

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Engenharias
Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária



Trabalho de Conclusão de Curso

Uso de casca de arroz para adsorção de óleo lubrificante mineral

Luiz Alfredo Bohlke Neto

Pelotas, 2017

Luiz Alfredo Bohlke Neto

Uso de casca de arroz para adsorção de óleo lubrificante mineral

Trabalho de conclusão de curso
acadêmico apresentado ao Centro de
Engenharias, da Universidade Federal de
Pelotas, como requisito parcial à obtenção
do título de Bacharel em Engenharia
Ambiental e Sanitária.

Orientador: Prof. Dr. Maurizio Silveira Quadro

Co-Orientador: Prof. Rômulo Henrique Batista de Farias

Pelotas, 2017

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

B676u Bohlke Neto, Luiz Alfredo

Uso de casca de arroz para adsorção de óleo lubrificante mineral / Luiz Alfredo Bohlke Neto ; Maurizio Silveira Quadro, orientador ; Rômulo Henrique Batista de Farias, coorientador. — Pelotas, 2017.

56 f. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária) — Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, 2017.

1. Casca de arroz. 2. Adsorção. 3. Óleo lubrificante mineral. 4. Teor de óleos e graxas. 5. Cinética. I. Quadro, Maurizio Silveira, orient. II. Farias, Rômulo Henrique Batista de, coorient. III. Título.

CDD : 628

Luiz Alfredo Bohlke Neto

Uso de casca de arroz para adsorção de óleo lubrificante mineral

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado, como requisito parcial, para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária, Centro de Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 18/08/2017

Banca examinadora:

.....
Prof. Dr. Maurizio Silveira Quadro (Orientador).Centro de Engenharia (CEng) – Universidade Federal de Pelotas (UFPel).

.....
Prof. Dr. Robson Andreazza. Centro de Engenharia (CEng) – Universidade Federal de Pelotas (UFPel).

.....
Prof. Dr. Gizele Ingrid Gadotti. Centro de Engenharia (CEng) – Universidade Federal de Pelotas (UFPel).

Agradecimentos

A meus pais, Fernando e Valéria, que tornaram tudo isto possível, sempre acreditando em minhas capacidades e dando todo o suporte necessário;

A minha irmã, Anna Laura, minha amiga de todas as horas;

A minha namorada, Maria Eduarda, que me acompanhou e apoiou em todas minhas decisões durante todo período da graduação, dentro e fora da Universidade;

Ao meu amigo/irmão Samuel que me ajudou nos momentos mais difíceis;

Aos demais amigos e colegas, em especial Matheus, Gabriela, Filipe, Megan e os moradores do 401;

Ao meu amigo e orientador, Maurizio, com quem aprendi muito durante a graduação, nem sempre da maneira mais fácil, mas é isso que nos faz crescer.

Amo todos.

Resumo

BOHLKE NETO, Luiz Alfredo. **Uso de casca de arroz para adsorção de óleo lubrificante mineral.** 2017. 56f. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC). Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

O uso de óleos lubrificantes traz como principal benefício o aumento de eficiência dos equipamentos e da sua vida útil, pelas múltiplas funções que exercem, reduzindo os elementos de desgaste. Apesar de todas as vantagens, seu uso possui diversos prejuízos ambientais por produzirem resíduos contaminados classificados como perigosos pela NBR 10.004. Os processos de tratamento deste resíduo são de interesse, principalmente quando se referem aos efluentes contaminados. Uma solução de baixo custo é o uso de resíduos de alta disponibilidade regional, como a casca de arroz, para utilização como meio adsorvente. O objetivo deste trabalho foi avaliar a adsorção de óleo lubrificante mineral na casca de arroz *in natura*, sem pré-tratamento, em tempos de reação de 4 horas, realizando testes para definição do modelo cinético mais apropriado. Os experimentos foram feitos em bateladas, com relações de adsorbato/adsorvente de 5.0 mL/g e de 2.0 mL/g. A partir dos resultados obtidos foram estabelecidas as curvas de adsorção e o modelo cinético do sistema. Os resultados mostraram que a adsorção do óleo na casca de arroz acontece de forma muito rápida, adsorvendo entre 65 e 70% da capacidade total de adsorção nos primeiros 5 minutos de contato. O equilíbrio dos processos de adsorção/dessorção mostrou que a capacidade máxima de retenção de óleo lubrificante na casca de arroz foi de 1.91 g/g, ou 2.20 mL/g. A remoção de óleo numa proporção de 2.0 mL/g foi de até 94%, reduzindo a concentração de óleo no efluente de 86.7 g/L para 5.4 g/L. O modelo cinético que se adequou aos processos foi o de pseudo-segunda ordem (Ho e McKay), apresentando coeficientes de determinação superiores à 0.999. Foi possível definir uma constante de taxa de adsorção de 0.19 que se adequa a todos os sistemas avaliados.

Palavras-chave: casca de arroz; adsorção; óleo lubrificante mineral; teor de óleos e graxas; efluente; cinética.

Abstract

BOHLKE NETO, Luiz Alfredo. **Use of rice rusk for adsorption of mineral lubricating oil.** 2017. 56p. Course Conclusion Paper (TCC). Graduation in Environmental and Sanitary Engineering. Federal University of Pelotas, Pelotas.

The use of lubricating oils brings the benefits of increasing the efficiency of the equipment and its useful life by the multiple functions that it exerts in the machine, reducing the elements of wear. Despite all the advantages, its use causes several environmental problems for producing a contaminated waste classified as hazardous by NBR 10.004. Processes for treating this waste are of interest, especially referring to effluents contaminated by it. An alternative and low-cost solution is the use of biomasses with high availability in the market, such as rice hull, which can be used as an adsorbent medium. The objective of this study was to evaluate the rice husk as adsorption media for mineral lubricating oil, used in its *in natura* form without pre-treatment and the adsorbed amounts were monitored over 4 hours of experiment at adsorbate/adsorbent ratios of 5.0 mL/g and 2.0 mL/g, using a mineral lubricating oil as the adsorbate. From the results obtained, the adsorption curves and the kinetic model of the system were established. The results showed that the adsorption of the oil in the rice hull occurs very quickly, adsorbing between 65 to 78% of the total adsorption capacity in 5 minutes of contact. The equilibrium of the adsorption/desorption processes showed that the maximum oil retention capacity in the rice rusk was 1.91 g/g, or 2.20 mL/g. The removal of oil was 94%, using an adsorbate/adsorbent ratio of 2.0 mL/g, reducing the oil concentration in the effluent from 86.7 g/L to 5.4 g/L. The kinetic model that suited the processes was that of pseudo-second order (Ho and McKay), presenting coefficients of determination higher than 0.999.

Keywords: rice rusk; adsorption; mineral lubricating oil; content of oils and greases; effluent; kinetics.

Lista de Figuras

Figura 1:	Fluxograma do ciclo de vida do óleo lubrificante mineral.....	17
Figura 2:	Resíduos da loja de conveniência em contato com óleo usado.....	19
Figura 3:	Reservatório subterrâneo de óleo usado extravasa e o óleo se espalha pela pista de abastecimento.....	20
Figura 4:	Caixa separadora de água e óleo atinge capacidade limite e extravasa o efluente contido.....	24
Figura 5:	Bateria de aquecimento e extratores Soxhlet utilizados na determinação de teor de óleos e graxas.....	35
Figura 6:	Adsorção de óleo lubrificante mineral para o Tratamento 1 (A) e para o Tratamento 2 (B).....	43
Figura 7:	Formas linearizadas das curvas $\ln (q_e - q_t) \times t$ (A) e das curvas $t/q_t \times t$ (B) para todos os resultados.....	45

Lista de Tabelas

Tabela 1:	Comparação dos parâmetros permitidos pela Resolução CONAMA n. 357/2005 com os valores obtidos das análises laboratoriais de efluentes de postos de lavagem automotiva.....	21
Tabela 2:	Caracterização da casca de arroz.....	33
Tabela 3:	Adsorção de óleo lubrificante mineral para o Tratamento 1 ($P = 5,0 \text{ mL/g}$).....	40
Tabela 4:	Comparativo de capacidade de adsorção de hidrocarbonetos de diversas biomassas.....	41
Tabela 5:	Adsorção de óleo lubrificante mineral para o Tratamento 2 ($P = 2,0 \text{ mL/g}$).....	42
Tabela 6:	Comparativo dos resultados de ambos os tratamentos.....	44
Tabela 7:	Parâmetros dos modelos de Pseudo-Segunda Ordem.....	46
Tabela 8:	Comparação dos resultados obtidos experimentalmente com os resultados do modelo de pseudo-segunda ordem.....	47

Lista de Abreviaturas e Siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
APHA	<i>American Public Health Association</i>
APROMAC	Associação de Proteção ao Meio Ambiente de Cianorte
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CA	Casca de Arroz
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
NBR	Norma Brasileira
OLM	Óleo Lubrificante Mineral
OLUC	Óleo Lubrificante Usado
RSS	Resíduos de Serviços de Saúde
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
SAO	(caixa) Separadora de Água e Óleo
SSMA	Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente
TOG	Teor de Óleos e Graxas
VMP	Valor Máximo Permitido

Sumário

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS.....	15
2.1. Objetivo geral	15
2.2. Objetivos específicos	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1. Óleos Lubrificantes.....	16
3.2. Efluentes Contaminados por Óleos Lubrificantes	19
3.3. Aspectos Regulatórios e Legislação Sobre Óleos Lubrificantes	22
3.4. Tratamento de Efluentes Contaminados por Óleos	23
3.4.1. Caixas Separadoras de Água e Óleo (SAO)	24
3.4.2. Flotadores.....	25
3.4.3. Outros meios de tratamento	25
3.5. Adsorção	26
3.5.1. Adsorventes comumente utilizados	28
3.5.2. Adsorventes a partir de materiais alternativos	30
3.5.3. Casca de arroz	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1. Materiais Utilizados	33
4.2. Ensaios de adsorção.....	33
4.3. Cinética de Adsorção	35
4.3.1. Modelo de Pseudo-Primeira Ordem (Modelo de Lagergren)	35
4.3.2. Modelo de Pseudo-Segunda Ordem (Modelo de Ho e McKay)	36
4.4. Análises Físico-Químicas.....	36
4.5. Análise Estatística	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1. Cinética de Adsorção	44
5.1.1. Avaliação dos Modelos Cinéticos	44
5.1.2. Determinação do Modelo de Pseudo-Segunda Ordem	45
6. CONCLUSÃO	48
REFERÊNCIAS.....	49
APÊNDICES	54
ANEXOS	56

1. INTRODUÇÃO

Um dos avanços tecnológicos mais marcantes do mundo moderno é certamente a evolução dos meios de transporte automotivos e de máquinas motorizadas e como estas se disseminam no mundo inteiro. Sua presença é imprescindível no campo e na cidade estando diretamente atrelada ao desenvolvimento humano. Entretanto automóveis, motocicletas, caminhões, tratores, barcos, trens, aviões e demais meios de transporte, além de seus equipamentos, possuem uma necessidade em comum para seu funcionamento pleno: a lubrificação de seus componentes.

Os lubrificantes possuem origem de base vegetal, sintética, mineral ou uma combinação destas. Apesar dos avanços no desenvolvimento de óleos vegetais, que são mais facilmente biodegradáveis, e de óleos sintéticos, que não necessitam, necessariamente, do petróleo para sua produção, os óleos de origem mineral ainda são os mais utilizados no Brasil. Estes são provenientes do refino do petróleo cru e, segundo dados da Agência Nacional do Petróleo (ANP), em 2016, dos 110.874.745 m³ da produção de derivados do petróleo, 616.529 m³ deram origem a lubrificantes, representando cerca de 0,556% da produção de derivados no Brasil (ANP, 2017). A preferência nacional por este óleo certamente se dá pelo fato de que este ainda é a opção mais barata e conhecida do público geral, apesar de apresentar desempenho inferior aos sintéticos, na maioria dos casos.

Apesar de todas as vantagens que os óleos proporcionam, seu uso possui diversos prejuízos ambientais por produzirem resíduos contaminados classificados como perigosos pela NBR 10.004 de 2004 da ABNT e pelas dificuldades no reaproveitamento do óleo usado, além de estarem presentes em efluentes de lavagem de postos de combustível ou de lavagem de peças automotivas. Ademais, há o risco de acidentes em seu manuseio e acondicionamento, como derramamentos e vazamentos, além da realidade do desrespeito e da insipiência à legislação no que se refere ao descarte de seus resíduos e efluentes.

A contaminação ambiental por óleos lubrificantes representa então um grave problema ambiental, pois apresenta toxicidade e é de difícil degradação. O problema se torna ainda mais grave quando se tratando de óleos usados, que podem apresentar dioxinas, ácidos orgânicos, cetonas e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sua composição, além de uma gama de metais pesados oriundos da interação com motores que são incorporados à mistura. Além disto, os óleos comumente contêm diversos aditivos que podem potencializar seu efeito contaminante no ambiente e ainda oferecer riscos diretos a saúde quando presentes em altas concentrações (APROMAC, 2008).

O descarte de efluentes contaminados por óleos no solo, em corpos hídricos ou de forma que possam causar a contaminação atmosférica é proibido por lei (ABNT, 1987; CONAMA, 2005). Segundo Magalhães *et al.* (2007 apud SCAPIN, 2008), um litro de óleo lubrificante usado é capaz de comprometer a potabilidade de cerca de 1 milhão de litros d'água ou ainda, segundo Viveiros (2000 apud SCAPIN, 2008), criar uma película superficial capaz de interferir nos mecanismos naturais de aeração, comprometendo até mil metros quadrados de superfície de um corpo hídrico.

Desta forma, o tratamento de efluentes contaminados por óleos, usados ou não, é imprescindível para garantir a salubridade do meio ambiente. As opções disponíveis no mercado atual se resumem essencialmente a filtros e materiais adsorventes, além de algumas opções de biotratamento, como a biodegradação aeróbia. Contudo, o maior empecilho para o uso de sistemas de tratamento específico para este material, principalmente em estabelecimentos como postos de troca de óleo, oficinas mecânicas e garagens, é a questão financeira.

Uma solução para esta adversidade é a utilização de materiais alternativos, de baixo custo e alta disponibilidade no mercado. Assim sendo, materiais adsorventes constituem uma alternativa viável para utilização no tratamento de efluentes do comércio em geral, pois podem ser utilizados como meio adsorvente, materiais que geralmente são vistos como resíduo e muitas vezes não possuem uma destinação ambientalmente adequada. Dentre as alternativas, encontram-se materiais compostos, materiais lignocelulósicos em

geral, como bagaço de cana de açúcar e palha de arroz (MOREIRA, 2010), além de matérias naturais de origem animal, como a quitina e a quitosana (MILHOME, 2006). Estes materiais, além da adsorção do óleo em si, costumeiramente possuem uma alta afinidade com metais pesados.

O objetivo deste trabalho é avaliar a capacidade e eficiência de adsorção de óleos na casca de arroz como alternativa no tratamento de efluentes contaminados por óleos lubrificantes de origem mineral.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar a capacidade e eficiência da casca de arroz *in natura* de remover óleos lubrificantes de efluentes.

2.2. Objetivos específicos

- Definir o ponto de equilíbrio/saturação da mistura;
- Construir a curva de adsorção;
- Apontar o modelo cinético mais apropriado para explicar a adsorção do modelo;
- Avaliar a eficiência da casca de arroz em diferentes condições de proporcionalidade adsorbato/adsorvente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Óleos Lubrificantes

A quantidade de óleos lubrificantes produzidos no mundo corresponde a uma parcela significativa dos produtos do refino de petróleo destinados a este fim por conta do grande volume gerado. Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP), só no Brasil foram produzidos 616.529 m³ de óleos lubrificantes minerais no ano de 2016, representando 0,556% da produção total dos derivados de petróleo. É então perceptível que a quantidade de óleos lubrificantes minerais em uso é bastante expressiva, assim como é a dimensão dos problemas ambientais que este produto pode vir a causar.

Como o óleo lubrificante não é totalmente consumido em seu uso, a geração de um subproduto é inevitável. Neste caso, o subproduto é o óleo lubrificante usado ou contaminado (OLUC), que possui diversos contaminantes incorporados ao óleo durante sua vida útil e é classificado pela ABNT NBR 10.004/2004 como resíduo perigoso em razão de suas características de alta toxicidade e por apresentarem significativo risco à saúde pública e à qualidade ambiental (MUNIZ; BRAGA, 2015).

No Brasil, o método utilizado para destinação do OLUC e descrito como obrigatório na resolução CONAMA 362/2005 é o rerrefino, que recupera o óleo básico de sua forma contaminada. Para que isto ocorra, é de responsabilidade dos estabelecimentos comerciais que revendem este produto que o mesmo seja armazenado de forma segura até que seja vendido ou repassado a um agente coletor independente autorizado para que este possa então entregar o OLUC às estações de rerrefino (refinarias). O rerrefino confere ao OLUC condições de reinserção no mercado, voltando à cadeia produtiva na forma de óleo básico (CONAMA, 2005).

A Figura 1 demonstra de forma simplificada o ciclo de vida do óleo lubrificante mineral.

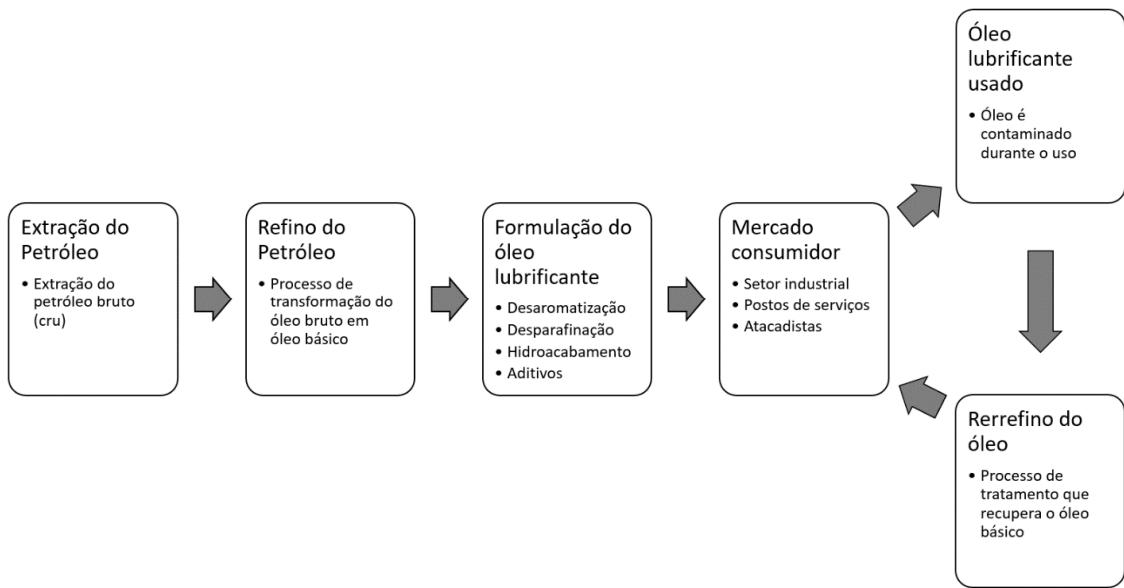


Figura 1: Fluxograma do ciclo de vida do óleo lubrificante mineral.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O óleo lubrificante básico mineral produzido a partir do refino do petróleo ou do rerrefino do OLUC é o componente principal do óleo lubrificante mineral, geralmente correspondendo a cerca de 80% a 90% do volume total do produto final (APROMAC, 2008). Este óleo contém, tipicamente, hidrocarbonetos constituídos por cadeias de mais de 20 átomos de carbono, com um ponto de ebulição variando de 350 a 550 °C, sendo muito pouco voláteis à temperatura ambiente (CONCAWE, 1986).

O papel dos óleos lubrificantes modernos vai além da sua principal função que é evitar o atrito e o desgaste de peças metálicas: os lubrificantes de alto desempenho possuem também as características de, no equipamento aplicado, controlar a formação de depósitos, evitar a entrada de contaminantes suspensos, proteger contra a corrosão, limpar componentes e manter a temperatura de operação correta (AZEVEDO, 2005; APROMAC, 2008) entre outras atividades. Para tanto, é comum a incorporação de aditivos aos óleos básicos, atribuindo-lhes propriedades específicas e produzindo assim o óleo acabado (CERQUEIRA, 2014).

Uma gama muito grande de aditivos é utilizada em concentrações que vão de algumas partes por milhão até cerca de 20 por cento do óleo acabado

(CONCAWE, 1986). Este processo de acabamento é realizado pelas distribuidoras, conferindo características únicas ao produto de cada marca. Desta forma, as características dos óleos lubrificantes variam muito de acordo com o fornecedor (CERQUEIRA, 2014; CONCAWE, 1986; GÂNDARA, 2000).

Cerqueira (2004) destaca doze diferentes aditivos empregados no mercado nacional de óleos lubrificantes. Cada aditivo atribui diferentes características ao óleo acabado para atender às diferentes exigências de cada equipamento ou maquinário em que for aplicado. São eles: antioxidantes, desativadores metálicos, antiespumantes, antiferrugem, anticorrosivos, antidesgastantes, agentes de extrema pressão, dispersantes/detergentes, melhoradores do índice de viscosidade, abaixadores do ponto de fluidez, bactericidas e corantes.

Com o uso, o óleo lubrificante se deteriora, incorporando contaminantes, sólidos e aumentando a concentração de metais do produto.

Durante o trabalho do motor, os aditivos perdem suas características iniciais e metais como ferro, cobre, cádmio, zinco, níquel e chumbo aparecem no óleo, originados do desgaste das ligas metálicas que compõem as peças do motor (SILVEIRA *et al*, 2010, p. 1).

Os níveis de metais presentes nestes óleos, somados a compostos oxigenados e compostos aromáticos polinucleares, aumentam significativamente sua periculosidade e capacidade poluidora. Contudo, este resíduo ainda possui em sua composição moléculas de óleo lubrificante mineral básico inalteradas que devem ser recuperadas por meio do seu rerrefino (CERQUEIRA, 2004).

Em estudo realizado com OLUC proveniente de motores de ônibus de transporte público urbano, Silveira *et al* (2010) constatou o aumento dos teores de Fe, Cu, Ni, Pb e Zn tem uma tendência a aumentar em relação ao óleo novo conforme o uso, sendo que os três primeiros apresentam uma influência dos fatores: ano de fabricação, distância percorrida e tipo do motor do veículo. Estes dados sugerem que a quantidade de metais presentes no OLUC está intimamente associada à qualidade das peças que constituem o motor e o tipo de percurso realizado pelo veículo.

3.2. Efluentes Contaminados por Óleos Lubrificantes

Os efluentes contaminados por óleos lubrificantes são encontrados em locais que trabalham com este produto, tais como postos de combustíveis, oficinas mecânicas, postos de autolavagem, estacionamentos, frotistas, transportadoras e instalações industriais em geral (GMP, 2005). Geralmente são oriundos da lavagem de veículos e peças, de acidentes como derramamentos, vazamentos ou transbordamentos em locais de troca de óleo, ou ainda podem ser associados a negligência dos prestadores de serviços no descarte de embalagens usadas, como exemplificado na Figura 2.



Figura 2: Resíduos da loja de conveniência em contato com óleo usado.
Fonte: DIAS, 2012

Em postos de combustíveis são realizadas trocas de óleo diariamente, as quais são passíveis de diversos problemas. Grande parte destes problemas se deve ao manejo inapropriado dos óleos e, quando estes ocorrem, a resposta à emergência pode não ser a mais apropriada (DIAS, 2012; APROMAC, 2008). Em muitos casos, o procedimento padrão dos postos para a remoção de óleo derramado na pista de abastecimento ou no piso da troca de óleo é a lavagem da mesma com água e detergente, empurrando o óleo até as canaletas da pista para que esta leve o efluente até a caixa separadora de água e óleo, caso houver.

É possível observar uma situação em que o óleo usado do sistema subterrâneo de armazenamento extravasa após uma troca de óleo por já ter atingido sua capacidade limite. O óleo usado então se espalha pela pista de abastecimento (Figura 3).



Figura 3: Reservatório subterrâneo de óleo usado extravasa e o óleo se espalha pela pista de abastecimento.

Fonte: DIAS, 2012

Geralmente, quando se realiza a lavagem de veículos, uma parte do óleo residual presente em seus componentes acaba sendo carreada junto do efluente de lavagem, se misturando a diversos outros contaminantes, como detergentes, solventes e sólidos. Os detergentes, em particular, são um grande problema, pois formam uma mistura que emulsiona o óleo no efluente, dificultando sua remoção por sistemas convencionais de separação água e óleo (COSTA, 2014).

Em estudo realizado na região da Associação dos Municípios do Alto Irani (AMAI), no Oeste Catarinense, Dorigon e Tessaro (2010) caracterizaram efluentes da lavagem automotiva de 20 postos de atividade exclusiva (lavagem), compreendidos em 11 municípios da região. Os resultados obtidos no estudo são apresentados na Tabela 1, onde os valores obtidos são comparados ao Valor Máximo Permitido (VMP) pela Resolução CONAMA n. 357/2005 (valores revogados de tal resolução, constantes agora da Resolução Conama n. 430/2011).

Tabela 1: Comparação dos parâmetros permitidos pela Resolução CONAMA n. 357/2005 com os valores obtidos das análises laboratoriais de efluentes de postos de lavagem automotiva.

Parâmetros	VMP Conama	Média de valores obtidos	Amostras em desacordo (%)
pH	5,0 a 9,0	9,21	55
Turbidez	100 UNT	972 UNT	100
OD	Não inferior a 5 mg	17,59 mg	0
Temperatura	Não inferior a 40°C	19,84°C	0
Cloro residual	0,01 mg/L	10,65 mg	100
Cobre	1,0 mg/L	14,94 mg	100
Zinco	5,0 mg/L	0,45 mg	0
Nitrogênio Amoniacal	20,0 mg/L	3,23 mg	0
Nitrato	10,0 mg/L	126,21 mg	100
Nitrito	1,0 mg/L	145,15 mg	100
Óleos e graxas:			
Óleos minerais	Até 20 mg/L	177,79 mg/L	100
Óleos vegetais e gorduras animais	Até 50 mg/L	177,79 mg/L	85

Fonte: DORIGON; TESSARO, 2010, p. 15.

É possível observar um valor muito alto proveniente das análises de óleos e graxas, que incluem tanto óleos minerais como óleos vegetais e gorduras animais. Apesar de não haver discernimento dos óleos minerais dos demais, os autores do estudo atestam que a maior parcela do resultado é oriunda de derivados de petróleo.

Lopes *et al* (2008) quantificaram a quantidade de óleo residual de embalagens de óleos lubrificantes geradas em postos de combustíveis que realizam trocas de óleo automotivo na região metropolitana do município de Rio Claro, SP. Os resultados mostraram que, em média, cada embalagem apresentava 11,58 mL de óleo lubrificante no momento de seu descarte. Isto significa 1 litro de óleo lubrificante descartado a cada 87 embalagens utilizadas.

3.3. Aspectos Regulatórios e Legislação Sobre Óleos Lubrificantes

Quanto à emissão de efluentes contaminados com óleos minerais, a Resolução CONAMA n. 430, de 13 de maio de 2011, em seu art. 16, estabelece um limite de 20 mg de óleos minerais por litro de efluente para lançamento direto em qualquer corpo receptor. Entretanto, a Norma Técnica da Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente do Estado do Rio Grande do Sul n. 01 de 1989 é mais rígida neste aspecto, determinando um limite de 10 mg/L para lançamento de efluentes no interior do Estado.

Ademais, Normas Técnicas estabelecem medidas para atenuação dos riscos destes efluentes em seus locais de geração. Um exemplo é a NBR 14.605, de outubro de 2000, redigida pela ABNT, que estabelece parâmetros para concepção, instalação e operação de sistema de drenagem oleosa para postos de serviço. Nesta norma são exigidas a instalação de canaletas coletoras de efluentes para a pista de abastecimento, bem como para a troca de óleo e qualquer outro local passível de geração de efluentes, além da instalação de caixas separadoras de água e óleo (SAO) como forma de tratamento dos mesmos. Segundo a mesma Norma Técnica, os padrões mínimos de geração de efluentes da caixa SAO devem atender ao exigido na legislação vigente para lançamento de efluente em corpo receptor.

Segundo a NBR ABNT 10.004 de 2004, óleos lubrificantes usados são considerados resíduos perigosos por apresentarem toxicidade e, portanto, segundo a Resolução CONAMA n. 362, de 23 de junho de 2005, é crime ambiental dar-lhes outro destino que não seja sua reciclagem através de rerrefino. Desta forma, a resolução proíbe o descarte do OLUC na natureza, bem como sua comercialização, fornecimento, transporte ou queima.

A Agência Nacional do Petróleo (ANP) funciona como órgão regulador da indústria do petróleo no Brasil e estabelece critérios relativos à comercialização de óleos lubrificantes em qualquer uma de suas formas (básico, acabado ou contaminado) e requisitos para sua coleta, produção e reciclagem através de sete Resoluções.

O artigo 62 do Decreto Federal n. 6.514, de 22 de julho de 2008, estipula multa de R\$ 5.000,00 a R\$ 50.000.000,00, podendo ainda ser aplicada multa diária, a quem realizar o lançamento de óleos lubrificantes no meio ambiente ou deixar de dar a destinação adequada (BRASIL, 2008).

3.4. Tratamento de Efluentes Contaminados por Óleos

A remoção de óleos em sistemas de tratamento de água pode não ser satisfatória quando não há o devido cuidado com este elemento ou não se utiliza o sistema de tratamento correto. Altas concentrações de óleos, além de favorecem a formação de camadas espessas de escuma, podem inativar microorganismos do sistema de tratamento, diminuindo bruscamente a eficiência do sistema de tratamento (SANTOS, 2014).

Um problema na remoção de óleos se deve ao fato de ser muito comum a presença de detergentes e/ou solventes nos efluentes que, por sua capacidade tenso-ativa, causa um desequilíbrio no óleo lubrificante, atua como um agente desfloculante, propicia a dispersão de gotas de tamanho microscópico e/ou coloidal entre as fases óleo/água, gerando emulsões. As emulsões podem ser definidas como

Um sistema disperso no qual as fases são líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis. Os glóbulos do líquido disperso apresentam geralmente diâmetros entre 0,1 μm e 10 μm , sendo assim maiores do que as partículas encontradas em sóis (SHAW, 1975, p.158).

A estabilidade das emulsões varia de acordo com o agente emulsionante, sendo sabões de metais alcalinos os que favorecem a dispersão do óleo em água (O/A) (SHAW, 1975). As emulsões O/A não são removidas por caixas SAO, pois os colóides são arrastados junto do efluente até a saída do sistema.

Outra forma de arraste de óleos até a saída da caixa SAO ocorre por dispersão mecânica, que é comum quando a capacidade da caixa é excedida, como mostrado na Figura 4. Ou seja, quando a vazão de entrada na caixa é maior do que a sua capacidade de extravasamento, há turbulência excessiva

no sistema e o óleo é carreado até a saída. Além disso, o oposto também ocorre, onde a caixa de óleo remove também efluente em sua mistura.



Figura 4: Caixa separadora de água e óleo atinge capacidade limite e extravasa o efluente contido.

Fonte: DIAS, 2012.

3.4.1. Caixas Separadoras de Água e Óleo (SAO)

Em estabelecimentos que trabalham com trocas de óleo, lavagem de automóveis, peças ou outros materiais contaminados por óleos é comum a utilização de sistemas para separação do óleo do efluente através de caixas SAO. Este equipamento realiza a separação da fase sólida inorgânica e dos óleos contaminantes do efluente por meio da força gravitacional, levando em consideração a diferença de densidade dos componentes. A caixa consiste em recipientes (no mínimo três) conectados entre si que, na teoria, fazem a separação do material inorgânico (areia) no primeiro estágio, remove o efluente já sem o óleo no segundo e recebe óleos no terceiro recipiente.

Todavia, as caixas não tratam o efluente de forma apropriada, pois não são eficientes na remoção de diversos contaminantes e são ineficazes na remoção de óleo em emulsão. Favaretto *et al* (2015) ainda destaca que o tempo de residência destas caixas é muito baixo, permitindo que sólidos suspensos sejam arrastados até o efluente final, necessitando assim de tratamento complementar às caixas separadoras.

Dorigon e Tessaro (2010) apresentam dados comprovando a ineficácia dos sistemas convencionais de separação de água e óleo, pois, de 20 postos analisados em seu estudo, 18 apresentavam algum tipo de sistema do tipo e todos os efluentes apresentaram valores superiores ao VMP para óleos e graxas estipulados na Resolução CONAMA 430 de 2011.

3.4.2. Flotadores

Equipamento menos comum, mas já utilizado desde o início do século, o flotador consiste em um sistema de separação de sólidos distintos em um meio aquoso através da aderência seletiva dos sólidos sobre bolhas de um gás que permeia a suspensão, sendo transportado até a superfície, de onde pode ser facilmente removido (SILVA, 2008).

Flotadores de diversos tipos estão disponíveis no mercado, que são classificados pela forma como o ar é injetado no sistema e pelo arranjo horizontal ou vertical do equipamento. Existem quatro tipos principais de flotadores: a ar induzido, a ar dissolvido, em coluna e eletroflotadores (SILVA, 2008).

Silva (2008) realizou testes para remoção de óleo em água de produção por flotação em coluna, utilizando óleo de soja saponificado e óleo de girassol saponificado como coletores tensoativos. Em seus resultados, obteve remoções entre 93% e 94% para águas sintéticas e remoções na faixa de 65% a 75% para águas de produção.

3.4.3. Outros meios de tratamento

Visto a deficiência do sistema convencional de remoção de óleos presentes em efluentes, muitos estudos procuram opções alternativas para o problema. Costa (2014) fez uso de tratamento eletroquímico em efluentes de

caixas SAO de postos revendedores de combustíveis utilizando diferentes pares de eletrodos e alcançando uma boa remoção de COT, DQO e TOG após 4 horas de tratamento com correntes variadas.

Vieira (2008) avaliou a capacidade de biodegradação aeróbia de hidrocarbonetos de petróleo presentes em efluentes, empregando culturas puras e mista. Foi monitorada a remoção de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) em diversas condições, modificando variáveis como tempo de processo, concentrações de nitrogênio, fósforo e inóculo. O tempo de processo variou de 3 a 22 dias, obtendo resultados de remoção de 87,1% e 99,6% para as parafinas, 77,7% e 94,0% para as isoparafinas, 78,6% e 95,4% para as olefinas, 38,4% e 70,8% para os naftênicos e 71,7% e 83,4% para os aromáticos, respectivamente.

Outros dos métodos mais conhecidos pela indústria para o tratamento de águas oleosas são vasos gravitacionais, sistemas de filtração em meio granular, centrifugação e a utilização de hidrociclones (SILVA, 2008).

3.5. Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico de grande aplicação na indústria, relatado ainda no século XVIII por Scheele e Fontana (BRANDAO, 2006). Consiste na remoção de um soluto de fase gasosa ou líquida e sua acumulação na superfície de uma segunda substância de fase sólida ou líquida sem que ocorra modificação da natureza química das espécies (CLARK, 2010; SHAW, 1975). Como definem Atkins e De Paula (2006), a substância que adsorve é o adsorvente ou substrato e o material adjacente, adsorvido, é o adsorbato (ou adsorvato) enquanto o processo contrário, de remoção das moléculas, é chamado de dessorção.

A adsorção é largamente utilizada como processo de purificação e separação para fins diversos. Brandão (2006, p.7) salienta alguns processos industriais que utilizam a técnica, como separação normal de parafinas de

aromáticos, recuperação de hélio e etano do gás natural, remoção de CO₂ e H₂S e mercaptanas do gás natural, separação de hidrocarbonetos insaturados, enriquecimento de oxigênio do ar, secagem e purificação do ar, controle de poluentes (remoção de SO₂, CO₂, e NO_x), separação de produtos de química fina de farmacêuticos, separação de frutose da glicose e aplicação em bioseparação.

Similarmente a tensão superficial, na adsorção os átomos se ligam uns aos outros em função energia de superfície. Diferente do interior do material adsorvente, na superfície os átomos não se encontram devidamente ligados aos demais vizinhos, não estando rodeados por átomos do material. Isto deixa sítios ativos disponíveis em sua superfície, e por isso os adsorbatos são atraídos e formam ligações físico-químicas (ATKINS, DE PAULA, 2006; SHAW, 1975).

A principal forma de ligação física é por meio da interação da ordem de grandeza das forças de van der Waals, de baixa intensidade, pequena energia de ativação e fácil rompimento, que são quase exclusivas de gases em sólidos. Já a adsorção química possui interações maiores, da ordem de ligações covalentes, ocorrendo sua eventual ruptura, pois a energia de ativação necessária neste caso é cerca de 10 vezes maior que no caso das reações físicas (CURBELO, 2002; SHAW, 1975).

Uma das informações mais importantes do processo de adsorção entre duas espécies é referente ao equilíbrio de adsorção. O equilíbrio é referente ao ponto em que os processos de adsorção e dessorção do sistema estão estabilizados e ocorrem à mesma velocidade, e é utilizado para definir a capacidade máxima de adsorção de um material adsorvente em relação a um adsorbato, geralmente expressa em mg/g. Nesta situação, não há mais variações na concentração de adsorbato no meio e assume-se que a condição de saturação do adsorvente foi atingida (NASCIMENTO et al., 2014).

Os adsorventes são materiais ou substâncias porosas que possuem, como uma de suas principais características, uma área superficial muito elevada para uma dada massa. Usualmente são utilizados na forma de pó ou

granulado, conforme conveniência (MOREIRA, 2010). Outro aspecto importante se deve à polaridade das substâncias envolvidas, pois “um adsorvente polar tende a adsorver fortemente os adsorbatos polares e fracamente os adsorbatos apolares, e vice e versa” (SHAW, 1975, p. 99). Manique (2011) cita os principais fatores que afetam a capacidade de adsorção como sendo:

- a) Área superficial do adsorvente: Como a adsorção é uma interação de superfície, quanto maior a superfície disponível para ligação com o adsorbatos, maior será a quantidade que poderá ser adsorvida;
- b) Concentração inicial do adsorbatos: Controla a velocidade de adsorção, pois esta é proporcional à concentração inicial devido à modificação do coeficiente de difusão; e
- c) Tamanho das partículas do adsorvente: Partículas menores apresentam área superficial maior quando comparados a um mesmo volume de partículas maiores.

Curbelo (2002) ainda destaca outros fatores importantes que influenciam diretamente o grau de adsorção de compostos sobre superfícies porosas, sendo eles: temperatura, natureza do solvente, pH da solução, velocidade de adsorção, natureza do adsorvente e estrutura do poro.

3.5.1. Adsorventes comumente utilizados

Dentre os adsorventes mais utilizados comercialmente estão o carvão ativado, zeóliticas, sílica gel, alumina ativada e argila ativada, por conta de sua elevada área superficial e facilidade de aplicação.

O carvão ativado é amplamente utilizado por sua elevada capacidade de remoção de íons metálicos devida a sua afinidade por compostos poluentes, como corantes orgânicos, agrotóxicos, cobre, cromo, cádmio e chumbo. Isto se deve à sua natureza não polar, que lhe confere afinidade por substâncias de caráter essencialmente orgânico. Por conta dessa característica, associada à

sua elevada área superficial específica e alta porosidade, o carvão ativado possui grande relevância no tratamento de efluente industrial (BRANDÃO, 2006; CLARK, 2010; CURBELO, 2002; MOREIRA, 2010).

O carvão ainda possui a vantagem de ser produzido a partir de diversos materiais carbonáceos, possuindo uma gama de insumos que podem ser transformados no mesmo, como madeiras, cascas de árvores, casca de arroz, casca de coco, turfas, caroços de frutas em geral, grãos de café, ossos de animais e, sua principal fonte de obtenção, o carvão mineral. É produzido através da decomposição térmica destes materiais, podendo o resultante ser ativo ou ativado posteriormente por um agente oxidante (CLARK, 2010; CURBELO, 2002; MOREIRA, 2010).

Zeólitas são aluminosilicatos cristalinos, de estrutura relativamente aberta, possuindo cavidades e canais interconectados em uma rede de SiO_2 e Al_2O_3 tetraédrico, unidos por átomos de hidrogênio. Esta estrutura cristalina garante uma distribuição uniforme dos microporos, distinguindo este material adsorvente dos demais. Podem ser encontradas na natureza ou ser sintetizadas, na primeira situação estando geralmente associadas a outros minerais e na segunda possuindo maior grau de pureza (BRANDÃO, 2006; CURBELO, 2002).

A sílica gel é o ácido sílico polimérico coloidal em uma forma parcialmente desidratada, sua composição pode ser expressa na forma $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. A presença de grupos hidroxil em sua superfície confere certa polaridade a sílica gel, dando ao material uma afinidade para adsorção de moléculas polares como água, álcoois, fenóis, aminas e hidrocarbonetos insaturados. É um produto utilizado na forma granular, geralmente com função dissecante (BRANDÃO, 2006; CURBELO, 2002).

Alumina ativada consiste de um óxido de alumínio de forma porosa, possuindo elevada área superficial. Sua superfície polar e a característica ácida colocam a alumina ativada como um forte agente dissecante e como elemento de tratamento de correntes gasosas quentes ou líquidas. Pode ser produzida diretamente da bauxita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ou a partir da desidratação e

recristalização a elevadas temperaturas de monohidratos (BRANDÃO, 2006; CURBELO, 2002).

As argilas ativadas são utilizadas como adsorventes, principalmente, no tratamento de águas contaminadas por petróleo e derivados. Possuem elevada área superficial e grande disponibilidade de sítios ativos. São produzidas à altas condições de temperatura e pressão, fabricados a partir de argilas como as de bentonita e vermiculita, que podem ser tratadas com ácidos clorídrico ou sulfúrico (CURBELO, 2002).

3.5.2. Adsorventes a partir de materiais alternativos

A busca por alternativas sustentáveis e o desenvolvimento de tecnologias limpas abre espaço para o uso de materiais que, outrora, seriam considerados resíduo. No caso do tratamento de efluentes por adsorção, materiais celulósicos e/ou fibrosos representam uma opção sustentável de baixo custo que podem vir a solucionar diversos problemas na área.

Dentre as alternativas estudadas na literatura, as mais comuns são o bagaço de cana de açúcar, serragem de madeira, mesocarpo de coco, sabugo de milho, cinza de palma, turfas, quitina e quitosana, cinzas de casca de arroz e ainda, em menor quantidade, casca de arroz, carvão ativo de casca de arroz e a casca de banana (BRANDÃO, 2006; CLARK, 2010; CURBELO, 2002; MANIQUE, 2011; MILHOME, 2006; MOREIRA, 2010; SANTOS et al., 2007).

3.5.3. Casca de arroz

O arroz é uma cultura de ambiente aquático (cultura de várzea) e de clima tropical. O arroz é um grão da espécie *Oryza sativa*, por isso a cultura é denominada oricultura ou lavoura orizícola. Os tipos de arroz são classificados conforme o método de cultivo, podendo ser irrigado (cultivado em áreas inundadas, como ocorre no Rio Grande do Sul) ou de terras

altas/sequeiro (cultivado em áreas secas, como na região centro-oeste e nordeste do país). Seu plantio ocorre de outubro a janeiro, se concentrando nos meses de novembro e dezembro, e a época de colheita se estende de fevereiro a junho, se concentrando nos meses de março e abril (CONAB, 2017).

O Brasil se classifica como o nono maior produtor mundial de arroz, produzindo, em média, 12 milhões de toneladas ao ano. O estado do Rio Grande do Sul produz cerca de 70% do arroz nacional, por conta do clima propício para a cultura (CONAB, 2017). Somente na safra 2016/17, até o mês de junho, o Estado produziu 8.746.825 toneladas (IRGA, 2017) enquanto a produção nacional total foi de, aproximadamente, 12.129.900 toneladas (CONAB, 2017).

Considerando esta alta produtividade, a casca de arroz é uma biomassa abundante no Brasil, principalmente no RS, pois representa cerca de 22% do peso total da colheita. Seu principal uso, atualmente, é a queima na geração de calor na própria indústria nas etapas de beneficiamento do arroz, que tem como subproduto a cinza de casca de arroz (SCHNEIDER et al., 2016).

Como adsorvente, por possuir alto teor de silício (cerca de 13,5% de óxido de silício, em massa), que possui afinidade por metais, associado à celulose da planta, pode ser utilizada tanto *in natura* quanto como cinzas ou ainda carvão ativo. Sua composição é basicamente celulose (35%), hemicelulose (13,1%) e lignina (13,1%) (PENHA, 2009).

Diversos estudos utilizam a casca de arroz *in natura* como adsorvente de metais, corantes e metabólitos tóxicos (CARVALHO, 2011; PENHA, 2009; SCHNEIDER et al., 2016). Os trabalhos utilizando óleos ou efluentes oleosos encontrados geralmente têm metais como adsorbatos, destinando-se à avaliação da remoção destes do efluente.

Schneider et al. (2016) realizaram estudo em que propriedades da casca de arroz foram analisadas, encontrando um volume de poros de 3,422 cm³/g e um diâmetro médio de poros de 0,6818 nm. Todavia, os autores ressaltam que estes resultados são muito variáveis, dada a alta heterogeneidade das cascas.

Neste mesmo trabalho foi testada a aplicabilidade da casca como adsorvente no processo de tratamento de óleo residual, visando a redução de seu índice de acidez, obtendo 53% de redução do índice após 6 horas.

Penha (2009) avaliou a capacidade da casca em remover metais pesados a partir de soluções aquosas, obtendo resultados de adsorção na matriz *in natura* de 0,08 mmol/g de Ni^{2+} , 0,16 mmol/g de Co^{2+} , 0,40 mmol/g de Zn^{2+} e 0,89 mmol/g de Cu^{2+} , com aumentos consideráveis da capacidade de adsorção após tratamento com ácido fosfórico e uréia.

4. MATERIALE MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos no campus Cotada da Universidade Federal de Pelotas (UFPel) no laboratório de Análise de Águas e Efluentes, no período de março a agosto de 2017.

4.1. Materiais Utilizados

Para realização do experimento foi utilizado o óleo lubrificante de base mineral, multiviscoso para motores a gasolina, etanol e GNV, de viscosidade no padrão SAE de 20W50 da marca Lubri Motor's®, série Golden. O boletim técnico deste produto se encontra no Anexo A.

Foi utilizado como material adsorvente a casca de arroz *in natura*, fornecida por indústrias da região de Pelotas. A Tabela 2 apresenta os resultados da caracterização da casca.

Tabela 2: Caracterização da casca de arroz.

Parâmetro	Valor
Umidade (%)	14,79 ± 0,53
Teor de Óleos e Graxas (mg/g)	1,53 ± 0,18
Densidade aparente (kg/m ³) ¹	377,24
Porosidade (%) ¹	64,20
Volume de poros (cm ³ /g) ²	3,422
Diâmetro médio de poros (nm) ²	0,6818

Fonte: ¹Zhang et al., 2012; ²Schneider et al., 2016

4.2. Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram conduzidos em batelada que, segundo Nascimento et al. (2014, p.116), “são mais simples de serem desenvolvidos e

podem ser obtidas importantes informações para um experimento em coluna ou até mesmo em escala piloto”.

Foi utilizada uma diluição de 5 mL de óleo lubrificante em 50 mL de água destilada (1:10), onde foi mantida a temperatura de 20 °C e o pH neutro em todos ensaios. O OLM foi pesado a cada ensaio após ser colocado na água destilada para avaliar o valor de sua densidade, que foi estimada em 0.8670 g/mL, em conformidade com o fornecido pelo fabricante. Portanto, o óleo total adicionado a cada batelada foi de 4,335 g e sua concentração na solução foi de 78,82 g/L.

Foi realizada a variação da relação adsorbato/adsorvente (P) nas proporções de 5,0 mL/g (Tratamento 1), adicionando 1,0 g de casca de arroz à cada batelada, realizados em triplicata, e de 2,0 mL/g (Tratamento 2), adicionando 2,5 g à cada batelada, realizados em triplicata.

A casca de arroz foi adicionada à solução e foram avaliados os teores de óleos adsorvidos nos tempos de reação de 5 min, 15 min, 30 min, 1h, 2h e 4 h em agitador magnético. Os béqueres foram selados com papel filme para diminuir a interferência do ar atmosférico, conforme sugerido por Nascimento et al. (2014).

Após cada batelada a mistura (água contaminada e adsorvente) foi colocada em uma peneira sobre funil com papel filtro, para extração do adsorvente. O material foi filtrado por 15 minutos e continuamente lavado com água destilada para remoção do excesso de óleo não adsorvido à biomassa. O adsorvente foi separado e imediatamente colocado em um cartucho celulósico para que pudesse passar por processo de extração do óleo adsorvido no aparelho Soxhlet, em processo adaptado do *Standard Methods* (APHA, 2009), seção 5520 D. Para extração do óleo foi utilizado o reagente N-hexano PA, em uma operação de 20 ciclos por hora durante 4 horas. O aparelho utilizado é exibido na Figura 5.

A adsorção do material avaliado foi quantificada pela quantidade mássica de óleo adsorvida na biomassa (óleo extraído pelo Soxhlet).



Figura 5: Bateria de aquecimento e extratores Soxhlet utilizados na determinação de teor de óleos e graxas.

4.3. Cinética de Adsorção

No estudo do equilíbrio de adsorção foram utilizadas relações cinéticas com modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem para determinar qual melhor se adequa ao estudo. Os modelos são baseados nos utilizados no trabalho de Montalvo Andia(2009) e avaliados por meio de planilhas eletrônicas.

4.3.1. Modelo de Pseudo-Primeira Ordem (Modelo de Lagergren)

A medida da capacidade de adsorção neste modelo é apresentada na forma $\log(q_e - q_t)$ versus t . O termo q_e é encontrado por extração do resultado real ou pelo método de tentativa e erro. A equação geral do modelo é:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

Onde:

q_e : Capacidade de adsorção no equilíbrio (g.g^{-1});

q_t : Capacidade de adsorção em um tempo t (g.g⁻¹);
 t : tempo de reação (min);
 k_1 : constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min⁻¹).

4.3.2. Modelo de Pseudo-Segunda Ordem (Modelo de Ho e McKay)

A forma mais comum de apresentação deste modelo é a proposta por Ho e McKay onde os dados são aplicados em um gráfico (t/q_t) versus t , o qual resulta em uma relação linear:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

Onde k_2 representa agora a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem (g.g⁻¹.min⁻¹) e as demais variáveis permanecem as mesmas estabelecidas no item 3.5.1.

Alternativamente, a forma não linear do modelo pode ser utilizada:

$$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad (3)$$

O coeficiente linear da reta é dado pela Equação 6 e o coeficiente angular é dado na Equação 7. Ambos são encontrados na equação da reta gerada no gráfico (t/q_t) versus t e são utilizados para encontrar os parâmetros q_e e k_2 do modelo.

$$\text{coef. linear} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \quad (4)$$

$$\text{coef. angular} = \frac{1}{q_e} \quad (5)$$

4.4. Análises Físico-Químicas

Foram analisados os teores de umidade e óleos e graxas da casca de arroz conforme metodologia da *American Society for Testing and Materials*

(ASTM, 2010 apud ZHANG et al., 2012) e do descrito no item 4.2 (APHA, 2009), respectivamente. Todas as análises aqui descritas foram realizadas em triplicata.

Na caracterização do grau de umidade, uma amostra de 30 gramas do material foi pesada em bêquer de peso conhecido e então encaminhadas para a estufa onde permaneceu numa temperatura de 105 °C até que a amostra adquirisse um peso constante. Após este período na estufa, o bêquer foi pesado novamente e a diferença de peso representa o teor de umidade pela fórmula:

$$\text{Umidade [%]} = \frac{\text{peso da amostra úmida} - \text{peso da amostra seca}}{\text{peso da amostra úmida}} \quad (6)$$

Foi realizada a caracterização do teor de óleos e graxas (TOG) na casca de arroz a fim de evitar que este parâmetro tenha influência na leitura dos resultados da adsorção, servindo como um teste em branco. A biomassa foi submetida às mesmas condições de extração de óleos utilizada nos ensaios de adsorção para determinar a quantidade extraível de óleo natural presente na casca nestas condições de teste, podendo descontar este valor do total extraído na adsorção.

Em um extrator Soxhlet, 8 gramas de casca foram colocadas em um cartucho celulósico e óleos e graxas foram extraídos à uma velocidade de 20 ciclos por hora por 4 horas. O extrator foi acoplado a um balão volumétrico para retenção do óleo extraído. O aparato do experimento é apresentado na Figura 5. O teor de óleos e graxas é dado pela equação:

$$\text{TOG [g/g]} = \frac{\text{peso do balão com óleo extraído} - \text{peso do balão}}{\text{peso da amostra}} \quad (7)$$

4.5. Análise Estatística

Foi montado um experimento fatorial com um fator qualitativo e um quantitativo. O fator qualitativo possuía dois níveis de proporção óleo/casca (tratamento 1 e 2). O fator quantitativo possuía 6 níveis, que foram os tempos

de reação utilizados. O experimento foi conduzido em delineamento totalmente casualizado, com três repetições por tratamento. A análise estatística dos dados foi feita com o Software de Análise Estatística (WINSTAT) (MACHADO, 2001), utilizando-se análise de variância (teste F) conforme as recomendações de Silva (1997), e as diferenças significativas foram determinadas pelo teste de comparações múltiplas de Tukey.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização da casca de arroz (CA) apresentou teor de umidade de $14,79 \pm 0,53\%$ (Tabela 2), relativamente alto quando comparado aos encontrados na literatura de 6,35 e 4,72%, por Penha (2009) e Zhang (2014), respectivamente. Esta diferença de resultado pode ser advinda de diferentes condições de armazenamento das amostras e diferenças climáticas pertinentes à região.

Não foram observados teores de óleos e graxas consideráveis na casca de arroz. Os teores determinados foram de $1,53 \pm 0,18 \text{ mg/g}$ (Tabela 2), estando em concordância com os teores encontrados por Carneiro et al. (2009) entre 1,0 mg/g e 3,5 mg/g. Este teor foi considerado relativamente baixo, não interferindo de forma significativa na remoção do óleo lubrificante (OLM), pois é um valor irrelevante quando comparado ao adsorvido pela casca nos processos de tratamento. Desta forma, não foi verificada a necessidade de remoção do mesmo antes do uso da biomassa nos ensaios.

Os resultados encontrados no tratamento 1, quando utilizada 1 grama de casca de arroz na solução (5,0 mililitros de OLM por grama de CA) são mostrados na Tabela 3. O Apêndice A mostra os resultados obtidos nos ensaios de adsorção utilizados para a construção dos dados (médias) obtidos neste trabalho.

A adsorção do óleo às camadas mais superficiais da casca é uma reação rápida por conta das fibras lignocelulósicas de sua composição. Em razão disto, uma adsorção de 1,54 g ocorreu logo aos cinco minutos de reação, atingindo 80% da capacidade total de adsorção do material.

A baixa diferença entre o total adsorvido após 2 h e 4 h de contato mostra que o valor de 1.91 g é próximo do ponto de equilíbrio de adsorção entre a CA e o OLM. O desvio padrão médio dos resultados de adsorção foi de 0,05 g.

Tabela 3: Adsorção de óleo lubrificante mineral para o Tratamento 1 ($P = 5,0 \text{ mL/g}$).

Tempo de contato (h)	Óleo adsorvido (g)	Óleo removido (%)	Capacidade de adsorção (%)
0,08	1,54	35,51	80,61
0,25	1,70	39,18	88,94
0,50	1,73	39,92	90,60
1,00	1,80	41,45	94,10
2,00	1,89	43,62	99,01
4,00	1,91	44,05	100,00

Os resultados encontrados para as quantidades de OLM adsorvidas na CA são relativamente baixos quando comparados a alguns dos estudos encontrados na literatura. Santos et al. (2007), trabalhando com a adsorção de gasolina à diferentes tipos de biomassa, mostra que o uso de um pré-tratamento ácido não parece ser justificativa suficiente para a baixa adsorção no presente trabalho, pois o processo de adsorção nem sempre é influenciado de forma positiva por este tipo de pré-tratamento.

Quando comparado a estudos de sorção de óleos em biomassa, percebe-se que a maioria dos trabalhos (ANNUNCIADO et al., 2005; BORGES et al., 2015; RIBEIRO et al., 2000) apresentam resultados que expressam quantidades de sorvato como água mais óleo, e não apenas o óleo em si. Ou ainda, realizam testes a seco, sendo a amostra colocada em óleo puro, sem a presença de água. Muitos destes trabalhos podem servir como comparativo das capacidades de adsorção das biomassas em diferentes condições de tratamento e à exposição de diferentes adsorbatos. A Tabela 4 apresenta alguns dos resultados encontrados na literatura, bem como o método utilizado a cada teste e o tipo de medida.

Ao se comparar os resultados expressos na Tabela 5, fica evidente tamanha a importância da área superficial dos adsorventes. Os estudos de Annuciado et al. (2005) mostram aumentos de até 205%, no caso da fibra de coco, na adsorção de efluentes quando a biomassa utilizada possui uma granulometria fina, entre 1,70 mm e 850 μm . O menor aumento foi para a serragem, de 57%.

Nos estudos de Borges et al. (2015) e de Ribeiro et al. (2000) nota-se uma inconsistência quanto à relação entre viscosidade e adsorção de óleos. Na fibra de bananeira, os resultados mostram maior adsorção (60%) em experimento com petróleo menos viscoso ($9,38 \text{ cP} < 10,49 \text{ cP}$), enquanto para *Salvinia sp.* o óleo cru, mais viscoso (237 cP), obteve melhores resultados de adsorção quando comparado a vaselina (13 cP). A diferença pode ser explicada pela natureza dos óleos, já que a vaselina e o petróleo mais viscoso apresentam maior parafinização e, portanto, maior dificuldade ao escoar para dentro dos poros do adsorvente.

Dentre outras variáveis, a capacidade de adsorção baixa encontrada para a CA pode ser explicada pelos baixos valores de área superficial deste material, já que não houve moagem para o presente estudo, e a alta parafinização do OLM que dificulta sua entrada nos poros do adsorvente.

Tabela 4: Comparativo de capacidade de adsorção de hidrocarbonetos de diversas biomassas.

Adsorvente	Adsorbato	Tratamento biomassa	Tipo de teste [medida]	Capacidade de adsorção
Rejeitos folhosos ¹	Petróleo	MG	Dinâmico [g _(óleo+água) /g _{ads}]	1,4 g/g
		MF		2,7 g/g
Bucha vegetal ¹		MG		1,9 g/g
		MF		4,6 g/g
Fibra de coco ¹		MG		1,8 g/g
		MF		5,4 g/g
Serragem ¹		MG	[g _(óleo+água) /g _{ads}]	4,0 g/g
		MF		6,4 g/g
Sisal ¹		MG		3,0 g/g
		MF		6,4 g/g
Paina ¹		-	A seco [g _{óleo} /g _{ads}]	81,0 g/g
Fibra de bananeira ²		MF		4,3 g/g
		MF		7,7 g/g
<i>Salvinia sp.</i> ³		MF		7,3 g/g
	Vaselina	MF; TA	A seco [g _{óleo} /g _{ads}]	9,9 g/g
		MF		11,6 g/g
	Óleo cru	MF; TA		10,3 g/g
Peat Sorb [®] (turfa) ³		-		3,0 g/g
	Óleo cru	-		2,7 g/g

Legenda: MF: Moagem Fina ($> 2 \text{ mm}$); MG: Moagem Grossa ($< 2 \text{ mm}$); TA: Tratamento Ácido.

Fonte: ¹ANNUNCIADO et al. (2005); ²BORGES et al. (2015); ³RIBEIRO et al. (2000).

A média dos resultados obtidos nos ensaios com 2,5 gramas de CA na solução (2,0 mililitros de OLM por grama de CA) são expressos na Tabela 5. Pode-se observar que houve uma remoção muito alta do OLM logo aos 5 minutos do experimento (78% do total). Nesta situação, o efluente final obteve um TOG de 28 g/L.

Neste tratamento o ponto de saturação (equilíbrio) entre adsorvente e adsorbato não é tão facilmente deduzido por haver uma maior diferença entre os dois últimos tempos de reação (2 h e 4 h de contato). A situação de equilíbrio pode não ter sido alcançada porque a concentração de OLM disponível para adsorção ao longo do experimento se tornou muito baixa na solução, desacelerando o processo. A remoção de OLM ao fim do ensaio de 4 h foi de até 94%, reduzindo a concentração de óleo no efluente de 86,7 g/L para 5,4 g/L, uma diferença considerável ao encontrado no ensaio de 2 h, com remoção de 90% do óleo, quando considerado a obtenção do ponto de equilíbrio deste sistema.

Esta proporção adsorbato/adsorvente mostrou uma menor adsorção de OLM por grama de CA ao longo do tempo, entre 12% e 18%, quando comparada à proporção 5,0 mL/g do Tratamento 1 nos mesmos períodos. Novamente, esta diferença pode ser explicada pela menor disponibilidade de OLM na solução ou ainda pela formação de aglomerados de CA, diminuindo o acesso de algumas porções da biomassa ao OLM.

O desvio padrão médio dos resultados de adsorção foi de 0,03 g.

Tabela 5: Adsorção de óleo lubrificante mineral para o Tratamento 2 ($P = 2,0$ mL/g).

Tempo de contato (h)	Óleo adsorvido (g)	Óleo adsorvido por grama (g/g)	Óleo removido (%)	Capacidade de adsorção (%)
0,08	3,39	1,35	78,09	83,28
0,25	3,52	1,41	81,28	86,69
0,50	3,64	1,46	84,06	89,64
1,00	3,80	1,52	87,76	93,60
2,00	3,88	1,55	89,58	95,53
4,00	4,06	1,63	93,77	100,00

As curvas de adsorção para os dois tratamentos são mostradas na Figura 6. Pode ser observado que o tratamento com $5.0 \text{ mL}_{(\text{OLM})}/\text{g}_{(\text{CA})}$ apresentou uma maior velocidade de reação, quando comparado ao tratamento com $2.0 \text{ mL}_{(\text{OLM})}/\text{g}_{(\text{CA})}$, pois alcançou um valor muito próximo do equilíbrio com 2 h de tratamento.

Annunciado et al. (2005) observaram que para diversas biomassas estudadas (Tabela 4), o tempo necessário para a saturação da adsorção de petróleo é superior a 1 hora, pois, após 60 minutos de reação, rejeitos folhosos, bucha vegetal e fibras de coco, atingiram valores entre 62%, 66% e 69%, respectivamente, de sua capacidade total. A CA, quando comparada as biomassas citadas, apresenta uma velocidade de reação muito superior, atingindo cerca de 94% de sua capacidade de adsorção após o mesmo período de 1 hora.

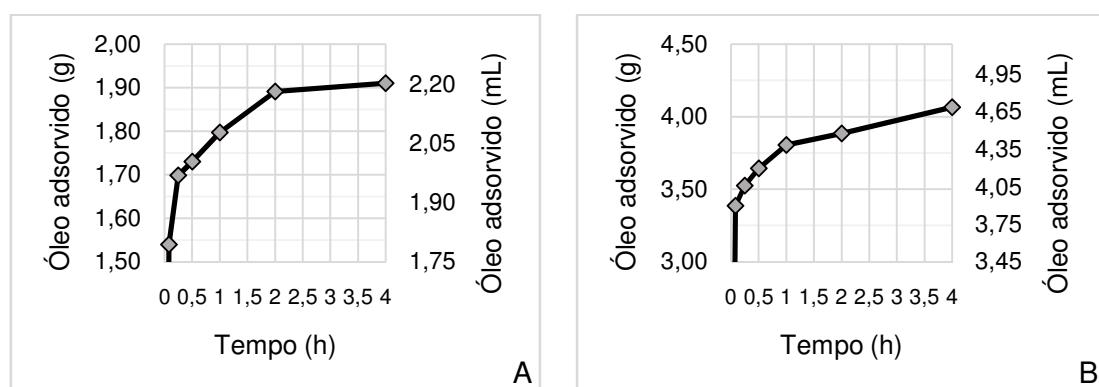


Figura 6: Adsorção de óleo lubrificante mineral para o Tratamento 1 (A) e para o Tratamento 2 (B).

A Tabela 6 mostra uma comparação da eficiência de ambos os tratamentos estudados. O tratamento 1 possui uma maior eficiência de adsorção em $\text{g}_{(\text{OLM})}/\text{g}_{(\text{CA})}$, enquanto o tratamento 2 mostrou uma remoção muito maior do óleo total da solução, sendo o mais indicado.

Tabela 6: Comparativo dos resultados de ambos os tratamentos.

Tempo de contato (h)	Óleo adsorvido por grama (g/g)		Óleo removido (%)	
	Tratamento 1	Tratamento 2	Tratamento 1	Tratamento 2
0,08	1,54 b	3,39 a	35,51 b	78,09 a
0,25	1,70 b	3,52 a	39,18 b	81,28 a
0,50	1,73 b	3,64a	39,92 b	84,06 a
1,00	1,80 b	3,80 a	41,45 b	87,76 a
2,00	1,89 b	3,88 a	43,62 b	89,58 a
4,00	1,91 b	4,06 a	44,05 b	93,77 a

Letras iguais na mesma linha não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

5.1. Cinética de Adsorção

De forma a definir qual modelo se adequa da melhor forma à cinética de adsorção da CA com o OLM, foram comparados os termos $\ln (q_e - q_t)$ e t/q ao tempo de contato t para adequação aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente. O método mais apropriado foi aquele com melhor coeficiente de determinação (R^2).

5.1.1. Avaliação dos Modelos Cinéticos

Primeiramente os dados foram avaliados num modelo de pseudo-primeira ordem, e da mesma forma foi realizado o teste dos dados num modelo linearizado de pseudo-segunda ordem. Os resultados são apresentados na Figura 7.

Os valores de equilíbrio do sistema q_e para o modelo de pseudo-primeira ordem foram encontrados pelo método de tentativa e erro e foi definido um ponto de saturação de 1,9110 para o Experimento 1 e de 1,6500 para o Experimento 2.

Apesar de uma boa adequação a ambos os modelos, a construção das formas linearizadas das curvas de adsorção para os dois métodos mostrou uma melhor adaptação de ambos os sistemas estudados ao modelo de pseudo-segunda ordem. Para o modelo de pseudo-primeira ordem R^2 foi de 0,9949 e 0,9831 para o tratamento 1 e o tratamento 2, respectivamente, e para o modelo de pseudo-segunda ordem, 0,9998 e 0,9995, respectivamente.

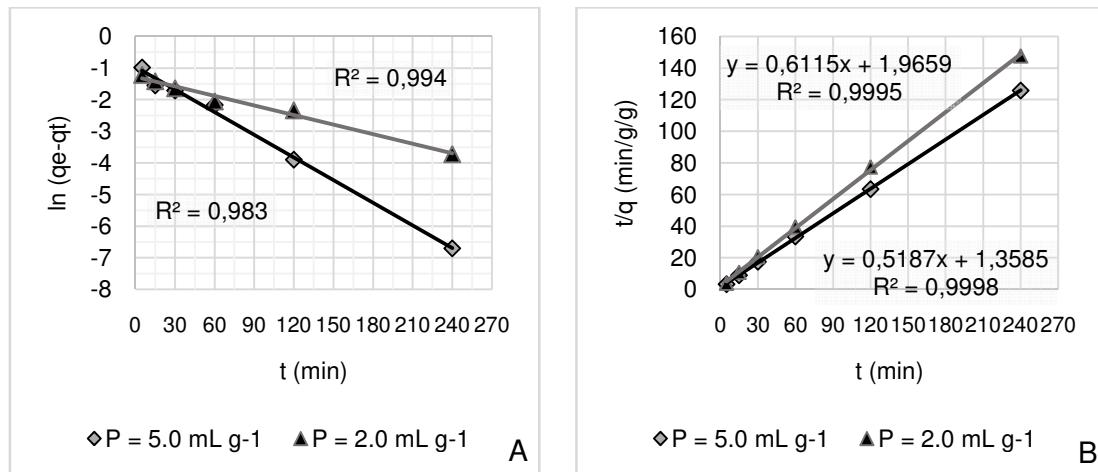


Figura 7: Formas linearizadas das curvas $\ln(q_e - q_t)$ x t (A) e das curvas t/q_t x t (B) para todos os resultados.

5.1.2. Determinação do Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

De forma a definir a taxa/velocidade de adsorção de pseudo-segunda-ordem (k_2) e a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) para os tratamentos, foram utilizadas as relações lineares e angulares estabelecidas na Equação 6 e 7, respectivamente, utilizando os coeficientes obtidos da equação do gráfico da Figura 7B. Os resultados são apresentados na Tabela 7.

As equações das retas são $y = (0,5187x + 1,3585)$ para o tratamento 1 e $y = (0,6115x + 1,9659)$ para o tratamento 2. As equações são significativas a 1% de probabilidade.

Tabela 7: Parâmetros dos modelos de Pseudo-Segunda Ordem.

Parâmetro	Resultado	
	Tratamento 1	Tratamento 2
P (mL/g)	5.0	2.0
q _e (g)	1.93 a	1.64 b
k ₂ (g.g ⁻¹ .min ⁻¹)	0.1980 a	0.1902 a

Letras iguais na mesma linha não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Os resultados de q_e obtidos pela aplicação do modelo são próximos dos encontrados experimentalmente, se assumirmos que os valores encontrados no tempo de 4 horas estão próximos do equilíbrio. Para o tratamento 1, o valor obtido pelo modelo cinético foi de 1,9279 g, enquanto o real foi de 1,9080 g, e para o tratamento 2, o valor do modelo foi 1,6353 g e o real 1,6259 g. Esta é uma diferença de apenas 0,0181 g do valor teórico para o real no primeiro e 0,0094 g no segundo, comprovando que o processo de remoção de óleo lubrificante mineral por adsorção em casca de arroz segue uma cinética de pseudo-segunda ordem. Porém, deve-se ressaltar que o estudo com 2,0 mL/g é inconclusivo quanto ao ponto de saturação da CA, necessitando futuros ensaios com maior tempo de contato.

Pode-se considerar que a constante k_2 é a mesma para ambos os sistemas, pois o Teste de Tukey aponta que não existem diferenças a um nível de significância de 5% para essas constantes em ambos os casos, e a aplicação de qualquer uma das constantes em ambos os sistemas gera resultados similares, com diferença média de 1% quando comparados aos originais, podendo ser assumida como 0,19. Não é possível afirmar o mesmo a respeito do ponto de saturação q_e , pois este possui valores muito diferentes para cada sistema, o que foi apontado pelo mesmo teste estatístico.

Utilizando a Equação 5 é possível construir uma curva de q_e em função de t . A Tabela 8 apresenta uma comparação entre os resultados do modelo teórico e dos resultados reais para ambos os tratamentos realizados.

O modelo cinético representou a maior parte dos dados reais de forma precisa (erros entre 0,14% a 4,45%) exceto para o tempo de contato de 5 min, onde houveram erros da ordem de 17,82% e 26,49% para os tratamentos 1 e

2, respectivamente, com desníveis de 0,27 g e 0,36 g em relação aos dados obtidos experimentalmente. Este erro tanto discrepante é explicado por Yang (2005, apud. MONTALVO ANDIA, 2009), que sugere que muitas vezes os modelos cinéticos são multilineares, apresentando mais de uma etapa, consecutivas, de adsorção. Para minimizar este erro, devem ser realizados ensaios com mais pontos de amostragem, principalmente nos tempos iniciais, e realizar a separação do sistema em pelo menos duas etapas de diferentes intervalos consecutivos de t .

Tabela 8: Comparação dos resultados obtidos experimentalmente com os resultados do modelo de pseudo-segunda ordem.

t (min)	Tratamento 1			Tratamento 2		
	qt experimental (g/g)	qt modelo (g/g)	Erro modelo (%)	qt experimental (g/g)	qt modelo (g/g)	Erro modelo (%)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	1,54	1,27	17,82	1,35	1,00	26,49
15	1,70	1,64	3,37	1,41	1,35	4,45
30	1,73	1,77	2,47	1,46	1,48	1,34
60	1,80	1,85	2,80	1,52	1,55	1,99
120	1,89	1,89	0,22	1,55	1,59	2,53
240	1,91	1,91	0,14	1,63	1,61	0,75

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A capacidade de adsorção de óleo lubrificante mineral pela casca de arroz variou de 1,63 a 1,91 gramas de óleo por grama de biomassa no presente estudo. Os resultados demonstram que o tempo de reação acontece de forma muito rápida, atingindo 80% de sua capacidade total nos primeiros 5 minutos de contato com o óleo e 90% em 30 minutos. No tratamento contendo uma proporção óleo/adsorvente de 2,00 mL/g foi observado 94% de óleo removido, demonstrando ser um método eficiente para tratamento de efluentes com grande contaminação de OLM.

O modelo cinético mais apropriado para os tratamentos utilizados é o de pseudo-segunda ordem, apresentando coeficientes de determinação superiores à 0,999. As curvas construídas pelos modelos se mostraram adequadas aos resultados obtidos experimentalmente, e as constantes de velocidade de adsorção k_2 puderam ser unificadas numa única constante de valor 0,19.

Apesar do ponto de saturação do adsorvente não ser muito alto (até 1,91 g/g), o baixo valor da casca de arroz no mercado, sua alta disponibilidade, como é na região sul do Rio Grande do Sul, e a não necessidade de tratamento prévio, colocam este material como uma alternativa interessante no quadro do tratamento de efluentes. Seu uso se torna ainda mais atrativo tendo em vista sua capacidade de adsorver diversos outros poluentes comumente encontrados em efluentes contaminados por óleos lubrificantes, como metais pesados e fenóis.

Para estudos futuros, recomenda-se testes de adsorção com a casca de arroz em diferentes condições de temperatura, pH, agitação, granulometria, tratamento ácido e maiores pontos de análise, principalmente entre os tempos de contato de 0 a 60 min. Além disso, os estudos com este adsorvente podem ser estendidos a pesquisas relacionadas com a adsorção de óleo lubrificante usado e petróleo bruto e efluentes contaminados com tais, dada sua similaridade com o óleo lubrificante mineral.

REFERÊNCIAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR: 13786: Posto de serviço — Seleção dos equipamentos para sistemas para instalações subterrâneas de combustíveis. 2005. p. 9.

_____. NBR 12207: Projeto de interceptores de esgoto sanitário. 1992. p. 4–6.

_____. NBR 13969: Tanques sépticos - Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos - Projeto, construção e operação. 1997. p. 60.

_____. NBR 7229: Projeto, construção e operação de sistemas de tanques sépticos. 1993. p. 15.

_____. NBR 9649: Projeto de redes coletoras de esgoto sanitário. 1986. p. 7.

ANNUNCIADO, T. R.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. **Marine Pollution Bulletin**, 2005. v. 50, n. 11, p. 1340–1346.

APROMAC – Associação de Proteção ao Meio Ambiente de Cianorte. **Gerenciamento de Óleos Lubrificantes Usados ou Contaminados**. 2005. 64p.

ATKIN, P.; PAULA, J. **Physical chemistry**. Eighth ed. New York, NY: W. H. Freeman and Company, 2006.

AZEVEDO, J. B.; CARVALHO, L. H. DE; FONSECA, V. M. Efeito da degradação em motor automotivo nas propriedades termogravimétricas de óleos lubrificantes minerais e sintéticos. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005. n. 3, p. 6. **Anais**. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0224_05.pdf>.

BORGES, T. Da S.; MORAIS, A. C.; MATTEDI, S. Cinética De Sorção De Petróleo Por Fibra De Bananeira Para Casos De Derramamento Em Meio Aquático. I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Campina Grande, PB. **Anais**. 2015. p. 6.

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. Universidade Federal de Uberlândia, 2006. Dissertação (mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

CARNEIRO, C. N. et al. **Rendimento do óleo extraído de cascas de arroz *Oryza sativa L.* beneficiado na cidade de Boa Vista - RR**. In: 61 Reunião Anual da SBPC, 2009, Manaus. Amazônia Ciência e Tecnologia, 2009.

CARVALHO, A. P. M. G. **Casca de arroz como adsorvente para extração de micotoxinas em cebola**. Rio Grande - RS, Brasil: Universidade Federal do Rio

Grande, 2011. Dissertação (Mestrado), Escola de Química e Alimentos, Programa de Pós Graduação em Química Tecnológica e Ambiental.

CERQUEIRA, C. P. Estudo Do Reaproveitamento Energético De Óleos Lubrificantes Usados. Salvador - BA, Brasil: Universidade Salvador, 2004. Dissertação (mestrado), Mestrado em Regulação da Indústria de Energia, Universidade Salvador.

CONAB – Companhia Nacional De Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira: Grãos. **Monitoramento agrícola- Safra 2017**, 2017. v. 4, n. 1, p. 98. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N 357, de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. 2005.

_____. Resolução Nº 430, de 13 de Maio de 2011. Complementa e altera a Resolução nº 357/2005. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. 2011.

_____. Resolução Conama Nº 362, De 23 De Junho De 2005. Revoga a Resolução no 9, de 1993. Alterada pela Resolução nº 450, de 2012. Dispõe sobre o recolhimento, coleta e destinação final de óleo lubrificante usado ou contaminado. 2005, p. 128–130.

_____. Resolução Nº 273, de 29 de novembro de 2000. Estabelece diretrizes para o licenciamento ambiental de postos de combustíveis e serviços e dispõe sobre a prevenção e controle da poluição. 2000. p. 800–809.

CONCAWE. Health aspects of worker exposure to oil mists. 1986. n. 86, p. 32.

COSTA, P. R. F. Da. **Tratamento Eletroquímico de Efluente Proveniente de Caixas Separadoras de Água e Óleo de Postos Revendedores de Combustíveis**. Natal - RN, Brasil: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.

DAVIS, M. L. **Water and Wastewater Engineering: Design Principles and Practice**. First ed. E-Book: The McGraw-Hill Companies, Inc, 2010.

DIAS, G. M. Adequação Ambiental dos postos de combustíveis de Natal e recuperação da área degradada. **Ministério Público do Rio Grande do Norte. Natal - RN**, 2012. v. 1, p. 296.

DORIGON, E. B.; TESSARO, P. Caracterização dos efluentes da lavação automotiva em postos de atividade exclusiva na região AMAI – Oeste catarinense. **Unoesc & Ciência**, 2010. v. 1, n. 1, p. 13–22.

FAVARETTO, D. P. C. *et al.* Biorremediação de efluentes de posto de combustível por consórcio de microorganismos encapsulados. **XX SIMPÓSIO**

NACIONAL DE BIOPROCESSOS, XI SIMPÓSIO DE HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DE BIOMASSA. Fortaleza, Ceará, Brasil. **Anais**. 2015.

FEPAM. Portaria N° 43, de 08 de Setembro de 2009. Dispõe sobre normas e procedimentos para o controle de emissões de efluentes líquidos e atmosféricos de Postos de Combustíveis e Serviços, no licenciamento ambiental destas atividades no âmbito do Estado do Rio Grande do Sul. 2009. p. 4.

FOLETO, E. L. *et al.* Aplicabilidade das Cinzas da Casca de Arroz. **Química Nova**, 2005. v. 28, n. 6, p. 1055–1060.

GÂNDARA, G. M. F. **Óleos Lubrificantes Minerais: Uma Análise das Potencialidades da Reutilização**. [S.I.]: Universidade Metodista de Piracicaba, 2000. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia Mecânica e de Produção.

GMP – Grupo de Monitoramento Permanente. **Diretrizes para o licenciamento ambiental de atividades ligadas aos óleos lubrificantes usados ou contaminados**. 2005.

IRGA – Instituto Rio Grandense do Arroz. **Safra 2016/17: Relatório da produção municipal**. Disponível em: <http://www.irga.rs.gov.br/upload/20170713143631produtividade_municípios_safra_16_17_final.pdf>. Acesso em: 15/07/2017.

JULIÃO, J. C. Estudo comparativo de óleos lubrificantes básicos minerais. **Revista da Graduação**, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2011. v. 4, n. 2, p. 12.

LOPES, P. R. M.; DOMINGUES, R. F.; BIDÓIA, E. D. Descarte de embalagens e quantificação do volume de óleo lubrificante residual no município de Rio Claro - SP. **HOLOS Environment**, 2008. v. 8, n. 2, p. 166–178.

LUBRI MOTOR'S. **Boletim técnico - Óleo lubrificante mineral Motor's Golden SJ - 20W50**. Lubri Motor's.

LUIZA, L. I. A.; CLARK, M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. [S.I.]: Universidade Federal de Minas Gerais, 2010. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Farmácia, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos.

MANIQUE, M. C. **Caracterização e utilização da cinza de casca de arroz como adsorvente na purificação de biodiesel de óleo de fritura**. Porto Alegre - RS, Brasil: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

MILHONE, M. A. L. **Emprego de quitina e quitosana para adsorção de fenol de efluente de refinaria de petróleo**. Fortaleza -CE, Brasil: Universidade

Federal do Ceará, 2006. Dissertação (Mestrado), Curso de Pós Graduação em Engenharia Civil.

MONTALVO ANDIA, J. P. **Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção.** [S.I.]: Pontifícia Universidade do Rio de Janeiro, 2009. Tese (Doutorado), Engenharia de Materiais.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia.** Porto Alegre - RS, Brasil: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2010. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

MUNIZ, I.; BRAGA, R. O Gerenciamento de Óleos Lubrificantes Usados ou Contaminados e suas Embalagens: Estudo de Caso de uma Empresa de Logística na Região Norte do Brasil. **Sistemas & Gestão**, 2015. v. 10, n. 3, p. 442–457. Disponível em: <<http://www.revistasg.uff.br/index.php/sg/article/view/V10N3A8/SGV10N3A8>>.

NASCIMENTO, R. F. Do et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais.** 256 p. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

PENHA, R. S. **Casca de arroz como adsorvente para íons de metais pesados: caracterização e modificação química.** São Luís - MA, Brasil: Universidade Federal do Maranhão, 2008. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Química.

RIBEIRO, T. H.; SMITH, R. W.; RUBIO, J. Sorption of oils by the nonliving biomass of a *Salvinia* sp. **Environmental Science and Technology**, 2000. v. 34, n. 24, p. 5201–5205.

SANTOS, A. V. **Remoção, tratamento e valoração de escuma proveniente de reatores UASB aplicados ao tratamento de esgoto doméstico.** [S.I.]: Universidade Federal de Minas Gerais, 2014. Tese (Doutorado), Escola de Engenharia.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. Cinética de adsorção de poluentes orgânicos por bioadsorventes. **2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS. Anais.** 2004. p. 6.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. **Química Nova**, 2007. v. 30, n. 2, p. 327–331.

SCAPIN, M. A. **Estudos de remoção de elementos inorgânicos e degradação de compostos orgânicos por radiação gama em óleos lubrificantes usados.** São Paulo - SP, Brasil: Universidade de São Paulo, 2008. Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

SCHNEIDER, L. T. *et al.* Potencial da utilização de casca de arroz in natura no processo de tratamento de óleo residual. XXI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. Fortaleza - CE. **Anais**. 2014. p. 8.

SCHONS, E. M. **Desestabilização de emulsões visando a redução do teor de óleo em água.** [S.I.]: Universidade Federal de Ouro Preto, 2008. Dissertação (Mestrado), Departamento de Engenharia de Minas, Programa de Pós Graduação em Engenharia Mineral.

SHAW, D. J. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies.** 1. ed. São Paulo - SP: Edgard Blucher LTDA., 1975.

SILVA CURBELO, F. D. Da. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada.** Natal - RN, Brasil: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2002. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

SILVA, P. K. L. **Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal.** [S.I.]: Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia, 2008. Dissertação (Mestrado), Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

SILVEIRA, E. L. C. *et al.* Determinação de metais em óleos lubrificantes, provenientes de motores de ônibus urbano, utilizando a faas. **Química Nova**, 2010. v. 33, n. 9, p. 1863–1867.

SSMA/RS – Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente do Estado do Rio Grande do Sul. **Norma Técnica SSMA Nº 01/89 - SSMA.** Estabelece critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos. 1989, p. 2–7.

TÁVORA, S. P.; QUELHAS, O. L. G. Óeos Lubrificantes Usados – Evolução Das Responsabilidades Pela Coleta/Destinação E Alternativas Para Aplicações: Uma Contribuição Para a Tecnologia De Produção Mais Limpa. **Revista Produção Online**, 2003. v. 3.

VIEIRA, A. V. **Biotratamento de efluente contaminado por hidrocarbonetos de petróleo.** Uberlândia - SP, Brasil: Universidade Federal de Uberlândia, 2008. Tese (doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

APÊNDICES

Apêndice A – Resultados dos ensaios de adsorção (completo)

Amostra	Tempo de contato (h)	Óleo adsorvido total adsorvido (g)		Óleo dsorvido por grama de CA (g/g)	
		P 5.0 mL/g	P 2.0 mL/g	P 5.0 mL/g	P 2.0 mL/g
I		1.5831	3.4358	1.5831	1.3743
II		1.5386	3.3346	1.5386	1.3338
III		1.4969	-	1.4969	-
Média		1.5395	3.3852	1.5395	1.3541
Desvio pad.		0.0431	0.0716	0.0431	0.0286
I		1.7908	3.5481	1.7908	1.4192
II		1.5397	3.4993	1.5397	1.3997
III		1.7653	-	1.7653	-
Média		1.6986	3.5237	1.6986	1.4095
Desvio pad.		0.1382	0.0345	0.1382	0.0138
I		1.7461	3.7436	1.7461	1.4974
II		1.6610	3.5441	1.6610	1.4176
III		1.7840	-	1.7840	-
Média		1.7303	3.6438	1.7303	1.4575
Desvio pad.		0.0630	0.1411	0.0630	0.0564
I		1.8579	3.8618	1.8579	1.5447
II		1.7445	3.7474	1.7445	1.4989
III		1.7887	-	1.7887	-
Média		1.7970	3.8046	1.7970	1.5218
Desvio pad.		0.0572	0.0809	0.0572	0.0324
I		1.8887	3.8755	1.8887	1.5502
II		1.8930	3.8913	1.8930	1.5565
Média		1.8908	3.8834	1.8908	1.5533
Desvio pad.		0.0030	0.0112	0.0030	0.0045
I		1.9158	4.0953	1.9158	1.6381
II		1.9038	4.0345	1.9038	1.6138
Média		1.9098	4.0649	1.9098	1.6259
Desvio pad.		0.0085	0.0430	0.0085	0.0172

ANEXOS

Anexo A – Boletim técnico do óleo lubrificante utilizado



BOLETIM TÉCNICO

PRODUTO: MOTOR'S GOLDEM SJ -20W50	REGISTRO ANP nº. 4712
APLICAÇÃO: MOTORES A GASOLINA, ETANOL, GNV, DE ALTA PERFORMANCE.	
NÍVEL DE DESEMPENHO: API SJ – SAE 20W50	

ANÁLISES TÍPICAS	MÉTODO	PARÂMETROS		UNIDADES
		Mín.	Máx	
Cor	NBR 14483	3,5	6,0	-
Corrosividade na lâmina de cobre	NBR 14359	1a	1b	-
Densidade Relativa a 20 ° C	NBR 14065	0,8670	0,8800	g/cm ³
Índice de Viscosidade	NBR 14358	Min 95	-	-
IAT (TAN)	NBR 14448	-	-	mg KOH/g
IBT (TBN)	NBR 5798	5,5	8,5	mg KOH/g
Ponto de Fluidez	NBR 11349	-5	-15	°C
Ponto de Fulgor	NBR 11341	200	240	°C
Viscosidade cinemática a 40 ° C	NBR 10441	95	190	cSt
Viscosidade cinemática a 100 ° C	NBR 10441	16,3	21,9	cSt

Nota:

Estes valores representam resultados típicos, podendo haver variações devido à individualidade de cada lote de matéria-prima ou batelada de produto final.