

Argila natural aplicada à clarificação de óleo lubrificante automotivo usado

(Natural clay applied to the clarification of used automotive lubricating oil)

A. E. A. de Lima¹, H. B. Sales^{1,2}, L. C. de Lima¹, J. C. O. Santos³, I. M. G. dos Santos¹,
A. G. de Souza¹, R. Rosenhaim¹

¹LACOM, Universidade Federal da Paraíba, J. Pessoa, PB, Brasil

²PEGMATECH/CPTECH/DDNP, Bentonisa S.A., J. Pessoa, PB, Brasil

³UABQ/CES, Universidade Federal de Campina Grande, Cuité, PB, Brasil
andersonedu@gmail.com

Resumo

Argilas para o processo de clarificação são largamente utilizadas na indústria de refinamento de óleos lubrificantes usados, principalmente por sua capacidade adsorvente de reter impurezas. O presente estudo teve objetivo de determinar as condições ótimas do processo de clarificação de lubrificantes usados a partir de argilas naturais e realizar a recuperação de tais argilas. O processo de refinamento do lubrificante usado foi otimizado a partir de um planejamento experimental. As argilas recuperadas não apresentaram mudanças significativas em suas estruturas originais, de acordo com as técnicas de difração de raios X, espectroscopia no infravermelho e análise termogravimétrica. Os resultados das caracterizações dos lubrificantes atenderam a portaria ANP nº 130, que regulamenta sua comercialização no país. Todos os solventes foram recuperados por destilação a vácuo.

Palavras-chave: clarificação, lubrificante automotivo, argila natural.

Abstract

Clarification process using clays is widely used in the used lubricating oils re-refining industry, mainly because of its adsorbent capacity to retain impurities. This study aimed to the determination of optimal conditions for used lubricating oil clarification process, using natural clays as well as its recovery to be re-used to the process. The re-refining process of used lubricating oil was optimized from experimental design. Recovered clays showed no significant changes in their original structures, according to the X-ray diffraction, infrared spectroscopy, and thermogravimetric analyzes. The results of used lubricating oil characterizations were in accordance to the ANP resolution nº 130, which regulates its commercialization in the country. All solvents were recovered by vacuum distillation.

Keywords: clarification, automotive lubricant, natural clay.

INTRODUÇÃO

Argilas são amplamente utilizadas em processos industriais; sua preferência para emprego como adsorvente é devido à estrutura porosa e manutenção de impurezas. São formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. A bentonita natural, além de esmectita, contém outros minerais, tais como, ilita, caulinita, quartzo, cristobalita dolomita, calcita, plagioclásio, entre outros [1-3]. A utilização de argilas para o processo de clarificação é largamente utilizada na indústria de refinamento de óleos lubrificantes usados, porém estas são ativadas por tratamento ácido, gerando uma quantidade significativa de “torta de filtro” ácida, originando resíduos ao meio ambiente [3-5]. De certa forma, não são empregadas técnicas de reciclagem que possibilitem obtê-las de volta ao processo.

A recuperação de lubrificantes usados mostra-se como a alternativa ambientalmente e economicamente correta [6]. Várias alternativas de reciclagem têm sido utilizadas ao redor do mundo para recuperação, cada uma com suas

vantagens e desvantagens [7]. Entre os processos, o de extração com solventes polares mostra-se mais atrativo, por ser um processo simples e apropriado, sendo uma forma adequada para proteção do meio ambiente [8-10]; porém, tal processo deve ser aliado a algum método de clarificação, de modo a obter um lubrificante refinado que se adeque às legislações vigentes. O presente estudo teve objetivo de determinar as condições ótimas do processo de clarificação de lubrificantes usados, utilizando argilas naturais, bem como recuperá-las para serem inseridas novamente ao processo.

EXPERIMENTAL

Óleo lubrificante: o lubrificante mineral para motor a diesel (SAE 15W40, LUB0) foi adicionado ao veículo ano 2010, S10. Após percorrer dez mil km em trecho misto, foi realizada a coleta do lubrificante usado (LUB10) e armazenado em recipientes devidamente limpos e isentos de impurezas. **Solventes orgânicos:** foram utilizados os

solventes orgânicos 2-propanol (IPP), hexano e acetona, todos com grau PA da Vetec.

Pré-tratamento da amostra do óleo lubrificante usado (LUB10): o pré-tratamento foi realizado por um processo de destilação a vácuo do lubrificante usado para eliminação de água e hidrocarbonetos leves. O processo foi realizado no destilador a vácuo automático, equipamento da B/R Instrument, D1160, com nível de vácuo e taxa de destilação controlados e programados através do software do equipamento. As condições foram pressão de 5 mmHg e temperatura de 220 °C.

Delineamento experimental fatorial: para avaliar o efeito do solvente polar, 2-propanol (IPP), no processo de rerrefino do LUB10 foi utilizado um delineamento fatorial completo 2² com as variáveis independentes proporção entre o lubrificante e solvente (X₁, p/p) e temperatura de extração (X₂, °C), tendo como respostas rendimento de extração (RD, %), teor de cinzas (CZ, %) e número de acidez total (TAN, mg KOH/g). Para a construção da matriz de planejamento, bem como a avaliação dos resultados, foi utilizado o software Statistica 7.0. Os níveis codificados e não codificados das variáveis independentes estão apresentados na Tabela I.

Tabela I - Níveis codificados e não codificados das variáveis independentes.

[Table I - Coded and uncoded levels of independent variables.]

Variável independente	Nível das variáveis codificadas				
	-α	-1	0	+1	+α
Proporção (X ₁)	1:1	1:1,9	1:4	1:6,1	1:7
Temperatura (X ₂)	20	25	40	54	60

Recuperação do lubrificante usado (LUB10) por extração com solvente 2-propanol (IPP): o LUB10 e o solvente IPP foram homogeneizados em um agitador mecânico (ET-420 Incubadora) a 200 rpm por 30 min. A proporção e temperatura foram definidas pelo planejamento experimental. Para completa separação das fases utilizou-se uma centrífuga (Hitachi, Himac CF 5RX) em 5000 rpm por 20 min e desaceleração superlenta. Utilizou-se destilação a vácuo para recuperação do solvente e obtenção do óleo lubrificante recuperado (LUBR) a 50 °C, pressão inicial de 100 mmHg que foi reduzida gradativamente até 5 mmHg.

Procedimento de clarificação do lubrificante recuperado (LUBR): para o processo de clarificação do LUBR foram testadas argilas fornecidas pela empresa Bentonisa - Bentonita do Nordeste, todas em estado bruto. A partir de testes preliminares foram escolhidas duas argilas (ARG1 e ARG2); o critério de escolha foi o resultado do ensaio de cor ASTM para o LUBR clarificado, com objetivo atender a portaria nº 130 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que determina cor ASTM menor que 3 [11]. Antes da execução do processo de clarificação, as argilas foram submetidas a um processo de desidratação a 110 °C por um período de 2 h e em seguida

desagregadas a 200 mesh. Utilizou-se um delineamento experimental para verificar o efeito da proporção LUBR:argila (1:0,1, 1:0,2, 1:0,3, 1:0,4, 1:1, 1:1,5, 1:2). O processo de clarificação do LUBR foi realizado em uma coluna de filtração e como solvente de eluição utilizou-se o hexano na proporção de LUBR:hexano 1:4 (p/p). Para promover a passagem da amostra pela argila utilizou-se uma linha de vácuo com pressão de 20 psi na coluna. Ao final recolheu-se a mistura de LUBR e hexano e transferiu-a para o balão do destilador a vácuo para recuperação do solvente e obtenção do LUBR clarificado, a 50 °C e pressão inicialmente de 100 mmHg e reduzida gradativamente até 5 mmHg. O LUBR clarificado foi armazenado em recipiente âmbar para posterior caracterização. A argila com impurezas foi armazenada para processo de recuperação. O hexano recuperado foi armazenado para novos processos de clarificação.

Recuperação da argila utilizada no processo de clarificação por coluna: após a coleta do LUBR clarificado, na coluna restou a argila adsorvida de resíduos oriundos de produtos de oxidação e aditivos. Adicionou-se como solvente de recuperação a acetona na coluna de filtração na proporção argila:acetona 1:4 (p/p) e em seguida uma linha de vácuo na parte superior, com pressão de 20 psi. Ao final do processo, recolheu-se a mistura de acetona e resíduo e transferiu-a para o balão do destilador a vácuo para recuperação do solvente e obtenção do resíduo, a 50 °C e pressão inicialmente de 100 mmHg e reduzida gradativamente até 5 mmHg. O solvente recuperado foi armazenado para novos processos de recuperação da argila.

Caracterização físico-química: as argilas foram caracterizadas por meio de difração de raios X (DRX) em um difratômetro XRD 6000 da Shimadzu, com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e radiação Kα do cobre (λ=0,15418 nm), com varredura no intervalo de 10 a 80°, com passo de 0,02° e velocidade de 0,05 °.min⁻¹. Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) foram obtidos em um espectrômetro IRPrestige-21 da Shimadzu, onde as amostras foram prensadas em pastilha de KBr e os espectros obtidos na região de 4000 a 450 cm⁻¹. O estudo da estabilidade térmica foi realizado por termogravimetria (TG) em analisador térmico DTG-60H da Shimadzu, através do método não isotérmico, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, em atmosfera de oxigênio, fluxo de 110 mL.min⁻¹ no intervalo de 25 a 800 °C, cadinho de platina e 10 mg da amostra. As amostras de lubrificantes foram caracterizadas físico-quimicamente quanto a cor ASTM D1500 [12], viscosidade cinemática a 40 °C ASTM D445 [13], ponto de fluidez ASTM D97 [14], número total de acidez ASTM D664 [15] e teor de cinzas ASTM D482 [16].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Planejamento experimental: nesse estudo foi avaliado o desempenho do solvente orgânico 2-propanol (IPP) de acordo com os parâmetros de proporção (lubrificante:solvente) e temperatura de extração com base na capacidade de extrair óleo base e eliminar as impurezas provenientes do processo

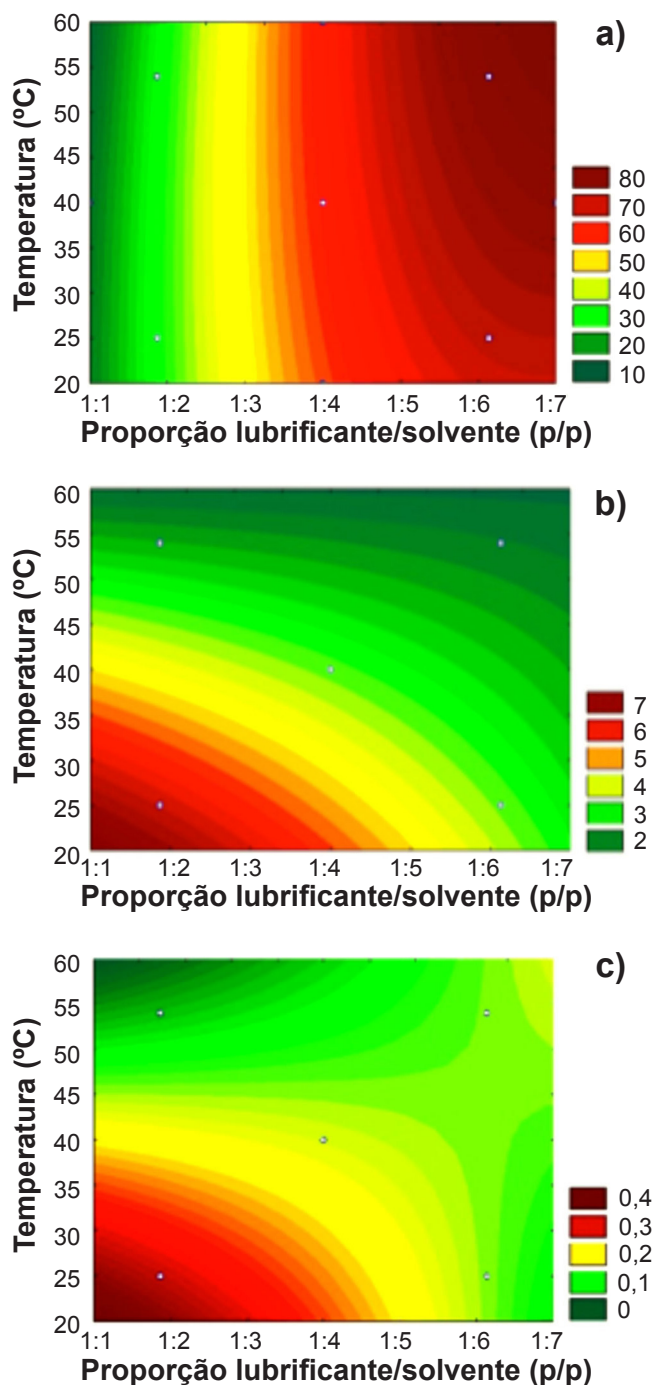


Figura 1: Curvas de contorno para as respostas: rendimento de extração (a), número de acidez total (b) e teor de cinzas (c).

[Figure 1: Contour curves for responses: extraction yield (a), total acid number (b), and ash content (c).]

de degradação e aditivos remanescentes do lubrificante usado (LUB10). O delineamento experimental mostrou possíveis rotas de extrações, otimizando o processo em geral; as variáveis de respostas rendimento de extração (RD), número de acidez total (TAN) e teor de cinzas (CZ) mostraram-se de grande importância para tal avaliação. Pelas curvas de contorno (Fig. 1), observou-se que para a resposta RD (Fig. 1a) a temperatura não teve influência, onde o maior rendimento foi

observado para proporções mais elevadas (1:6 a 1:7). O mesmo comportamento foi observado para TAN (Fig. 1b) e CZ (Fig. 1c), onde os menores valores foram obtidos entre a proporção 1:6 a 1:7 com temperatura de 30 °C. Foram escolhidos como pontos de otimização proporção 1:6 e temperatura de 30 °C. A partir da otimização, obteve-se 78% de rendimento de extração.

Processo de clarificação do lubrificante recuperado (LUBR): de acordo com os resultados dispostos na Tabela II, observou-se que no ensaio 1, onde foi utilizada a menor quantidade de argila, obtiveram-se resultados no maior nível (D8) suportado pelo equipamento para a escala de cor. À medida que se aumentou a proporção de argila, o resultado de cor decresceu; no ensaio 7 que utilizou a maior quantidade de argila, os resultados obtidos atenderam a portaria ANP n° 130, pois alcançaram cor ASTM menor que 3. De forma geral, as argilas ARG1 e ARG2 apresentaram resultados semelhantes, com desempenho ligeiramente superior da ARG2. Observou-se que o aumento da proporção de argila aumentou a área destinada à filtração na coluna, desta forma possibilitou maior retenção dos contaminantes que conferiram cor às amostras de lubrificantes recuperados. A cor ASTM indica desde contaminações a indicativos de oxidação, além de servir como indícios de grau de refinamento [12]. O tratamento de adsorção de óleo é baseado na capacidade de um adsorvente para extrair seletivamente os compostos resinosos, o material insaturado e policíclicos e também resíduos de solventes dos óleos [17]. Outro fator importante é a seleção do solvente de eluição. Foi relatado que o hexano reduz a cor do lubrificante usado a um nível muito mais baixo e em menor carga de óleo extraído, quando compararam-se solventes de diferentes polaridades para eluição em coluna [18]. O hexano teve a função de arrastar o óleo base presente nos lubrificantes, deixando as impurezas adsorvidas à argila. A melhor proporção LUBR:argila foi 1:2. A recuperação do hexano por destilação a vácuo foi de 95%.

Recuperação das argilas utilizadas no processo de

Tabela II - Cor ASTM do LUBR clarificado com argilas (ARG1, ARG2), de acordo com o delineamento experimental. [Table II - ASTM color of LUBR clarified with clays (ARG1, ARG2), according to the experimental design.]

Ensaio	Proporção LUBR:argila	Cor ASTM LUBR	
		ARG1	ARG2
1	1:0,1	D8	D8
2	1:0,2	6,8	6,6
3	1:0,3	6,1	5,7
4	1:0,4	5,5	4,9
5	1:1,0	4,2	3,8
6	1:1,5	3,3	3,1
7	1:2,0	0,8	0,4

clarificação por coluna: após a passagem da mistura hexano e LUBR, na etapa de clarificação, restaram as impurezas oriundas da degradação e aditivos adsorvidos nas argilas

(ARG1, ARG2); tais resíduos possuíam caráter polar [19]. O solvente de recuperação das argilas foi a acetona, por possuir caráter polar, ser de fácil recuperação e de baixo custo, onde sua função foi arrastar as impurezas adsorvidas na argila. Após a recuperação das argilas, repetiu-se o processo otimizado de clarificação, afim de comparar se existiram diferenças no parâmetro cor ASTM antes e após o primeiro uso das argilas. Quando foi utilizada a ARG1 a cor ASTM do LUBR foi de 0,8 e para a ARG2 foi de 0,4; quando se compararam tais resultados com o ensaio 7 da Tabela II, pôde-se observar que não houve diferença, ou seja, as argilas naturais após seu primeiro uso não perderam

o poder de clarificação, podendo ser utilizadas novamente no processo. A recuperação do solvente acetona por destilação a vácuo foi de 95%.

Caracterização físico-química das argilas: as argilas foram caracterizadas por DRX, TG e IV, em três fases diferentes: antes do processo de clarificação (I), após a clarificação (II) e após ser recuperada (III). A Fig. 2 mostra os difratogramas das argilas naturais (ARG1 e ARG2) utilizadas no processo de clarificação. Foi possível observar que para ambas as amostras ocorreram um deslocamento no ângulo 2θ do pico referente ao plano (001) da fase montmorilonita [20]. Além disto, também foi possível observar a presença

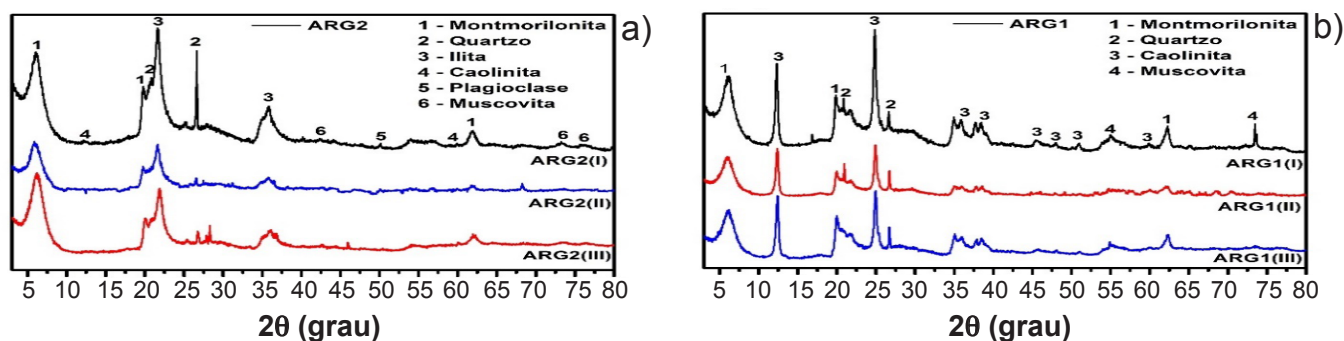


Figura 2: Difratogramas de raios X das amostras ARG1 (a) e ARG2 (b), antes do processo de clarificação (I), após clarificação (II) e após ser recuperada (III).

[Figure 2: XRD patterns of samples ARG1 (a) and ARG2 (b), before the clarification process (I), after clarification (II), and after recovery (III).]

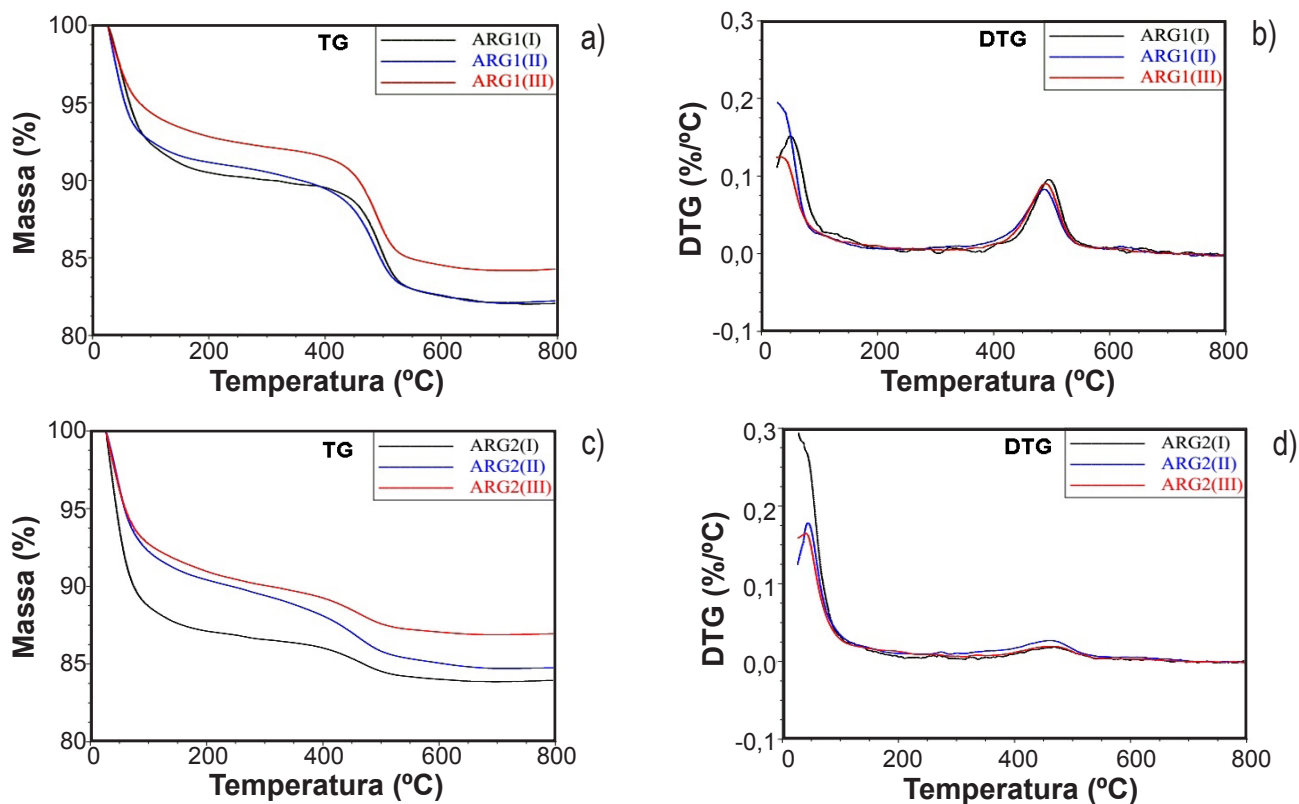


Figura 3: Curvas de análise TG/DTG das amostras ARG1 (a, b) e ARG2 (c, d), antes do processo de clarificação (I), após clarificação (II) e após ser recuperada (III).

[Figure 3: TG/DTG analysis curves of samples ARG1 (a, b) and ARG2 (c, d), before the clarification process (I), after clarification (II) and after recovery (III).]

de fases cristalinas como ilita, caulinita, plagioclásio e muscovita que são características de espécies mineralógicas da região paraibana de Boa Vista/PB, segundo estudos realizados pela empresa Bentonisa. Picos referentes à fase cristalina do quartzo (impureza) foram observados em $2\theta=20,8^\circ$ e $26,6^\circ$ para ARG1 e ARG2. Significativa diminuição na intensidade destes ocorreu especificamente para amostra ARG1 nas fases II e III do processo de clarificação do lubrificante, indicando que aconteceu certo tipo de lixiviação no material [21]. Diminuição do pico em $2\theta=62,3^\circ$ da fase montmorilonita juntamente com o desaparecimento do pico em $2\theta=73,4^\circ$ referente à fase muscovita foram observados para amostra ARG2. As fases mineralógicas identificadas são de interesse para a referida aplicação, pois são fontes de silicatos de alumínio hidratado contendo certos tipos de elementos, como magnésio, ferro, cálcio, potássio, lítio, entre outros [1]. Todas as fases foram indexadas de acordo com os seus respectivos arquivos cristalográficos ICDD/JCPDS: 013-0135 para a montmorilonita, 060-0218 para a ilita, 09-0334 para o quartzo, 01-078-2110 para a caulinita, 01-083-1367 para o plagioclásio e 01-072-0496 para a muscovita.

A Fig. 3 apresenta as curvas TG/DTG obtidas em análises sob mesmas condições de aquecimento das amostras ARG1 e ARG2. Pôde-se observar que as amostras ARG1 (Figs. 3a e 3b) e ARG2 (Figs. 3c e 3d) apresentaram em todas as fases (I, II e III) do processo de clarificação, duas etapas de perda de massa. Pelos resultados dispostos na Tabela III, observou-se que a primeira etapa de perda massa, com início em temperatura ambiente, pode estar relacionada à perda de água livre e adsorvida pelo argilomineral [22]. A segunda etapa de perda de massa pode estar relacionada ao fenômeno

Tabela III - Resultados termogravimétricos das amostras ARG1 e ARG2: antes do processo de clarificação (I), após clarificação (II) e após ser recuperada (III).

[Table III - Results thermogravimetric the of sample ARG1 and ARG2: before the clarification process (I), after clarification (II) and after recovery (III).]

Amostra	Etapa	ΔT (°C)	Δm (%)	T_{pico} (°C)
ARG1(I)	1 ^a	26,6-239,3	9,7	104,5
	2 ^a	239,3-587,9	7,8	494,1
ARG1(II)	1 ^a	27,6-224,9	9,0	85,7
	2 ^a	224,9-582,6	8,3	485,3
ARG1(III)	1 ^a	26,1-238,5	7,3	93,6
	2 ^a	238,5-575,1	7,8	488,2
ARG2(I)	1 ^a	27,6-203,0	13,0	89,8
	2 ^a	203,0-535,7	2,8	463,3
ARG2(II)	1 ^a	26,2-210,6	9,7	101,9
	2 ^a	210,6-548,6	5,0	460,4
ARG2(III)	1 ^a	26,8-223,4	9,1	98,4
	2 ^a	223,4-550,9	3,4	464,4

de desidroxilação, eliminação de hidroxilas presentes na argila [23]. Pela Tabela III observa-se que a perda de massa da ARG1 foi maior que a ARG2 nas três fases (I, II e III). As argilas recuperadas, ARG1 (III) e ARG2 (III), obtiveram menores perdas de massa quando comparadas às argilas antes do processo de clarificação, ARG1 (I) e ARG2 (I).

A Fig. 4 mostra os resultados de espectroscopia de infravermelho para argilas naturais ARG1 (Fig. 4a) e ARG2 (Fig. 4b). Pôde-se observar bandas referentes às hidroxilas estruturais da argila ligadas ao Al^{3+} com estiramento em torno de $3700-3625\text{ cm}^{-1}$ e deformações angulares em 902 cm^{-1} ($Al-OH$) [24, 25]. As bandas na faixa de $3400-3500\text{ cm}^{-1}$ e 1642 cm^{-1} foram atribuídas ao modo de vibração de alongamento de água absorvida pelas argilas [3]. Absorção em torno de 1030 cm^{-1} foi referente ao estiramento Si-O da folha tetraédrica [26]. Banda em 792 cm^{-1} pode ser atribuída ao quartzo. Vibrações em 681 e 528 cm^{-1} foram referentes à

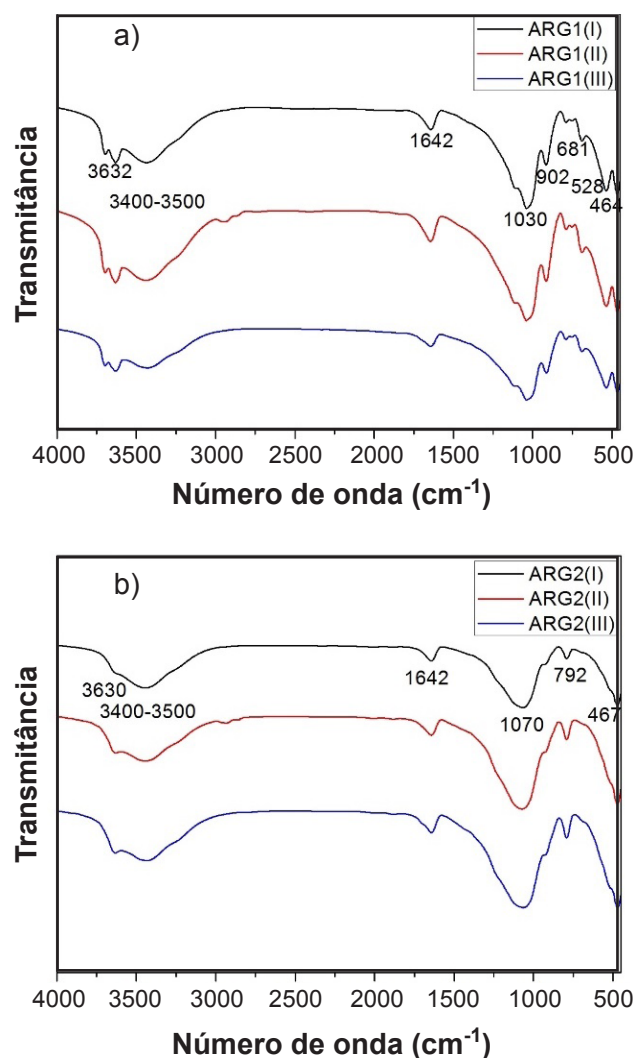


Figura 4: Espectros de infravermelho das amostras ARG1 (a) e ARG2 (b), antes do processo de clarificação (I), após clarificação (II) e após ser recuperada (III).

[Figure 4: Infrared spectra of samples ARG1 (a) and ARG2 (b): before the clarification process (I), after clarification (II) and after recovery (III).]

Tabela IV - Caracterização físico-química dos lubrificantes: novo (LUB0), usado LUB10 e recuperados (LUBR, LUBR_{ARG1}, LUBR_{ARG2}) de acordo com a portaria ANP n° 130.

[Table IV - Physicochemical characterization of lubricants: new (LUB0), used LUB10, and recovered (LUBR, LUBR_{ARG1}, LUBR_{ARG2}) according to ANP ordinance n° 130.]

Ensaio	LUB0	LUB10	LUBR	LUBR _{ARG1}	LUBR _{ARG2}	Limite*
Cor ASTM	2,3	>LD	D8	0,8	0,4	3, máx.
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s ²)	114	124	33,6	30,7	30,3	26-32
Número total de acidez (mg KOH/g)	2,01	5,74	0,48	0,01	0,01	0,05, máx
Ponto de fluidez (°C)	-28	-24	-8	-8	-8	-3, máx
Cinzas (massa, %)	0,09	1,13	0,07	0,00	0,00	0,02, máx.

* - Portaria ANP130.

deformação angular do Si-O-Al e em torno de 464 cm⁻¹ do Si-O-Si [27].

Caracterização físico química dos lubrificantes novo (LUB0), usado LUB10 e recuperados (LUBR, LUBR_{ARG1}, LUBR_{ARG2}): de acordo com a Tabela IV, pode-se observar que houve aumento em todas as características analisadas para a amostra do lubrificante usado (LUB10), quando comparada ao lubrificante novo (LUB0). Após o processo de recuperação do LUB10 por extração com 2-propanol (LUBR), obtiveram-se decréscimos, com exceção do ponto de fulgor, e os valores ficaram acima dos limites permitidos pela portaria ANP n° 130. Com a etapa de clarificação com argilas naturais (ARG1 e ARG2), os resultados para as amostras dos lubrificantes recuperados (LUBR_{ARG1} e LUBR_{ARG2}) atenderam a portaria citada. Os resultados encontrados nesse estudo foram em acordo com pesquisas realizadas sobre recuperação de lubrificantes usados [3, 9, 17, 18, 28].

CONCLUSÕES

A utilização de argilas *in natura* no processo de recuperação de lubrificantes usados é possível e tem um forte apelo ambiental e de redução de custos. O processo de clarificação por coluna de filtração mostrou-se eficiente, possibilitando ainda a recuperação das argilas para serem novamente reutilizadas no processo. As caracterizações por DRX, IV e TG sugeriram que não houve mudanças significativas nas estruturas originais das argilas. Os resultados das caracterizações dos lubrificantes recuperados atenderam a portaria ANP n° 130, que regulamenta sua comercialização no país. Com a utilização de um planejamento experimental, foi possível sugerir uma otimização do processo de extração com solvente 2-propanol (proporção de 1:6 e temperatura de 30 °C). Com o sistema de destilação a vácuo, foi possível recuperar 95% de todos os solventes utilizados, 2-propanol, hexano e acetona, possibilitando serem reutilizados.

REFERÊNCIAS

- [1] J.S. Patricio, D. Hotza, A. De Noni Júnior, Cerâmica **60** (2014) 171.
- [2] M.S. Ranelovic, M.M. Purenovic, B.Z. Matovic, A.R.

Zarubica, M.Z. Momčilovic, J.M. Purenovic, Microporous Mesoporous Mater. **195** (2014) 67.

- [3] S. Salem, A. Salem, A.A. Babaei, J. Ind. Eng. Chem. **23** (2015) 154.
- [4] Resol. CONAMA 362/2005, Grupo de monitoramento permanente (2005) 60.
- [5] A. Carlos, V. Coelho, D.S. Santos, Quim. Nova **30** (2007) 1282.
- [6] M.A. Usman, O.G. Kayode-Sote, Pet. Coal **53** (2011) 159.
- [7] A.J. Jafari, M. Hassanpour, Resour. Conserv. Recycl. **103** (2015) 179.
- [8] S.M. Al-zahrani, M.D. Putra, J. Ind. Eng. Chem. **19** (2013) 536.
- [9] J. Rincón, P. Cañizares, M.T. García, J. Supercrit. Fluids **39** (2007) 315.
- [10] E.A. Emam, A.M. Shoaib, Pet. Coal **55** (2013) 179.
- [11] Ag. Nac. Petróleo, “Gás natural e biocombustíveis”, Portaria n° 130 (1999).
- [12] ASTM D1500-12, “Standard test method for ASTM color of petroleum products (ASTM color scale)”, ASTM Int., West Conshohocken (2012).
- [13] ASTM D445-15a, “Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity)”, ASTM Int., West Conshohocken **5** (2015).
- [14] ASTM D97-16, “Standard test method for pour point of petroleum products”, ASTM Int., West Conshohocken, **5** (2016).
- [15] ASTM D664-11a, “Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration”, ASTM Int., West Conshohocken, **5** (2011).
- [16] ASTM D482-13, “Standard test method for ash from petroleum products”, ASTM Int., West Conshohocken, **5** (2013).
- [17] R.R. Mohammed, I.A.R. Ibrahim, A.H. Taha, G. McKay, Chem. Eng. J. **220** (2013) 343.
- [18] A. Kamal, F. Khan, Oil Gas Sci. Technol. - Rev. l'IFP **64** (2009) 191.
- [19] J. Rincon, P. Canizares, M.T. Garcia, Ind. Eng. Chem. Res. **39** (2005) 315.
- [20] L.B. De Paiva, A.R. Morales, F.R.V. Díaz, Cerâmica **54** (2008) 213.

- [21] R.A.H. Hernández, F.L. García, L.E.H. Cruz, M. Luévanos, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **45** (2013) 2.
- [22] R.R. Menezes, P.M. Souto, L.N.L. Santana, G.A. Neves, R.H.G.A. Kiminami, H.C. Ferreira, *Cerâmica* **55** (2009) 163.
- [23] I.A. Silva, J.M.R. Costa, H.S. Ferreira, R.R. Menezes, G.A. Neves, H.C. Ferreira, *Cerâmica* **58** (2012) 317.
- [24] A.M. Neris, Y. Cavalcante, A.F.F. Farias, K.F. Moura, A.A. Cutrin, J.D.S.S. Nascimento, E. Longo, A.G. Souza, I.M.G. Santos, *Cerâmica* **61** (2015) 323.
- [25] T.B. Brigatti MF, Galan E, *in: Handbook of clay science*, 2nd ed., L.G. Bergaya F (Org.), Elsevier (2006) 40.
- [26] S. Wang, Y. Dong, M. He, L. Chen, X. Yu, *Appl. Clay Sci.* **43** (2009) 164.
- [27] L. Zhirong, M. Azhar Uddin, S. Zhanxue, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **79** (2011) 1013.
- [28] A. Hamad, E. Al-Zubaidy, M.E. Fayed, *J. Environ. Manage.* **74** (2005) 153.
- (*Rec.* 12/07/2016, *Rev.* 27/09/2016, 11/11/2016, *Ac.* 24/02/2017)