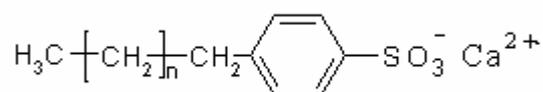
**NÃO IÔNICOS:****Tween 20:** Mono Polioxietileno(20) Sorbitol monolaurato**Tween 80:** Mono Polioxietileno(20) Sorbitol mono-oleato**Triton N-101****Triton X-114:** Octil penol polietileno glicol éter**Triton X-100:** Octil penol polietileno glicol éter

**Nonil-fenol-poli-etoxilado**

**Amida-60:** Dietanolamida de ácido graxo de babaçu

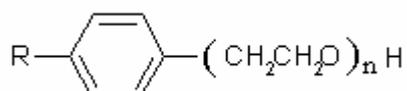
**Lauril-éter-sulfato de sódio****NÃO IÔNICO + ANIÔNICO:****Tensiofix PM**

É formado a partir da mistura de dois tensoativos, um iônico tipo Alquil-aril-sulfonato de cálcio.



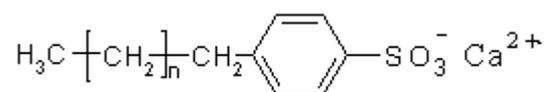
Onde n = 10-16

e outro não iônico; Alquil-aril álcool polietoxilado.



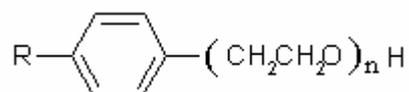
**Tensiofix CS**

É formado a partir da mistura de dois tensoativos, um iônico tipo Alquil-aril-sulfonato de cálcio.

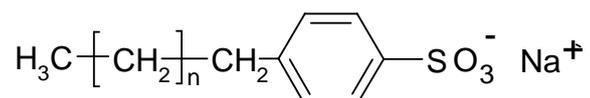


Onde  $n = 10-14$

e outro não iônico; Alquil-aril álcool polietoxilado.

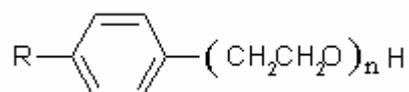
**Tensiofix B8426**

É formado a partir da mistura de dois tensoativos, um iônico tipo alquil-aril-sulfonato de sódio.



Onde  $n = 10-16$

e outro não iônico tipo alquil-aril álcool polietoxilado.



## ANEXO B

### - DIAGRAMAS DE FASES -

#### TENSIOFIX 8426

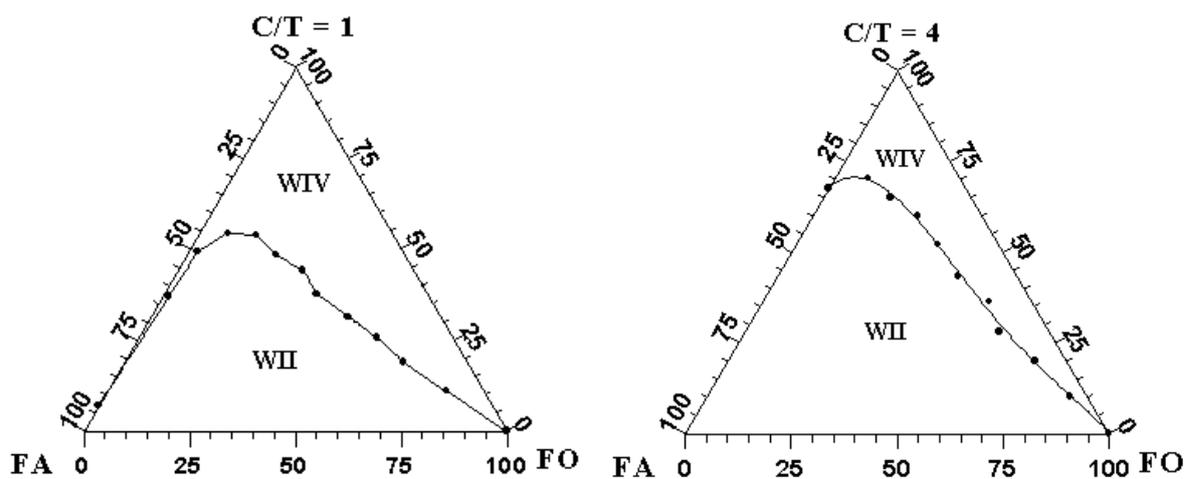


Figura AB.1 – Diagramas pseudoternário para o sistema tensiofix 8426/n-butanol/hexano/água

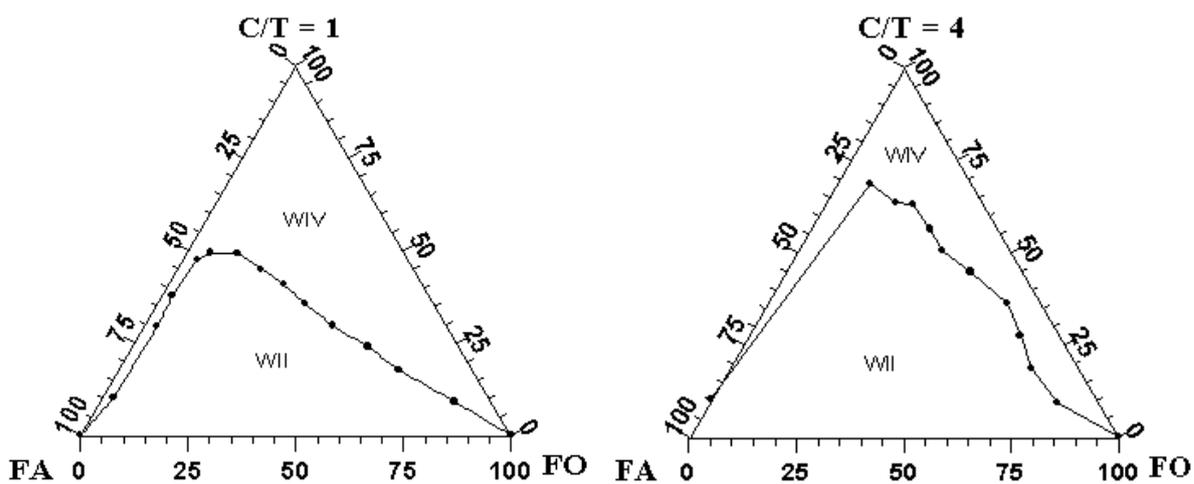


Figura AB.2 – Diagramas pseudoternário para o sistema tensiofix 8426/n-butanol/querosene/água

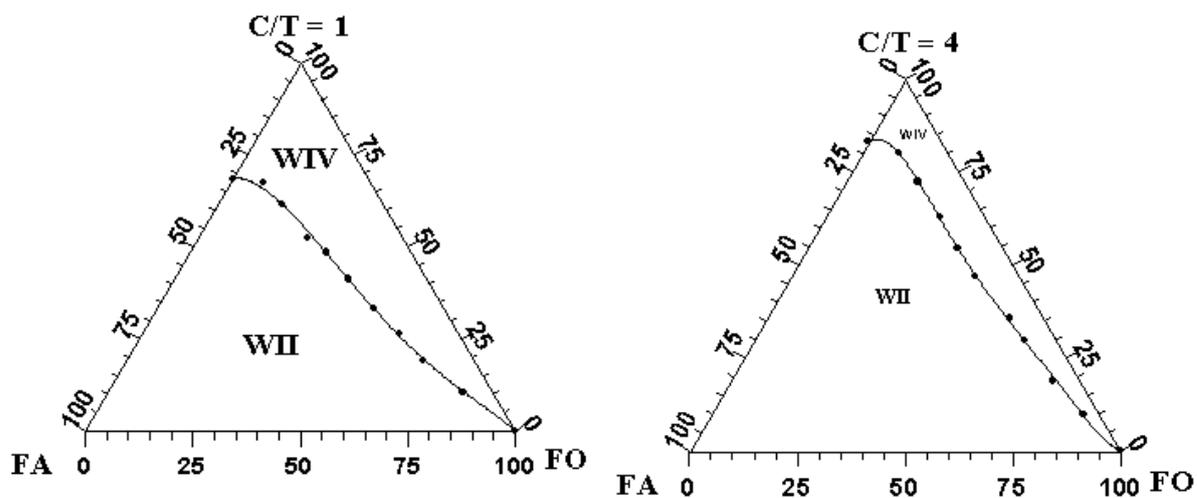


Figura AB.3 – Diagramas pseudoternário para o sistema tensiofix 8426/álcool isoamílico/hexano/água

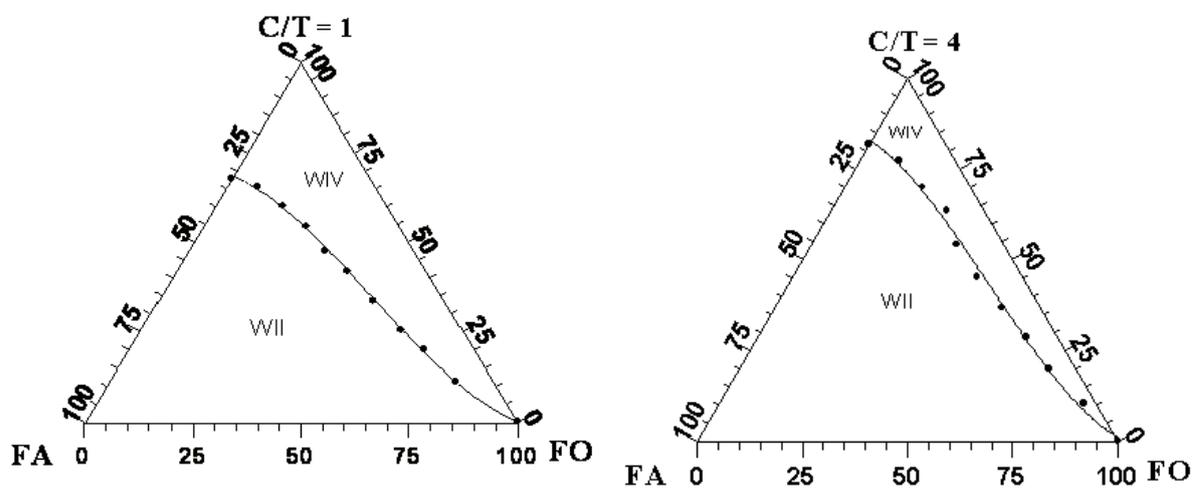


Figura AB.4 – Diagramas pseudoternário para o sistema tensiofix 8426/álcool isoamílico/querosene/água

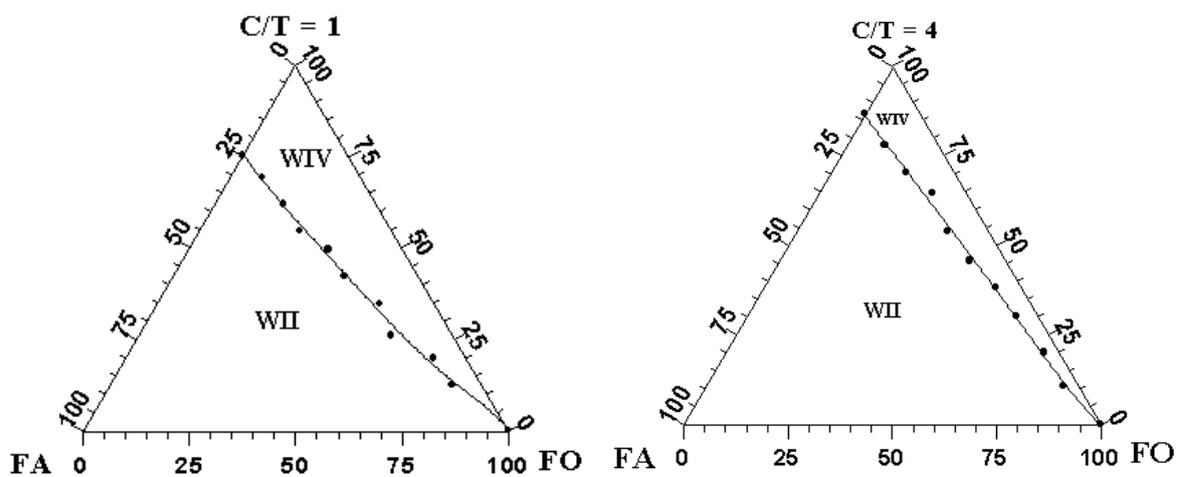


Figura AB.5 – Diagramas pseudoternário para o sistema tensiofix 8426/n-octanol/hexano/água

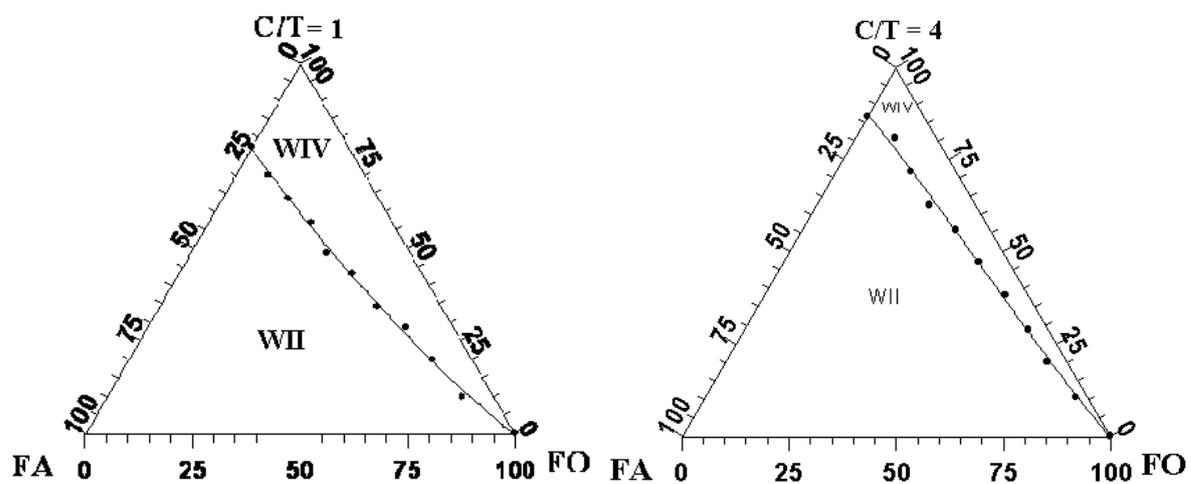


Figura AB.6 – Diagramas pseudoternário para o sistema tensiofix 8426/n-octanol/querosene/água

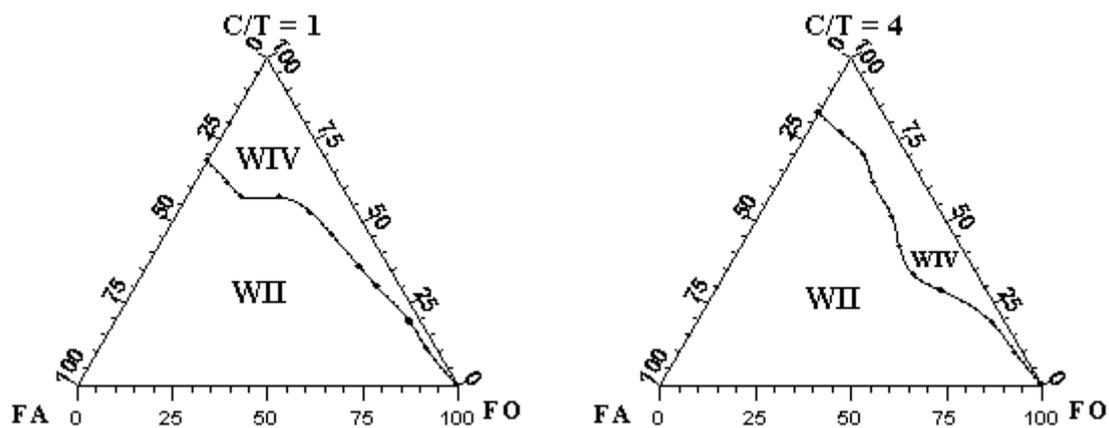


Figura AB.7 - Diagrama pseudoternário para o sistema tensiofix 8426/álcool isoamílico/óleo de coco/água

#### AMIDA 60

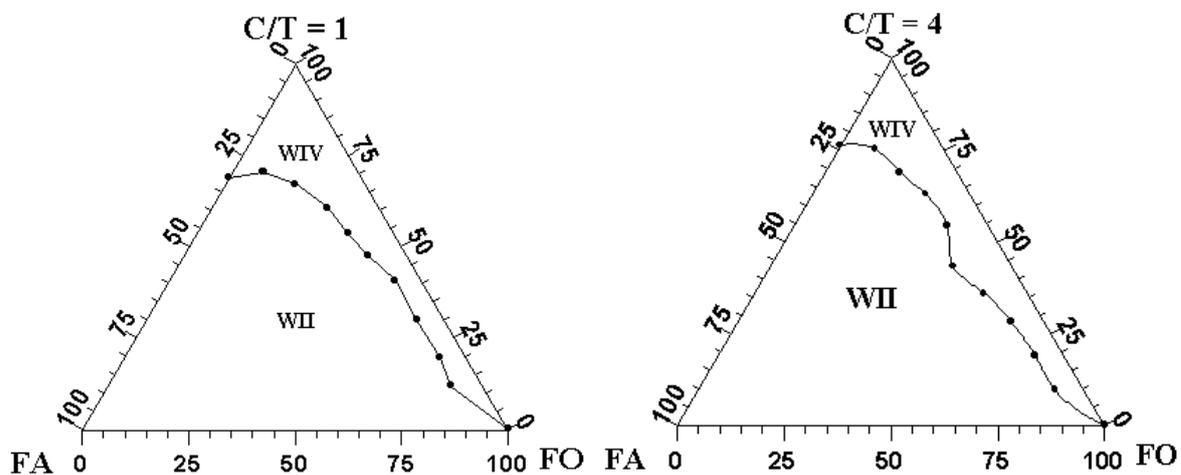


Figura AB.8 - Diagrama pseudoternário para o sistema amida 60/n-butanol/hexano/água

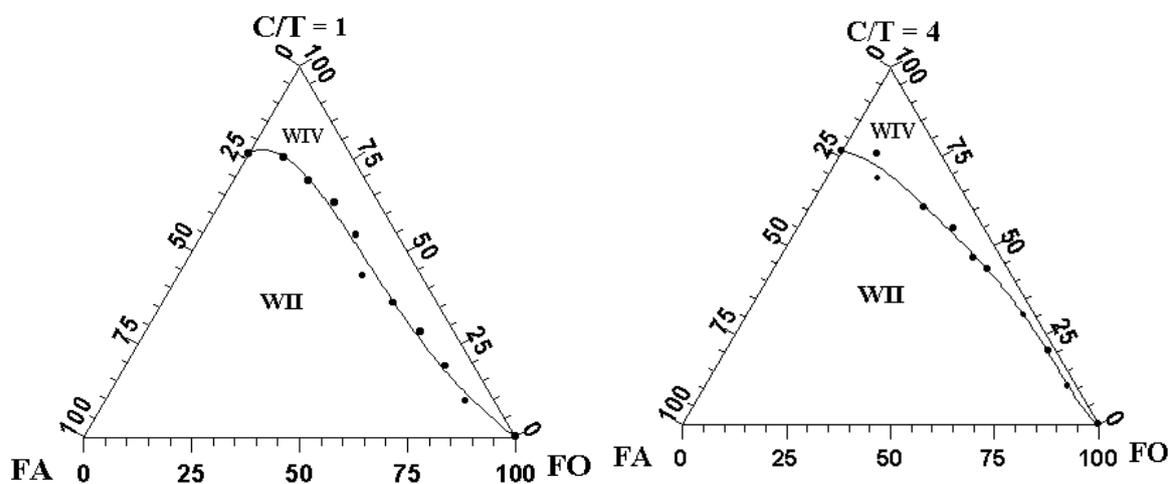


Figura AB.9 - Diagrama pseudoternário para o sistema: amida 60/n-butanol/querosene/água.

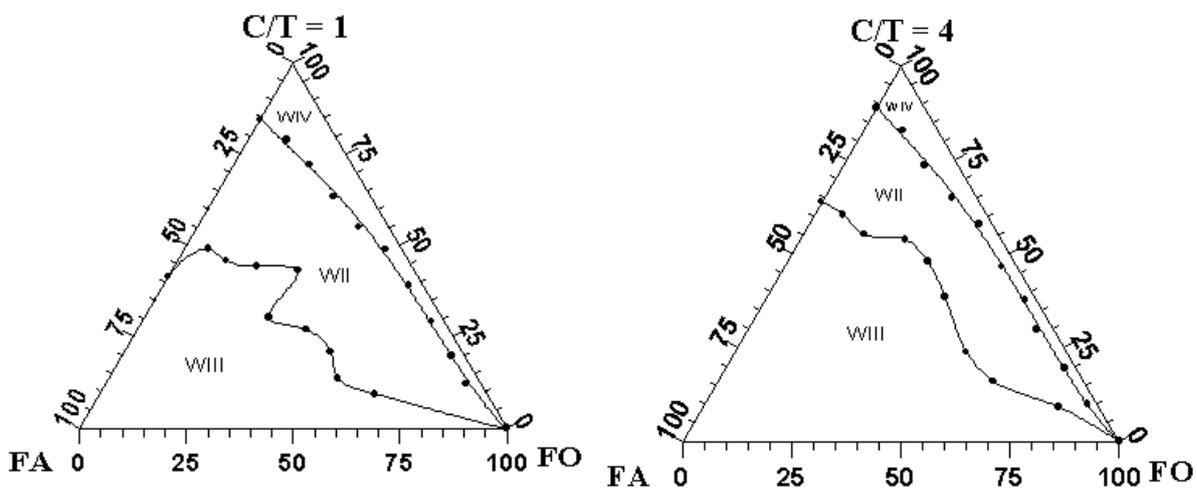


Figura AB.10 - Diagrama pseudoternário para o sistema: amida 60/álcool isoamílico/querosene/água.

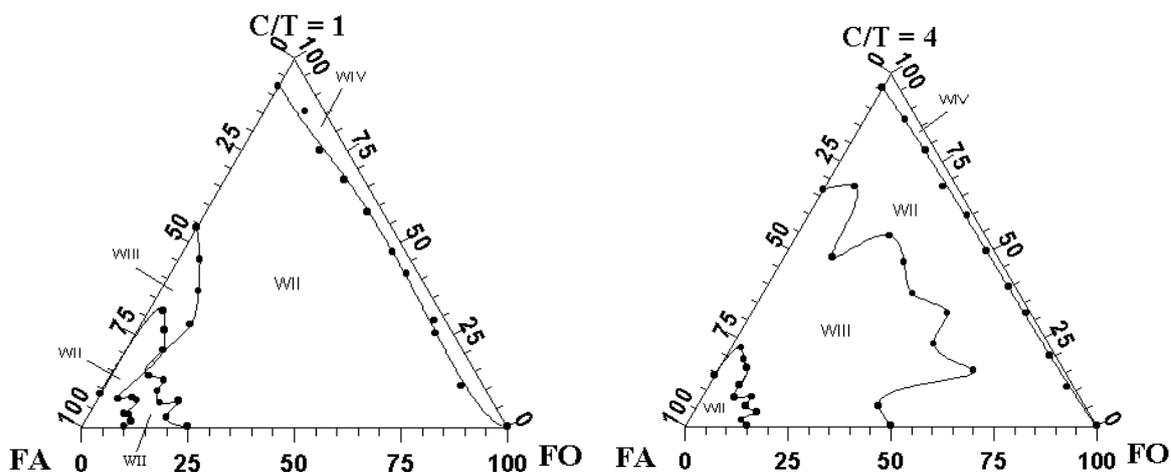


Figura AB.11 - Diagrama pseudoternário para o sistema: amida 60/n-octanol/querosene/água

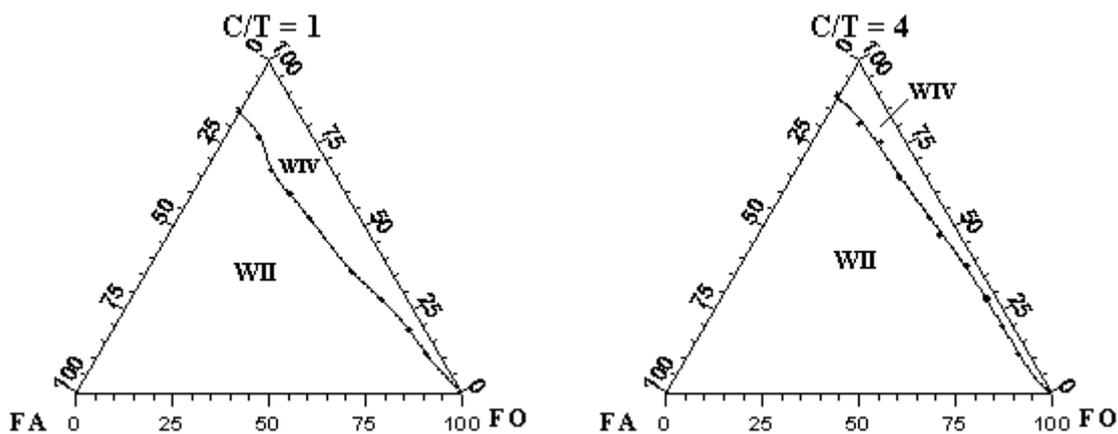


Figura AB.12 - Diagrama pseudoternário para o sistema: amida 60/álcool isoamílico/óleo de coco/água.

## TRITON X114

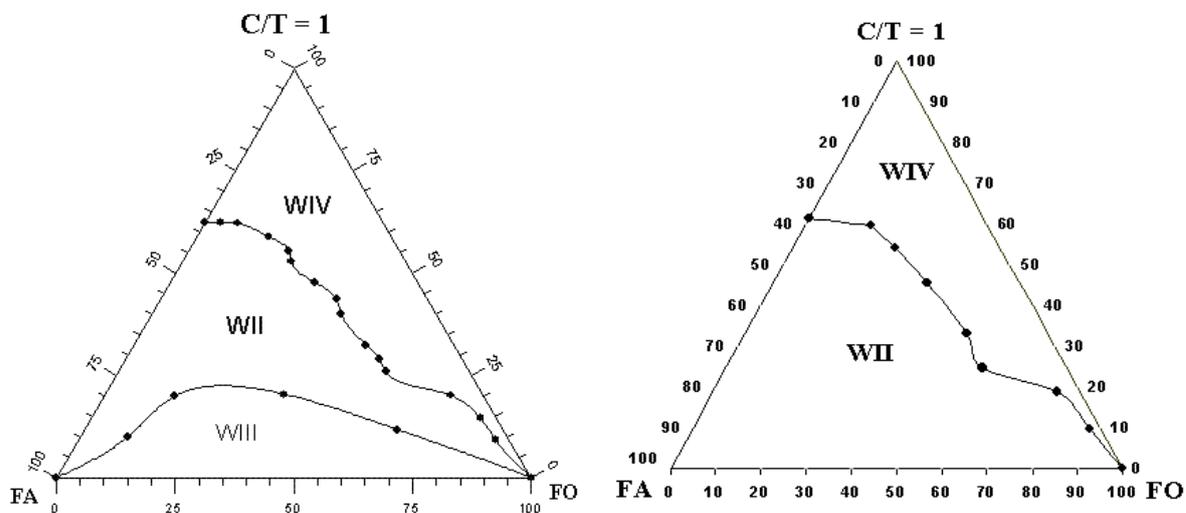


Figura AB.13. – Influência da fase orgânica no sistema: triton X114, n-butanol, água, com as fases orgânicas: querosene e hexano

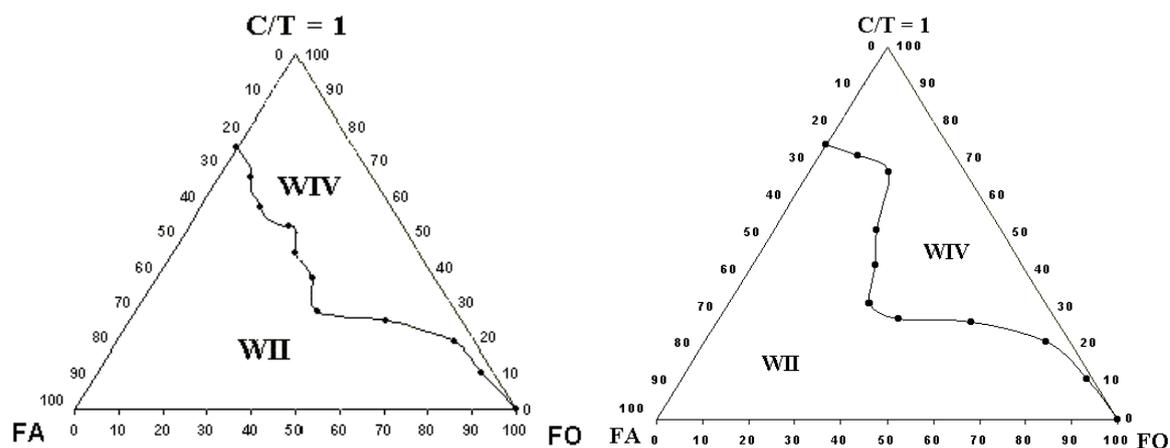


Figura AB.14. – Influência da fase orgânica no sistema: triton X114, álcool isoamílico, água, com as fases orgânicas: querosene e hexano

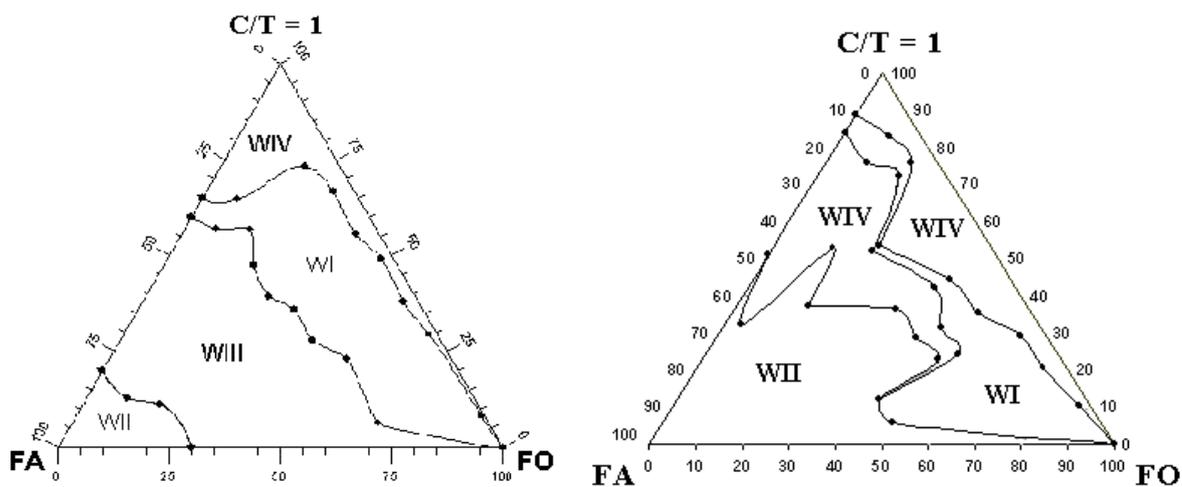


Figura AB.15 – Influência do cotensoativo no sistema: triton X114, óleo naftênico degradado e água com os cotensoativos: butanol e isoamílico

#### CLORETO DE DODECILAMINA

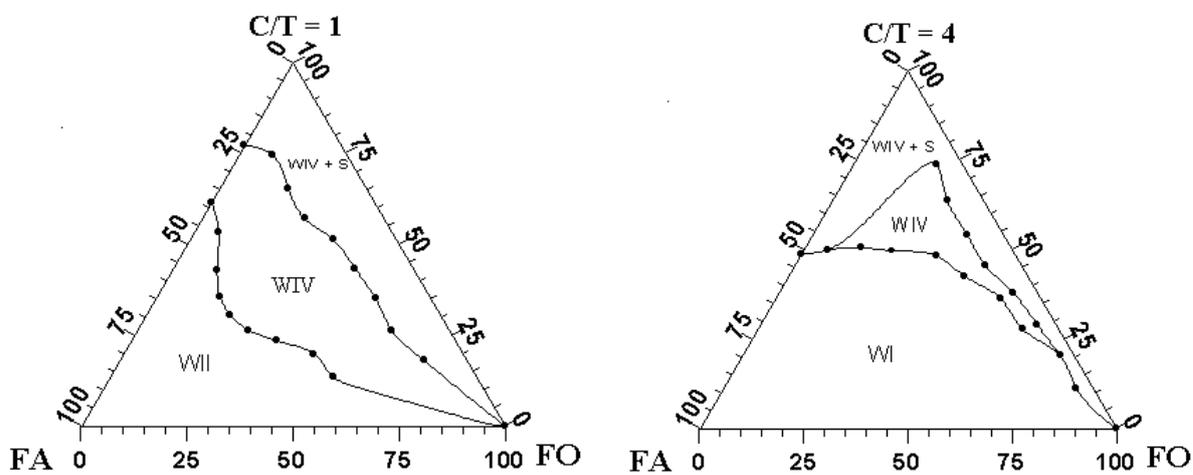


Figura AB.16 - Influência da fase orgânica no sistema: cloreto de dodecilamina, álcool isoamílico, água, com as fases orgânicas: hexano e óleo de coco

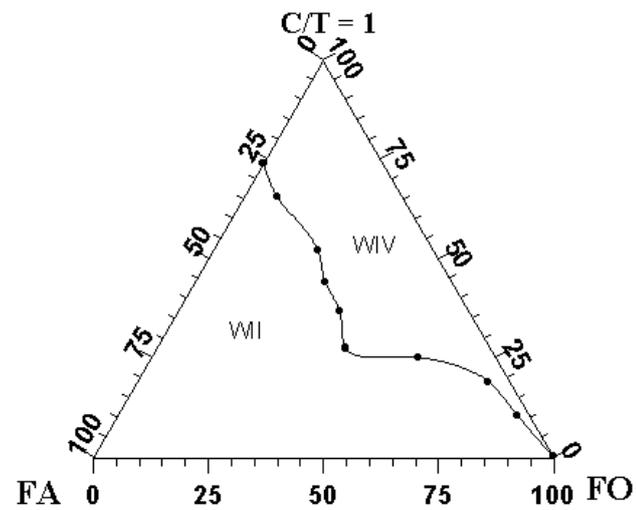
**TRITON N101**

Figura AB.17 - Diagrama pseudoternário para o sistema: triton N101, álcool isoamílico, querosene e água

**ANEXO C**  
**- DADOS EXPERIMENTAIS DE IAT -**

Tabela AC. 1 - Dados de acidez para o sistema óleo isolante/diatomita impregnada por microemulsão tensiofix 8426 a 60, 80 e 100°C.

Massa adsorvente	IAT (mg KOH/g) 60°C	IAT (mg KOH/g) 80°C	IAT (mg KOH/g) 100°C
0,0 g	0,19	0,19	0,19
<b>1,0 g</b>	<b>0,17</b>	<b>0,18</b>	<b>0,18</b>
<b>2,0 g</b>	<b>0,14</b>	<b>0,16</b>	<b>0,18</b>
<b>3,0 g</b>	<b>0,14</b>	<b>0,13</b>	<b>0,17</b>
<b>5,0 g</b>	<b>0,09</b>	<b>0,11</b>	<b>0,16</b>
<b>8,0 g</b>	<b>0,09</b>	<b>0,11</b>	<b>0,14</b>
<b>10,0 g</b>	<b>0,07</b>	<b>0,07</b>	<b>0,12</b>
<b>15,0 g</b>	<b>0,06</b>	<b>0,07</b>	<b>0,10</b>
<b>18,0 g</b>	<b>0,06</b>	<b>0,06</b>	<b>0,09</b>
<b>20,0 g</b>	<b>0,05</b>	<b>0,06</b>	<b>0,08</b>
<b>25,0 g</b>	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>
30,0 g	0,05	0,05	0,05

Tabela AC. 2 - Dados de acidez para o sistema óleo isolante/diatomita impregnada por microemulsão amida-60 a 60, 80 e 100°C.

Massa adsorvente	IAT (mg KOH/g) 60°C	IAT (mg KOH/g) 80°C	IAT (mg KOH/g) 100°C
0,0 g	0,19	0,19	0,19
<b>1,0 g</b>	<b>0,19</b>	<b>0,21</b>	<b>0,21</b>
<b>2,0 g</b>	<b>0,19</b>	<b>0,19</b>	<b>0,19</b>
<b>3,0 g</b>	<b>0,19</b>	<b>0,19</b>	<b>0,19</b>
<b>5,0 g</b>	<b>0,08</b>	<b>0,18</b>	<b>0,18</b>
<b>8,0 g</b>	<b>0,08</b>	<b>0,17</b>	<b>0,17</b>
<b>10,0 g</b>	<b>0,08</b>	<b>0,17</b>	<b>0,16</b>
<b>15,0 g</b>	<b>0,08</b>	<b>0,16</b>	<b>0,16</b>
<b>18,0 g</b>	<b>0,08</b>	<b>0,14</b>	<b>0,15</b>
<b>20,0 g</b>	<b>0,09</b>	<b>0,12</b>	<b>0,11</b>
<b>25,0 g</b>	<b>0,09</b>	<b>0,09</b>	<b>0,09</b>
30,0 g	0,09	0,09	0,09

## ANEXO D

### - CURVAS DE CORRELAÇÃO DO AZOBENZENO -

#### CURVA DE CALIBRAÇÃO COM PADRÃO DE AZOBENZENO

A figura AD.1 apresenta a curva de calibração obtida para a concentração de azobenzeno entre 2 e 80 ppm (n = 9 pontos). A equação da reta obtida é do tipo  $A = 0,0033C + 0,004$  ( $R^2=0,9995$ ), onde A é a absorbância, C é a concentração de azobenzeno em ppm e  $R^2$  é o coeficiente de correlação dos dados obtidos.

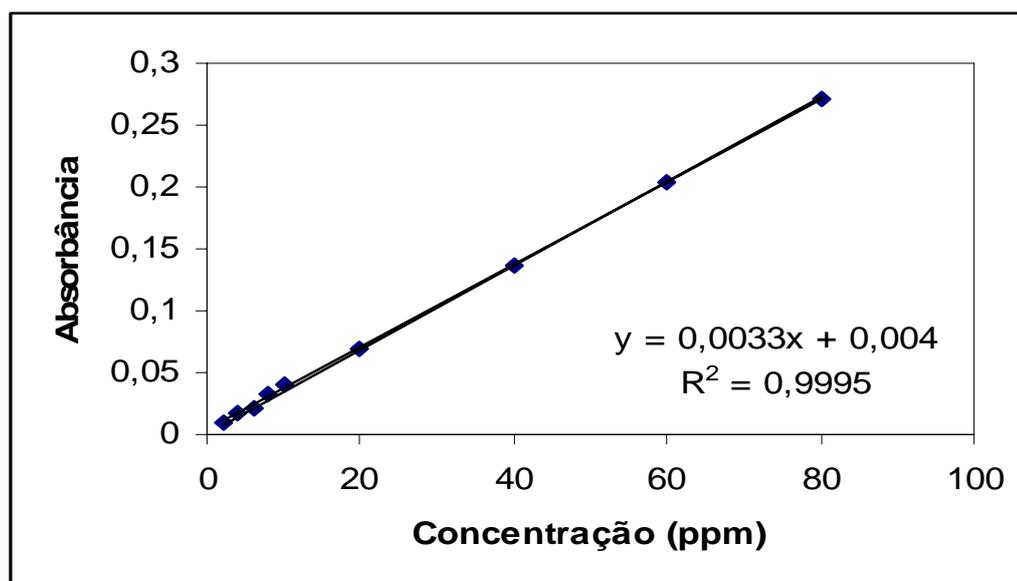


FIGURA AD.1 – Curva de calibração com padrão de azobenzeno

### CURVA DE CORRELAÇÃO IAT X TEOR DE AZOBENZENO

A figura AD.2 apresenta a curva de correlação obtida para o óleo isolante da LUBNOR oxidado em quadro diferentes níveis. A equação da reta obtida é do tipo  $IAT = 0,0006C + 0,0738$  ( $R^2=0,968$ ), onde IAT é o Índice de Acidez Total em mg KOH/g, C é a concentração de azobenzeno em ppm e  $R^2$  é o coeficiente de correlação dos dados obtidos.

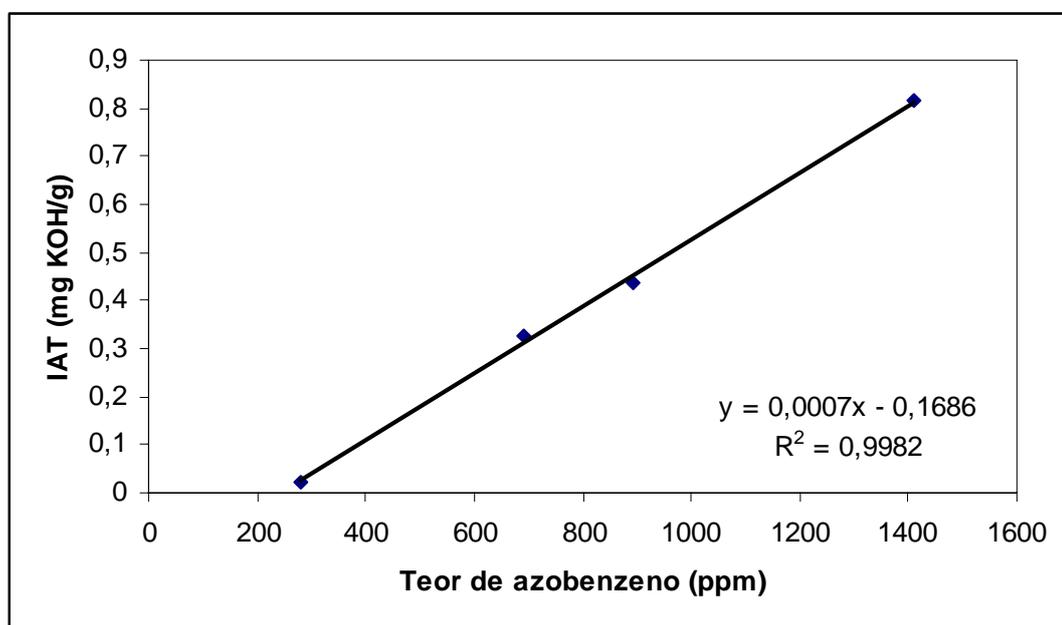


FIGURA AD.2 – Curva de correlação IAT x teor de azobenzeno.

**ANEXO E**  
**- PUBLICAÇÕES -**

# Adsorption of Oxygenates from Used Transformer Oil Using Surfactant- and Microemulsion-Impregnated Clays

A. Cristina M. Silva,<sup>†</sup> Tereza N. Castro Dantas,<sup>†</sup> and Eduardo L. Barros Neto<sup>†</sup>

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química,  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Avenida Senador  
Salgado Filho s/n, Campus Universitário, Lagoa Nova, 59.072-970 Natal, RN, Brazil

Célio L. Cavalcante, Jr.\*<sup>‡</sup>

Grupo de Pesquisas em Separações por Adsorção (GPSA), Departamento de Engenharia Química,  
Universidade Federal do Ceará (UFC), Campus do Pici, Bl. 709, 60.455-760 Fortaleza, CE, Brazil

This paper presents batch adsorption experimental results for oxygenate removal from used transformer oil using surfactant- and microemulsion-impregnated diatomite as adsorbents. The efficiency of the removal is evaluated by total acidity number (TAN) analysis (ASTM method D-974). TAN results decreased from 0.17 mg of KOH/g to as low as 0.07–0.09 mg of KOH/g for some of the impregnated diatomite samples.

## Introduction

The regeneration of used oil has been done commercially using clays (Fuller's Earth, Bentonite, and Bauxite) to remove the oxygenates formed with aging of the oil.<sup>1–6</sup> Several studies using other adsorbents (e.g., silica gel,<sup>7</sup> zeolites,<sup>8</sup> and activated carbon<sup>9</sup>) have not proved to be more efficient than activated clays for oxygenate removal from used spent oil. In a previous study,<sup>10,11</sup> we have shown the capacity of Filtrol-24 to effectively remove oxygenates from used transformer oil, bringing the oil sample practically to the same original condition of the fresh oil.

Diatomite, largely available in Brazil, is a hydrous form of silica or opal composed of depositional, consolidated skeletal remains of unicellular aquatic plankton. The mineral composition is primarily biogenic silica, detritus, and shale.<sup>12</sup> Unfortunately, batch adsorption runs with pure diatomite did not present the same effectiveness of Filtrol-24 for oxygenate removal from used oil.<sup>13</sup>

Surfactants have been largely studied for selective removal of several metallic cations, such as Cd, Cu, and Cr.<sup>14</sup> Microemulsions are thermodynamically stable, isotropic fluid mixtures of water, oil, surfactant, and, in many cases, also a cosurfactant.<sup>15,16</sup> In the past few decades, the use of microemulsions in several fields has been the focus of researchers because of their variety of technological applications (e.g., cosmetics, agriculture, food, biomedical applications, metal recovery, enhanced oil recovery, combustion, organic reactions, etc.).<sup>17,18</sup>

In this paper, we present batch adsorption results for samples of pure diatomite and for diatomite impregnated with surfactants or microemulsions in order to evaluate its effect on their capacity for oxygenate removal from used insulating oil from transformer.

**Table 1. TAN for Used Oil Treated with Surfactant-Impregnated Diatomite**

adsorbent	surfactant	type of surfactant	TAN (mg of KOH/g)
diatomite			0.16
diatomite	ammonia diquateryary	cationic	0.16
diatomite	alkyl chloride	cationic	0.11
diatomite	Amide-60 <sup>a</sup>	cationic	0.07
diatomite	Tween-80 <sup>a</sup>	nonionic	0.35
diatomite	Tween-20 <sup>a</sup>	nonionic	0.26
diatomite	lauryl ether sodium sulfate	nonionic	0.21
diatomite	polyethoxylated nonylphenol	nonionic	0.20
diatomite	N-101 <sup>a</sup>	nonionic	0.14

<sup>a</sup> Commercial brand names.

## Experimental Section

The original adsorbent employed in this study was crude diatomite, from Ceará-Mirim, RN, Brazil, calcinated at 980 °C and then ground in a ball mill. Its chemical composition was 1.90% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 72.70% SiO<sub>2</sub>, 0.48% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.08% TiO<sub>2</sub>, 0.32% CaO, 0.15% MgO, 2.00% Na<sub>2</sub>O, 0.11% K<sub>2</sub>O, <0.05% MnO, <0.07% CuO, and 22.00% loss on ignition.<sup>19</sup> A sample of used transformer oil taken from a 45 kVA transformer, gently supplied by CEMEC S/A (Fortaleza, CE, Brazil), was used for these studies with a total acidity number (TAN) of 0.17 mg of KOH/g.

Surfactants and microemulsion materials that were used for impregnating the crude diatomite may be found in Tables 1 and 2. The surfactant-impregnated diatomite samples were prepared using 10 g of diatomite, 1 mL of surfactant, and 40 mL of distilled water. The mixture was shaken and then dried at 100 °C for 24 h. Microemulsion-impregnated diatomite samples were prepared using 10 g of diatomite and 20 mL of microemulsion. The mixture was shaken and then dried at 65 °C for 48 h.

A batch adsorber (25 g) was used to contact the adsorbent treated with surfactant or microemulsion samples (10 g) with the used oil. All experiments were done at 50 °C, for 48 h, with continuous stirring until

\* To whom correspondence should be addressed. Tel: (55)-(85)288-9611. Fax: (55)(85)288-9601. E-mail: celio@ufc.br.

<sup>†</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

<sup>‡</sup> Universidade Federal do Ceará.

**Table 2. TAN for Used Oil Treated with Microemulsion Diatomite**

adsorbent	microemulsion	type of surfactant	type of microemulsion	TAN (mg of KOH/g)
diatomite				0.16
diatomite	saponified coconut oil	anionic	oil continuous	0.62
diatomite	dodecylamine	cationic	oil continuous	0.17
diatomite	PM/CS-8 <sup>a</sup>	nonionic + anionic	oil continuous	0.29
diatomite	8426-18 <sup>a</sup>	nonionic + anionic	oil continuous	0.23
diatomite	8426-10 <sup>a</sup>	nonionic + anionic	water continuous	0.12
diatomite	8426-25 <sup>a</sup>	nonionic + anionic	bicontinuous	0.09

<sup>a</sup> Commercial brand names.

equilibrium. Preliminary runs showed that 48 h provided a sufficient time for equilibrium to be reached. Following this treatment, the oil was sampled to analyze the TAN (ASTM method D-974), which is directly related to the amount of oxygenates in the oil.

## Results

Table 1 shows some results for diatomite impregnated with surfactants, along with the result for nontreated diatomite. It may be noticed that, in general, the cationic surfactant impregnation presented better results than nonionic surfactants. This should be related to the attraction of carbonyl groups to the positive cationic head of the surfactants. Nonionic surfactant impregnation, on the other hand, have actually contributed to the increase of TAN numbers (probably because of dissolution of the surfactants from the impregnated diatomite) and should thus be avoided for oxygenate removal from oil.

Table 2 shows results for diatomite impregnated with microemulsions. In this case, the nature of the surfactants apparently did not have a significant influence on the effectiveness of the oxygenate removal from used spent oil. The largest effects are related to the nature of the microemulsion (oil, water, or bicontinuous). The water and bicontinuous microemulsions did decrease TAN values to a certain extent, whereas the oil continuous microemulsions showed no effective results for oxygenate removal and had actually increased TAN values in some cases.

A continuous-flow apparatus will latter be used to evaluate the samples (amide-60 surfactant impregnated diatomite and 8426-25 microemulsion impregnated diatomite) in order to check their stability and long-range performance for oxygenate removal from used transformer oil.

## Acknowledgment

The authors acknowledge financial contribution from FINEP/CTPETRO program (Agreement No. 6.500.002.500) and the assistanceship for Ms. Silva's Ph.D. studies provided by ANP (Agencia Nacional de Petróleo, Brazil).

## Literature Cited

- (1) Stefens, M. N.; Spencer, D. F. *Petroleum Refining Processes*; PA, 1956.
- (2) Grim, R. E. *Applied Clay Mineralogy*; McGraw-Hill: New York, 1962.

(3) Kalichevsky, V. A.; Kobe, K. A. *Petroleum Refining with Chemicals*; McGraw-Hill: New York, 1958.

(4) Raab, E. L.; Benignns, P. G.; Blenkle, G. L.; et al. *IEEE Guide for Acceptance and Maintenance of Insulating Oil in Equipment*; The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc.: New York; 1969; No. 64.

(5) Benton, C. I. *Chemical Technology Lubricant*; McGraw-Hill: New York, 1992.

(6) Gureev, A. A.; Evdokimov, A. Y.; Fal'kovich, M. I.; Solodovnikova, V. T. Regeneration of Used Industrial Oils. *Manuf. Process.* **1984**, 327–329.

(7) Stagner, B. A. *Chemical Refining of Petroleum*; John Wiley & Sons: New York, 1943.

(8) Jovanovic, N.; Skala, D.; Marjanovic, M.; Stankovic, M.; Zerarka, T. The Possibility of Zeolite Application in the Used Motor Oil Refining Process. *Zeolites* **1985**, 653–658.

(9) Kalichevsky, V. A.; Kobe, K. A. *Petroleum Refining with Chemicals*; McGraw-Hill: New York, 1958.

(10) Silva, A. C. M. Recuperação de óleos isolantes por Adsorção. Master Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brazil, 2000.

(11) Silva, A. C. M.; Guimarães, M. C.; Dantas, T. N. C.; Araújo, M. A. S.; Cavalcante, C. L., Jr. Recovery of Used Lubricant Oils by Adsorption. International Conference on Fundamentals of Adsorption: Nagasaki, Japan, 2001.

(12) Akin, S.; Schembre, J. M.; Bhat, S. K.; Kovscek, A. R. Spontaneous Imbibition Characteristics of Diatomite. *J. Pet. Sci. Eng.* **2000**, 25, 149–165.

(13) Silva, A. C. M.; Dantas, T. N. C.; Araújo, M. A. S.; Cavalcante, C. L., Jr. Adsorption of Oxygenates from Used Lubricant Oil: Evaluation of Microemulsion Impregnated Clays. AIChE Annual Meeting, Reno, NV, Nov 2001.

(14) Malakul, P.; Srinivasan, K. R.; Wang, H. Y. Metal Adsorption and Desorption Characteristics of Surfactant-Modified Clay Complexes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 4296–4301.

(15) Evilevitch, A.; Lobaskin, V.; Olsson, U.; Linsen, P.; Schurtenberger, P. Structure and Transport Properties of a Charged Spherical Microemulsion System. *Langmuir* **2001**, 17 (4), 1043–1053.

(16) Nagarajan, R. Molecular Theory of Microemulsions. *Langmuir* **2000**, 16, 6400–6415.

(17) Paul, K. B.; Moulik, S. P. Microemulsions: an Overview. *J. Dispersion Sci. Technol.* **1997**, 18 (4), 301–367.

(18) Tenjarla, S. Microemulsions: an Overview and Pharmaceutical Applications. *Crit. Rev. Ther. Drug Carrier Syst.* **1999**, 16 (5), 461–521.

(19) Melo, M. A. F. Estudo em Escala Laboratorial, da Calcinção com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaCl de alguns Diatomitos do Rio Grande do Norte, para Uso Auxiliar de Filtração no Refino de Açúcar. Ph.D. Dissertation, USP, São Paulo, Brazil, 1989.

Resubmitted for review January 23, 2002  
Revised manuscript received January 23, 2002  
Accepted April 12, 2002



# Reclamation of Used Transformer Oil by Adsorption<sup>©</sup>

A. CRISTINA M. SILVA, MÔNICA C. GUIMARÃES ALBUQUERQUE and CÉLIO L. CAVALCANTE, JR.

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Departamento de Engenharia Química

Fortaleza, CE, 60.455-760, Brazil

and

TEREZA N. CASTRO DANTAS

Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

59.072-970, Natal, RN, Brazil

and

M. ADELINA SANTOS ARAÚJO

Petrobras

Cenpes–Setor de Lubrificantes

Cidade Universitária

Rio de Janeiro, RJ, 21.949-900, Brazil

*This study presents an evaluation of the removal of degradation products from used transformer oil using a commercial activated clay in batch experiments, at temperatures between 60° and 100 °C. Experimental data were correlated by means of Total Acid Number Analysis, ASTM D 3339. As qualitative measurements of the efficiency of the treatment, ASTM color methodology and infrared spectroscopy analysis were employed. Equilibrium isotherms showed a type I behavior and were correlated by both Langmuir and Freundlich equations. Pore diffusion coefficients were also obtained in the order of  $10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s and showed typical Arrhenius dependence with temperature. Infrared spectroscopy indicated that carbonyl groups present in the used oil were not present after treatment with the clay, thus proving this to be an efficient method for recovery and possible commercial reutilization of used lubricant oils.*

## KEY WORDS

Reclamation of Lubricants; Adsorption; Acidity

## INTRODUCTION

Concern about the inadequate disposal of used lubricating oils has been enhanced in recent years, due to more strict standards by environmental regulatory agencies worldwide. In Brazil, regulation by the National Environmental Council states that all used lubricating oils have to be treated in a way not harmful to the environment. Used lubricants, if adequately regenerated, have an important economical potential, since they have usually 60-85% of lubricant fraction, while crude oil has 10-15% of lubricants (Araújo, (1)).

Special lubricating oils are used to insulate and refrigerate electrical equipment, such as transformers and circuit breakers (Kelly and Myers, (6)). These oils, after usage, may be regenerated to recover their original properties and be used again. It is desired that, after treatment, the used oils improve color, decrease Total Acid Number (TAN) and degradation products content.

Final manuscript approved January 10, 2003  
Review led by Richard Rush

## NOMENCLATURE

$b, b'$	= Langmuir constant, or Freundlich constant, or adsorption constant	
$C_o$	= initial liquid phase concentration	meq.g/g
$C$	= liquid phase concentration	meq.g/g
$D$	= pore diffusion coefficient	m <sup>2</sup> /s
$E$	= activation energy	Kcal/mol
$K$	= Henry's law constant	
$M_t$	= uptake at time t	g
$M_\infty$	= uptake at equilibrium	g

$n$	= Freundlich equation constant	
$q_n$	= positive roots of Eq. [3]	
$q$	= adsorbed phase concentration	meq.g/g
$q_s$	= adsorbed phase concentration at saturation	meq.g/g
$R$	= correlation factor	
$r$	= adsorbent particle radius	m
$t$	= time	s
$TAN$	= total acid number	MgKOH/g
$V$	= particle volume	
$\alpha$	= adsorbed fraction	

Macro and Mesopores Volume	0.273 cm <sup>3</sup> /g (to 79 Å)
Solid Density	1.66 g/cm <sup>3</sup>
Apparent Density	1.14 g/cm <sup>3</sup>
Void Fraction	31%
Average Particle Diameter	0.57 mm
BET Surface Area	392 m <sup>2</sup> /g

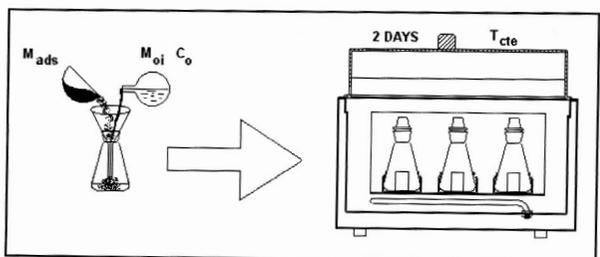


Fig. 1—Equilibrium experimental setup.

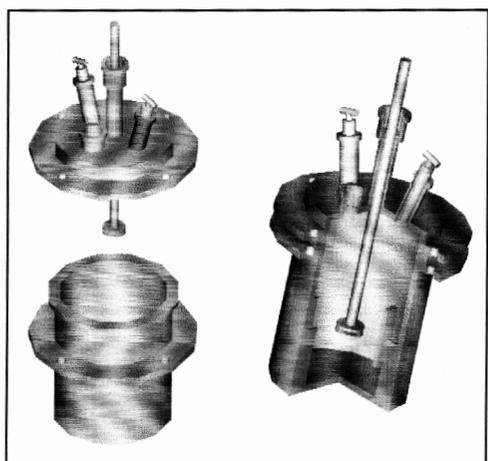


Fig. 2—Diffusion measurements setup (Cavalcante Jr., (3)).

Several authors have reported the use of adsorption for oxygenated compounds removal from transformer oils (Johnson, (4); Stagner, (10); Kalichevsky and Kobe, (5); Nelson, (7); Stephens and Spencer, (11); Bell, (2)). However little is actually known about the fundamental properties of adsorption involved in this process. So the authors decided, after testing other adsorbents (such as bauxite, natural clays and bentonite), to evaluate more deeply the adsorption phenomena involved in the usage of a commercial activated clay (Filtrol-24™), that had proved to be the most efficient material in the preliminary research (Silva, (9)). Adsorption isotherms and pore diffusion coefficients are presented for batch experiments in liquid phase.

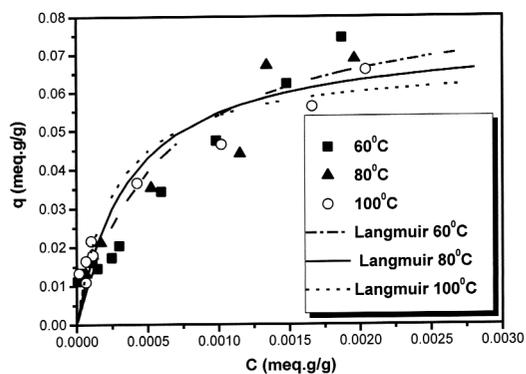


Fig. 3—Adsorption isotherms of oxygenated products from used transformer oil in activated clay (lines are Langmuir fit).

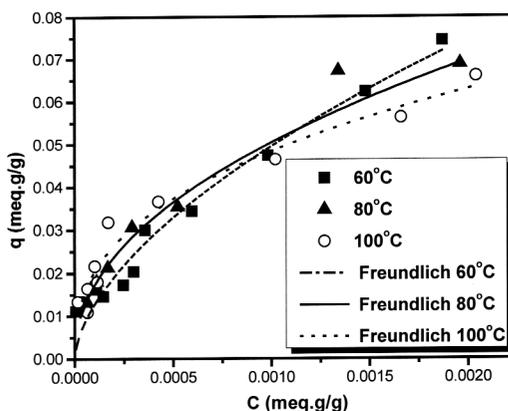


Fig. 4—Adsorption isotherms of oxygenated products from used transformer oil in activated clay (lines are Freundlich fit).

## EXPERIMENTAL

The adsorbent employed in this work was a commercial activated clay Filtrol-24™, from Engelhard, kindly provided by NASC. Its physical properties are shown in Table 1. Used transformer oil taken from a 45 kVA transformer was kindly provided by CEMEC (Construções Eletromecânicas S.A. – Brazil).

The adsorbent was previously treated at 110 °C for at least 24 h, for water removal. Liquid phase batch experiments were performed as shown in Fig. 1, for equilibrium measurements. The authors used a fixed amount of oil (ca. 100 g) and different amounts of adsorbent (1, 2, 3, 5, 8, 10, 15, 18, 20, 25 and 30 g). After 2 days of contact time, oil was separated from the clay using vacuum.

Diffusion measurements were taken in an agitated batch system (Fig. 2), using 100 g of oil and 30 g of clay. The oil was previously heated to the experimental temperature and then the clay was added. Small samples taken from the agitated cell were then analysed according to their ASTM color (D-1500), Total Acid Number (ASTM D-3339) and infrared spectroscopy.

## RESULTS AND DISCUSSION

Equilibrium isotherms are shown in Figs. 3 and 4 for temperatures between 60° and 100 °C. Langmuir and Freundlich equations

T (°C)	b (g/meq.g)	q <sub>S</sub> (meq.g/g)	K = b.q <sub>S</sub>	R
60	777	0.119	92.6	0.923
80	2167	0.079	171.2	0.908
100	4125	0.065	269.8	0.922

T (°C)	b'	n	R
60	2.94	1.69	0.956
80	1.27	2.14	0.952
100	0.66	2.65	0.961

TEMPERATURE (°C)	D x 10 <sup>12</sup> (m <sup>2</sup> /s)	
	FINITE VOLUME	INFINITE VOLUME
60	7.27	8.08
80	16.6	18.0
100	32.3	40.4

were used to fit the data, following Eqs. [1] and [2]. Correlated parameters are shown in Tables 2 and 3. It may be observed that Freundlich equation fits the data slightly better than Langmuir equation (R values). Langmuir equation also provides an estimate for the adsorption equilibrium constant, K.

$$\text{Langmuir: } \frac{q}{q_S} = \frac{bc}{1 + bc} \quad [1]$$

$$\text{Freundlich: } q = b' \cdot c^{1/n} \quad [2]$$

It may be observed that, for low adsorbed phase concentrations, increasing temperatures increase the adsorbed phase concentrations. On the other hand, for higher adsorbed phase concentrations (above 0.05 meq.g/g) increasing temperatures decrease the adsorbed phase concentrations. This may be explained by a predominant adsorption of the carbonyl extremities of the oil molecules in low concentrations (ionic exchange type of behavior) followed by a regular physical van der Waals type of adsorption at higher concentrations, after the ionic sites have been completely taken by the lower concentration carbonyl adsorption.

Uptake curves for this system at temperatures 60°-100 °C are shown in Figs. 5 and 6. It may be observed that 50% uptake was achieved in less than 5 minutes at all temperatures. The estimate of pore diffusion coefficients was performed using the finite volume and infinite volume models (Ruthven, (8)). The equations that relate uptake with time are shown in Eqs. [3]-[5] (finite volume model) and 6 (infinite volume model). It may be observed that both models fit the data very well and the estimated diffusion coefficients are very similar (Table 4). Even though the liquid

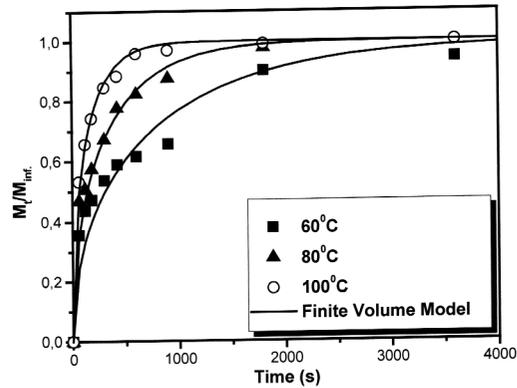


Fig. 5—Uptake curves of oxygenated products from used transformer oil in activated clay (lines represent the finite volume model).

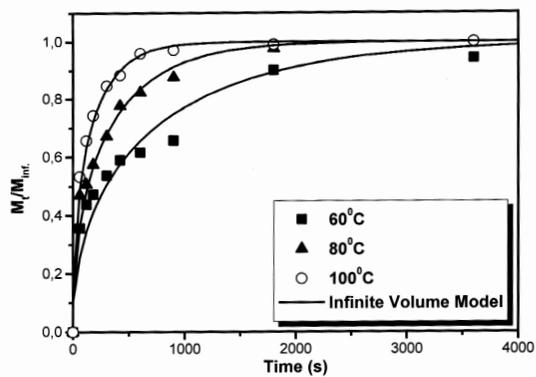


Fig. 6—Uptake curves of oxygenated products from used transformer oil in activated clay (lines represent the infinite volume model).

phase concentration does actually change with time (for which the finite volume model should be applied), the concentration of oxygenates is so low (less than 0.01 meq.g/g) that the infinite volume model may also be applied without much difference in the diffusion coefficients estimates.

Finite Volume Model:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha + 1)\exp(-Dq_n^2 t/r^2)}{9 + 9\alpha + q_n^2 \alpha^2} \quad [3]$$

where:

$$tgq_n = \frac{3q_n}{3 + \alpha q_n^2} \quad [4]$$

$$\alpha = \frac{VC_o}{M_\infty} - 1 \quad [5]$$

TABLE 5—PROPERTIES OF USED AND REGENERATED OILS (TEMP = 100°C, CLAY/OIL RATIO = 0.30, t = 48 h)			
PROPERTIES	USED OIL	REGENERATED OIL	STANDARD SPECIFICATIONS OF A NEW OIL
ASTM Color	3.0	0.5	1.0 (max)
Density (g/cm <sup>3</sup> )	0.879	0.874	0.861 a 0.900
Carbon Distribution (wt.%)			
Aromatics	10.7	8.4	
Naphthenes	39.9	41.5	
Paraffins	49.4	50.2	
Dielectric Breakdown Voltage (KV)	36.2	36.1	30 (min)
Dissipation Factor at 100°C (wt.%)	8.70	0.22	0.50 (max)
Interfacial Tension at 25°C (mN/m)	18.20	42.96	40 (min)
Pour Point (°C)	-33	-30	-39 (max)
Aniline Point (°C)	76.15	78.25	84 (max)
Sulfur Content (wt.%)	0.11	0.06	-
Total Acid Number (mg KOH/g)	0.19	0.00	0.03 (max)
Refractive Index	1.484	1.481	-
Viscosity Index	51	53	-
PCB (ppm)	Not detectable	Not detectable	Not detectable

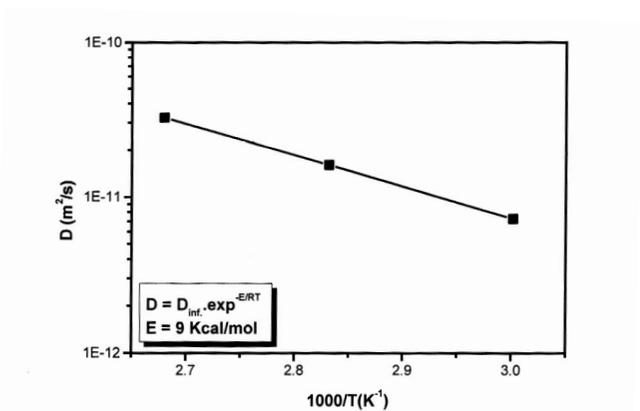


Fig. 7—Arrhenius plot showing diffusion dependence with temperature.

Infinite Volume Model:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 D t}{r^2}\right) \quad [6]$$

An Arrhenius plot (Fig. 7) shows typical temperature dependence of the estimated diffusion coefficient. Activation energy was estimated as *ca.* 9 Kcal/mol for this system.

A comparison between the specification properties for the used transformer oil and a regenerated sample (obtained from the equilibrium measurement using 30 g of adsorbent and 100 g of oil at 100 °C) is shown in Table 5. It may be observed that after the treatment the regenerated oil was under specification, specially in ASTM Color and Total Acid Number. The authors may also note

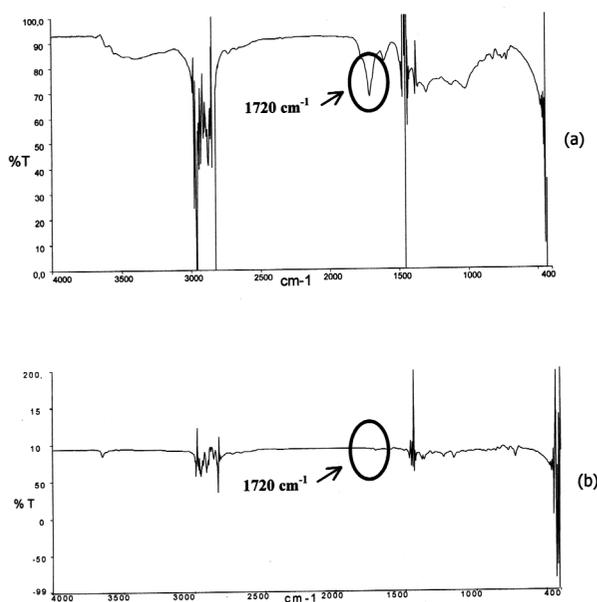


Fig. 8—Infrared differential spectroscopy for used oil (a) and for regenerated oil (b).

the decrease in sulfur content, aromatic content and dissipation factor of the regenerated oil.

Infrared spectroscopy results are shown in Fig. 8 for the used oil (a) and the regenerated oil (b). It may be observed that the infrared peak at 1720 cm<sup>-1</sup> present in the used oil spectrum, corresponding to the carbonyl groups in the sample, is not present in the spectrum of the regenerated oil. These spectra were taken against a fresh sample of the oil. This means that only peaks that are not present in the fresh oil sample appear in these figures.

CLAY/OIL RATIO	TAN AT EQUILIBRIUM (48 hs CONTACT TIME)		
	60°C	80°C	100°C
0	0.19	0.19	0.19
0.01	0.18	0.16	0.185
0.02	0.12	0.12	0.11
0.03	0.09	0.08	0.08
0.05	0.07	0.06	0.05
0.08	0.03	0.03	0.02
0.10	0.02	0.02	0.01
0.15	0.01	0.01	0.01
0.18	0.01	0.01	0.005
0.20	0.005	0.005	0.0025
0.25	0.0025	0.0025	0.0000
0.30	0.0025	0.0000	0.0000

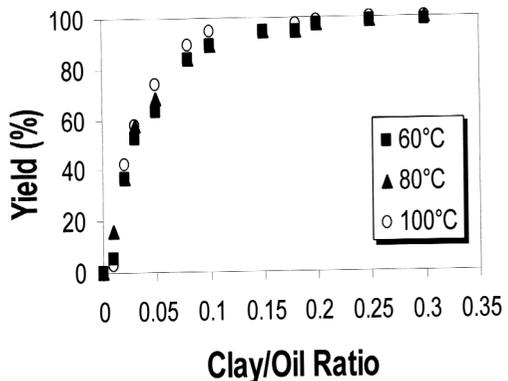


Fig. 9—Yield of removal of degraded products of used oil with respect to clay/oil ratio.

Finally, Table 6 presents the experimental results for Total Acid Number (TAN) at equilibrium for different Clay/Oil Ratios at 60°-100°C. These results were correlated by Eq. [7] to obtain the yield of removal of degraded products with respect to clay/oil ratio, shown in Fig. 9. It may be observed that regenerated oil in acceptable condition to be reutilized in a transformer can be obtained with clay/oil ratios as low as 0.10.

$$Yield = 100\left(1 - \frac{TAN_{at\ equilibrium}}{TAN_{used\ oil}}\right) \quad [7]$$

## CONCLUSIONS

The obtained results indicate that clay adsorption may be a suitable method to remove oxygenated degradation products from used transformer oils. Equilibrium and diffusion measurements were performed using batch experiments.

Adsorption equilibrium data presented shifting behavior as a typical ion-exchange behavior at low adsorbed phase concentra-

tions to normal physical adsorption behavior at higher concentrations. This was attributed to predominance of carbonyl groups adsorption at low concentrations followed by predominance of bulk molecules adsorption at high concentrations.

Pore diffusion coefficients were estimated in the range of  $10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s, showing typical Arrhenius dependence with temperature.

The properties of the regenerated oil were compared with those of the used oil. Standard specifications for oil re-use could be obtained, indicating this may be indeed an adequate method for used transformer oil treatment. Infrared differential spectroscopy confirmed the removal of carbonyl groups after the clay treatment.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to acknowledge CNPq, PETROBRAS, CEMEC and NASC for providing support for this study.

## REFERENCES

- (1) Araújo, M. A. S. (1996), "Adsorção Aplicada ao Rerrefino de Óleos Lubrificantes Usados," Ph.D. Dissertation, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brazil.
- (2) Bell, H. S. (1945), *American Petroleum Refining*, D. Van Nostrand Co., New York.
- (3) Cavalcante, Jr., C. L. (1988), "Estudos Cinéticos da Adsorção Seletiva de Xilenos sobre Zeólitas Y," Master Thesis, Universidade Federal de São Carlos, SP, Brazil.
- (4) Johnson, C. B. (1972), "Clay Contacting Process for Removing Contaminants from Waste Lubricating Oil," U.S. Patent No 4,383,915.
- (5) Kalichevsky, V. A. and Kobe, K. A. (1958), *Petroleum Refining with Chemicals*, McGraw-Hill, New York.
- (6) Kelly, J. J. and Myers, D. P. (1995), "Transformer Life Extension Through Proper Reinhibiting and Preservation of the Oil Insulation," *IEEE Transactions on Industry Applications*, **31**, 1, pp 55-60.
- (7) Nelson, W. L. (1958), *Petroleum Refining Engineering*, McGraw-Hill, New York.
- (8) Ruthven, D. M. (1984), *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, New York.
- (9) Silva, A.C.M. (2000), "Recuperação de óleos isolantes por adsorção," Master Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, Brazil.
- (10) Stagner, B. A. (1943), *Chemical Refining of Petroleum*, John Wiley & Sons, New York.
- (11) Stephens, M. M. and Spencer, O. F. (1956), *Petroleum Refining Processes*, Pennsylvania State University Press, University Park, PA.