



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES
MINERAIS USADOS UTILIZANDO SOLVENTES POLARES**

Reutemann Alves de Almeida

Campina Grande

2011

Reutemann Alves de Almeida

ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES MINERAIS
USADOS UTILIZANDO SOLVENTES POLARES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Orientadores: Prof.^ª Dr.^ª M.^ª Wilma Nunes Cordeiro Carvalho – UAEQ/CCT/UFCG

Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos – UAE/CES/UFCG

Campina Grande

2011





A447e Almeida, Reutemann Alves de
Estudo da recuperacao de oleos lubrificantes minerais
usados utilizando solventes polares / Reutemann Alves de
Almeida. - Campina Grande, 2011.
82 f. : il.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) -
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciencias
e Tecnologia.

1. Oleos Lubrificantes Usados 2. Recuperacao 3.
Solventes Organicos 4. Dissertacao I. Carvalho, Maria Wilma
Nunes Cordeiro, Dra. II. Santos, Jose Carlos Oliveira, Dr.
III. Universidade Federal de Campina Grande - Campina
Grande (PB) IV. Título

CDU 665.765(043)

Reutemann Alves de Almeida

ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES MINERAIS USADOS
UTILIZANDO SOLVENTES POLARES

Dissertação aprovada em: 28 / 02 / 2011

BANCA AVALIADORA


Prof.^ª Dr.^ª Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho – UAEQ/CCT/UFCG
(Orientadora)


Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos – UAE/CES/UFCG
(Orientador)


Prof.^ª Dr.^ª Marta Maria da Conceição – UAE/CES/UFCG
(Examinadora)

Prof.^ª Dr.^ª Rucilana Patrícia Bezerra Cabral – UAEM/CCT/UFCG
(Examinadora)

*Dedico este trabalho à minha família: Janaína,
fiel incentivadora e às minhas filhas Rafaella e
Gabriella, motivos do mesmo.*

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo e de todos, agradeço a Deus por estar sempre ao meu lado, confortando-me nos momentos difíceis e compartilhando dos momentos felizes.

À minha família: esposa, amiga e incentivadora, Janaína, por compreender a minha falta em alguns momentos além de todo o apoio à conclusão do trabalho e às minhas lindas e amadas filhas Rafaella e Gabriella.

À minha mãe, Mercês, pelo estímulo, incentivo e cobrança.

Ao meu sogro, Dr. Sebastião Tibúrcio, pelo incentivo e principalmente pelo apoio nos deslocamentos à Campina Grande, que foi de suma importância para conclusão do mesmo.

À Prof^a. Dr^a. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho, pela orientação, apoio, oportunidade de realização deste trabalho, pelas sábias palavras e pelo incentivo.

Ao Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos, pela orientação, pelos conhecimentos transmitidos, pelas oportunidades concedidas e, sobretudo pela sua amizade.

Aos professores do curso de química do Centro de Educação e Saúde da Universidade Federal de Campina Grande, *campus* Cuité, pela compreensão nas minhas ausências.

Ao CES/UFCG, *campus* Cuité, pela disponibilização de seus laboratórios para realização do trabalho experimental.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFCG pelos conhecimentos transmitidos.

Aos professores, Dr. Antônio Gouveia de Souza e Dr^a. Ieda Maria Garcia dos Santos, responsáveis pelo LACOM e, por terem viabilizado a realização de algumas análises de caracterização no mesmo.

Às técnicas Lúcia e Geuza que se responsabilizaram nas análises de caracterização das amostras.

Ao professor Dr. José Humberto Vilar da Silva, pela compreensão e liberação para realização deste trabalho.

Aos amigos Rucilana Patrícia Bezerra Cabral e ao Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira, pela contribuição para as devidas correções.

Aos amigos de curso que fiz durante este período que foram de suma importância principalmente no curso das disciplinas.

À secretária da Pós-Graduação em Engenharia Química (Maricé), por sua prontidão e profissionalismo.

Muito Obrigado!

O *Senhor* guardará a tua entrada e a tua saída, desde agora e para sempre.

(*Salmo 121: 8*)

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SIGLAS

LISTA DE ABREVIATURAS

RESUMO

ABSTRACT

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Objetivos.....	23
1.1.1 Objetivo Geral	23
1.1.2 Objetivos Específicos	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 Óleos Lubrificantes.....	24
2.2 Principais Características Físico-Químicas dos Óleos Lubrificantes.....	24
2.2.1 Viscosidade.....	25
2.2.2 Índice de Viscosidade.....	26
2.2.3 Ponto de Fluidez (Ponto de Gota ou de Congelamento)	27
2.2.4 Ponto de Fulgor ou Inflamação	28
2.2.5 Índice de Acidez.....	28
2.2.6 Número de Alcalinidade Total (TBN).....	28
2.2.7 Cinzas	28
2.3 Análise Térmica.....	29
2.3.1 Técnicas Termoanalíticas	29
2.3.1.1 Termogravimetria (TG).....	29
2.3.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	31

2.4 Especificações dos Óleos Básicos	32
2.5 Óleo Lubrificante Básico.....	33
2.6 Classificações dos Óleos Lubrificantes	34
2.6.1 Classificação dos Óleos Quanto a Viscosidade.....	36
2.6.2 Classificação API – Desempenho dos Óleos.....	37
2.7 Aditivos	38
2.8 Recuperação dos Óleos Lubrificantes	39
2.8.1 A Importância da Recuperação de Óleos Lubrificantes	39
2.8.2 Processo de Recuperação (Rerrefino).....	40
2.8.2.1 Processo de Recuperação Através de Ácido Sulfúrico - Argila	40
2.8.2.2 Processo de Recuperação Utilizando Evaporador de Filme (<i>Wiped Film Evaporator</i>)	41
2.8.2.3 Desasfaltamento por Propano (PAD)	42
2.8.2.4 Desasfaltamento Utilizando Alto Vácuo e Alta Temperatura.....	42
2.8.2.5 Extração por Solventes	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 Materiais	51
3.2 Procedimento de Troca.....	45
3.2.1 Coleta do Óleo a 5000 km	45
3.2.2 Coleta do Óleo a 10000 km	48
3.3 A Extração (Recuperação ou Rerrefino)	48
3.4 Caracterizações Físico-Químicas	51
3.4.1 Densidade e Grau API.....	51
3.4.2 Viscosidade Cinemática	53
3.4.3 Índice de Acidez Total	53
3.4.4 Teor de Cinzas.....	54

3.5 Análises Térmicas.....	55
3.5.1 Análises TG/DTG/DTA	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
4.1 Rendimento da Extração.....	56
4.2 Densidade e Grau API.....	57
4.3 Teor de Cinzas.....	58
4.4 Índice de Acidez.....	59
4.5 Aspecto Visual e Cor	60
4.6 Viscosidade.....	60
4.7 Análise Térmica dos Óleos.....	61
4.7.1 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)	61
4.7.2 Análise Térmica Diferencial (DTA).....	71
5. CONCLUSÕES	75
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 Gráfico de índice de viscosidade	27
Figura 2.2 Distribuição de tarefas de cada unidade. Ilustra a relação entre a SAE, API e ASTM no desenvolvimento de novos produtos	35
Figura 2.3 Relação SAE e temperatura	36
Figura 3.1 Elevação do carro, retirada da válvula e coleta do óleo.....	46
Figura 3.2 Filtro de óleo	47
Figura 3.3 Óleo novo sendo colocado	47
Figura 3.4 Centrífuga.....	48
Figura 3.5 Evaporador rotativo.....	49
Figura 3.6 Tubos de ensaios com os sedimentos.....	50
Figura 3.7 Fluxograma de extração do óleo lubrificante básico	51
Figura 3.8 Picnômetro	52
Figura 3.9 Viscosímetro capilar Cannon Fenske.....	53
Figura 4.1 Curvas TG/DTG do óleo lubrificante mineral sem uso em atmosfera de ar.....	65
Figura 4.2 Curvas TG/DTG do óleo lubrificante usado por 5.000km em atmosfera de ar.....	66
Figura 4.3 Curvas TG/DTG do óleo lubrificante usado por 10000km em atmosfera de ar...	66
Figura 4.4 Curvas TG/DTG do óleo lubrificante recuperado pelo solvente metil-etil-cetona, usado por 5.000km, em atmosfera de ar	67
Figura 4.5 Curvas TG/DTG do óleo lubrificante recuperado pelo solvente 2-propanol, usado por 5.000km, em atmosfera de ar.....	67
Figura 4.6 Curvas TG/DTG do óleo lubrificante recuperado pelo solvente 1-butanol, usado por 5.000km, em atmosfera de ar.....	68
Figura 4.7 Curvas TG/DTG do óleo lubrificante recuperado pelo solvente metil-etil-cetona, usado por 10.000km, em atmosfera de ar	68
Figura 4.8 Curvas TG/DTG do óleo lubrificante recuperado pelo solvente 2-propanol, usado por 10.000km, em atmosfera de ar.....	69
Figura 4.9 Curvas TG/DTG do óleo lubrificante recuperado pelo solvente 1-butanol, usado por 10.000km, em atmosfera de ar.....	69
Figura 4.10 Curvas TG sobrepostas para as amostras recuperadas pelos seus respectivos solventes e por um uso de 5.000km, óleo novo e óleo usado por 5.000km	70

Figura 4.11 Curvas TG sobrepostas para as amostras recuperadas pelos seus respectivos solventes e por um uso de 10.000km, óleo novo e óleo usado por 10.000km	71
Figura 4.12 Curvas DTA das amostras de óleo lubrificante novo, usados e recuperados 5.000km	73
Figura 4.13 Curvas DTA das amostras de óleo lubrificante novo, usados e recuperados 10.000km	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Especificações de óleos base, segundo portaria nº 130 de 1999.....	32
Tabela 2.2 Comparação das características dos óleos básicos minerais parafínicos e naftênicos.....	34
Tabela 2.3 Rendimentos da extração de óleo lubrificante mineral usado através do solvente polar 1-butanol com variações de proporção e quilometragem	43
Tabela 2.4. Rendimento das amostras de 5000 km e 10000 km depois de recuperadas com os solventes 2-propanol e hexano nas proporções 1/1 a 15/1	44
Tabela 3.1 Classificação dos óleos de acordo com o °API.....	52
Tabela 4.1 Resultados das análises realizadas sobre as amostras de óleos usados e óleo novo	56
Tabela 4.2 Rendimentos da extração através dos solventes polares e usos submetidos aos óleos.....	57
Tabela 4.3 Densidade, em g/cm ³ , em relação ao uso e o solvente utilizado na extração	58
Tabela 4.4 Valores de Grau API em relação ao uso e ao solvente utilizado na extração.....	58
Tabela 4.5 Teores de cinza em relação ao uso e solvente utilizado na extração	58
Tabela 4.6 Índice de Acidez das amostras extraídas em relação à quilometragem de uso e ao solvente utilizado	59
Tabela 4.7 Cor e aspecto visual das amostras de óleo lubrificante recuperado através dos solventes e quilometragens utilizados	60
Tabela 4.8 Viscosidade das amostras de óleo recuperadas através dos seus respectivos solventes	61
Tabela 4.9 Análise termogravimétrica dos óleos lubrificantes novo e usado em atmosfera de ar e suas respectivas quilometragens	62
Tabela 4.10 Análise termogravimétrica das amostras de óleos lubrificantes básicos recuperados pelos seus respectivos solventes e por uso de 5.000km.....	62
Tabela 4.11 Análise termogravimétrica das amostras de óleos lubrificantes básicos recuperados pelos seus respectivos solventes e por uso de 10.000km.....	63
Tabela 4.12 Temperaturas dos picos extraídas das curvas DTA, obtidas das amostras de óleos lubrificantes novos e usados.....	72
Tabela 4.13 Temperaturas dos picos extraídas das curvas DTA, obtidas das amostras de óleos lubrificantes recuperados pelos seus respectivos solventes e por um uso de 5.000km...	72

Tabela 4.14 Temperaturas dos picos extraídas das curvas DTA, obtidas das amostras de óleos lubrificantes recuperados pelos seus respectivos solventes e por um uso de 10.000km..... 72

LISTA DE SIGLAS

- ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
- CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente.
- DTA – Análise Térmica Diferencial
- TG – Termogravimetria.
- CG/EM – Comatografia Gasosa com Espectrometria de Massa.
- DSC – Cromatografia Exploratória Diferencial.
- NBR – Normas Brasileiras Registradas.
- ASTM – American Society for Testing and Materials.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- IV – Índice de Viscosidade.
- IA – Índice de Acidez.
- TBN – Número Total de Basicidade ou Alcalinidade.
- RR – Rerrefinado.
- PNL RR – Parafínico Neutro Leve Rerrefinado.
- PNM RR – Parafínico Neutro Médio Rerrefinado.
- PNP RR – Parafínico Neutro Pesado Rerrefinado.
- SAE – Society of American Engineers.
- API – American Petroleum Institute.
- W – Winter.
- HD – Heavy Duty.
- SA – Service A (onde a letra A é uma classificação de acordo com as exigências dos motores e varia de A a M).
- CA – Comercial A (onde a letra A é uma classificação de acordo com as exigências dos motores e varia de A a I).
- PAD – Desasfaltamento por Propano.
- ICTAC – International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry.
- DTA – Análise Térmica Diferencial.
- TMA – Análises Termomecânica.
- LACOM – Laboratório de Combustíveis e Materiais.
- UNEP – Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

LISTA DE ABREVIATURAS

a – volume gasto na titulação

f – fator de correção da solução de NaOH

M – concentração

e – equivalente grama do NaOH

p – massa de óleo

T_{inicial} – temperatura inicial

T_{final} – temperatura final

Universidade Federal de Campina Grande - Unidade Acadêmica de Engenharia Química
Estudo da recuperação de óleos lubrificantes minerais usados utilizando solventes polares

Autor: Reutemann Alves de Almeida

Orientadores: Prof^ª. Dr^ª. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho – UFCG

Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos – CES/UFCG

RESUMO

Os óleos lubrificantes são misturas complexas de hidrocarbonetos obtidos a partir do petróleo, mediante processo de refino e representam 2% dos derivados do petróleo, sendo um dos poucos que não é totalmente consumido durante a sua vida útil. O óleo usado é uma matéria-prima importante para o rerrefino, pois durante o seu uso ele não é totalmente degradado, podendo ser recuperado o óleo base, que poderá ser reutilizado para o mesmo fim. Para este trabalho foram utilizados óleos lubrificantes de base mineral, SAE 20W-50, API SJ e aditivado. Trabalhou-se com dois motores usando o mesmo tipo de óleo, um deles foi monitorado durante, aproximadamente 5.000km e o outro por 10.000km. Em seguida recuperou-se o óleo base do lubrificante usado, através de solventes orgânicos polares (1-butanol, 2-propanol e metil-etil-cetona) e depois caracterizou-se através de análises físico-químicas e análise térmica. O grau API indicou que os mesmos são classificados como Parafínicos Neutro Médio. De acordo com o teor de cinzas verificou-se que houve uma redução interessante das impurezas contaminantes e sólidas. As amostras analisadas possuem acidez dentro dos limites estabelecidos pela ANP. As amostras utilizadas por 5.000 e 10.000km e, recuperadas pelos seus respectivos solventes apresentaram estabilidade térmica oxidativa maiores do que as apresentadas pelo óleo novo. Verificou-se que os óleos recuperados estão dentro dos padrões exigidos, pela Portaria N° 130, de 30 de Julho de 1999 da ANP, para serem reutilizados. A recuperação de óleos lubrificantes através de solventes orgânicos polares pode gerar um óleo lubrificante rerrefinado de qualidade tão boa quanto os de primeiro refino.

Palavras-chave: óleos lubrificantes usados, recuperação e solventes orgânicos.

UFCG/BIBLIOTECA

Universidade Federal de Campina Grande - Unidade Acadêmica de Engenharia Química

Study of recovery of minerals used lubricating oils using polar solvents

Author: Reutemann Alves de Almeida

Advisors: Prof^a. Dr^a. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho – UFCG

Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos – CES/UFCG

ABSTRACT

Lubricating oils are complex mixtures of hydrocarbons obtained from petroleum by refining process and represent 2% of oil products, being one of the few that is not fully consumed during their lifetime. The used oil is an important raw material for re-refining, because during use it is not totally degraded, so it can be recovered from the oil base, which can be reused for the same purpose. For this work was used mineral-based lubricating oil, SAE 20W-50, API SJ and additive. It was worked with both engines using the same kind of oil, one was as monitored for approximately 5,000 km and the other for 10,000 km. Then, the used lubricant base oil was recovered by polar organic solvents (1-butanol, 2-propanol and methyl ethyl ketone) and then it was characterized by physical-chemical and thermal analysis based on the results obtained. The API degree indicated that they are classified as paraffinic Neutral Medium. According to the ash content was found that there was an interesting reduction of contaminants impurities and solid. The samples have acidity within the limits established by the decree of the ANP. The samples used for 5,000, 10,000 km, and recovered by their respective solvent showed higher thermal stability than those presented by the new oil. We realize that the oils are recovered within the standards required by the decree #130 of July 30, 1999 of the ANP, to be reused. The recovery of lubricating oils using organic solvents can produce a lube oil re-refining the quality as good as the first refining.

Keywords: used lubricating oils, recovery and organic solvents.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil consome anualmente cerca de 1.000.000 m³ de óleo lubrificante. Esses óleos lubrificantes representam cerca de 2% dos derivados do petróleo, sendo um dos poucos que não são totalmente consumidos durante o seu uso, os óleos lubrificantes são misturas complexas de hidrocarbonetos saturados (alcanos e ciclanos) e aromáticos, obtidos a partir do petróleo, mediante processos de refino, que visam à remoção ou redução de compostos aromáticos, sulfurados, nitrogenados, oxigenados e parafinas lineares, indesejáveis na maior parte das aplicações dos produtos lubrificantes formulados (FREITAS *et al.*, 2003; ASSUNÇÃO FILHO *et al.*, 2003).

Peças automotivas possuem superfícies, ajustadas entre si, que se movem umas em relação às outras, girando ou efetuando movimentos combinados. Sendo assim, o alto desempenho e a durabilidade dos principais componentes de um veículo dependem de uma lubrificação eficiente, isto é, de lubrificantes que, além de adequados, devem ter características e performances de acordo com a tecnologia envolvida (SANTOS, 2004).

Com o uso normal ou como consequência de problemas ou acidentes, o óleo lubrificante sofre deterioração ou contaminação, perdendo suas propriedades ótimas e não servindo mais para a finalidade para a qual foi elaborado, exigindo sua substituição para garantir a integridade e o bom funcionamento do motor ou equipamento. O óleo depois de retirado do motor ou equipamento passa a ser um resíduo perigoso chamado óleo lubrificante usado ou contaminado, conhecido popularmente como “óleo queimado” (denominação que não é correta e deve ser evitada). Apesar de ser um resíduo, o óleo lubrificante usado ou contaminado não pode ser considerado “lixo”.

De acordo com GUIA BÁSICO (2008), o óleo lubrificante básico — matéria-prima nobre que serve para fazer lubrificantes novos — existe apenas em pequena quantidade no petróleo e grande parte do que o país necessita para seu consumo tem que ser importada. O óleo lubrificante usado ou contaminado contém em si cerca de 80% a 85% de óleo lubrificante básico. Vários processos tecnológicos chamados de “rerrefino” são capazes de extrair desse resíduo essa importante matéria-prima com a mesma qualidade do produto de primeiro refino atendendo as especificações técnicas estabelecidas pela ANP.

O uso automotivo dos óleos lubrificantes representa cerca de 70% do consumo nacional, principalmente em motores a diesel. Também são usados na indústria em sistemas

hidráulicos, motores estacionários, turbinas, etc. O óleo retirado desses motores causa danos à saúde das pessoas que têm contato direto com o resíduo, o óleo lubrificante usado ou contaminado, quando dispersado no meio ambiente, causa grandes prejuízos, afetando grande número de pessoas, a fauna e a flora, principalmente quando associado com outros poluentes comuns nas áreas mais urbanizadas (GUIA BÁSICO, 2008).

Alguns dados ambientais causados devido a má destinação desse resíduo são apresentados a seguir:

- o óleo lubrificante usado ou contaminado, por não ser biodegradável, leva dezenas de anos para desaparecer do ambiente;
- quando vaza ou é jogado no solo, inutiliza o solo atingido, tanto para a agricultura, quanto para a edificação, matando a vegetação e os microorganismos, destruindo o húmus, causando infertilidade da área que pode se tornar uma fonte de vapores de hidrocarbonetos;
- quando jogado no solo o óleo lubrificante usado ou contaminado pode atingir o lençol freático, inutilizando os poços da região de entorno;
- apenas 1 litro de óleo lubrificante usado ou contaminado pode contaminar 1 milhão de litros de água, comprometendo sua oxigenação;
- apenas 1 litro de óleo lubrificante usado ou contaminado pode atingir 1.000m² de superfície aquosa;
- se jogado no esgoto, o óleo lubrificante irá comprometer o funcionamento das estações de tratamento de esgoto, chegando, em alguns casos, a causar a interrupção do funcionamento desse serviço essencial;
- quando queimados (o que é ilegal e constitui crime), os óleos lubrificantes usados ou contaminados causam forte concentração de poluentes num raio de 2km, em média. Além disso, os óleos lubrificantes usados ou contaminados geram grande quantidade de particulados (fuligem), produzindo precipitação de partículas que literalmente grudam na pele e penetram no sistema respiratório das pessoas.

Atualmente toda a atividade de rerrefino é regida pela Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº362 de 23 de junho de 2005 e as Portarias da Agência Nacional de Petróleo (ANP) nºs 125/99 a 128/99 e 130/99.

A resolução CONAMA nº362 de 23 de junho de 2005, no seu artigo 1º, estabelece que todo óleo lubrificante usado ou contaminado deverá ser recolhido, coletado e ter destinação final, de modo que não afete negativamente o meio ambiente e propicie a máxima recuperação dos constituintes nele contido, na forma prevista nesta Resolução.

A portaria ANP nº125 de 30 de julho de 1999, regulamenta a atividade de recolhimento, coleta e destinação final do óleo lubrificante usado ou contaminado.

Durante o uso do óleo na lubrificação dos equipamentos, a degradação térmica e oxidativa do óleo e o acúmulo de contaminantes torna necessária a sua troca. Além disso, parte do óleo é queimada no próprio motor, devendo ser repostado (SANTOS, 2004).

A oxidação é o agente primário da degradação dos lubrificantes (KELLER & SABA, 1996; NALDU *et al.*, 1984), e sua ocorrência tem motivado muitas pesquisas tentando esclarecer a química da oxidação dos lubrificantes. Óleos lubrificantes são misturas multicomponentes, por isso, a complexidade de sua degradação tem frustrado a resolução do controle desta reação fundamental (oxidação) nos estudos experimentais.

Muitos estudos anteriores sobre a oxidação de hidrocarbonetos simples e não de lubrificantes, sob diversas condições, tem tentado estabelecer a cinética e o mecanismo destas reações nos estágios iniciais da oxidação (NATARAJAN *et al.*, 2000; KOK & PAMIR, 1998; BLAINE & SAVAGE, 1992; GARCIA-OCHOA *et al.*, 1989; LEE *et al.*, 1987). Entretanto, sob condições mais severas de reação, a oxidação de hidrocarbonetos é considerada muito complexa nos seus estágios iniciais, devido ao grande número de produtos da reação formados e ao surgimento de novos caminhos de reação. Um desses novos caminhos envolve as reações que produzirão materiais de alto peso molecular (NALDU *et al.*, 1984). Estes produtos de alto peso molecular, provenientes da oxidação, provocam a deterioração dos óleos que leva a um aumento da viscosidade do lubrificante e eventualmente à formação de materiais insolúveis que ficam depositados nas superfícies lubrificadas.

A incorporação de aditivos aos óleos básicos deve-se ao avanço tecnológico dos equipamentos, que passaram a requerer uma evolução também da lubrificação, pois o óleo mineral puro (básico) tornou-se insuficiente no trabalho de lubrificação de máquinas mais sofisticadas (GONÇALVES, 2002). Os aditivos, dependendo da necessidade, podem ser aplicados individualmente ou em conjunto com o óleo básico. Tudo isso se fez necessário devido à reduzida gama de utilização dos óleos no passado, chegando-se ao exagero de ter que aplicar quatro ou mais tipos de lubrificantes diferentes em uma mesma máquina, quando se poderia facilmente obter uma lubrificação adequada com apenas um ou dois produtos, desde que devidamente aditivados (GONÇALVES, 2002 & HAMAD *et al.*, 2005).

A introdução dos aditivos aos lubrificantes tem como finalidade agregar a estes importantes características, como, dispersância ou dispersividade, detergência inibidora, antidesgaste, antioxidantes, anticorrosivo, antiespumante, modificar a viscosidade,

emulsionar, baixar o ponto de fluidez, adesividade, etc. (BORIM & POPPI, 2004; GONÇALVES *et al.*, 1988; HAMAD *et al.*, 2005). A quantidade de aditivos recomendada pelos fornecedores varia, em média 0,5% a 28% em volume. Para formular esses aditivos, várias substâncias químicas são adicionadas ao lubrificante que arrasta todo tipo de impurezas geradas pelo desgaste dos componentes internos. Desta forma, faz-se necessário um acompanhamento das propriedades físico-químicas nos lubrificantes usados para determinar o momento apropriado de trocá-los. Além disso, pode-se monitorar o desgaste dos motores através desta caracterização nos óleos utilizados. Para alcançar tais metas, algumas técnicas (SANTOS, 2004) vêm sendo amplamente usadas para caracterizar óleos lubrificantes e também outros derivados de petróleo.

Muitas metodologias têm sido propostas para avaliar a qualidade dos óleos e lubrificantes. A maioria desses métodos submete uma amostra a condições que aceleram o processo normal de degradação (SOUZA, 2000).

Atualmente no Brasil a recuperação de lubrificantes chega a aproximadamente 140.000 m³ por ano. O restante (cerca de 860.000 m³) é queimado em fornos ou despejado na natureza provocando grande agressão ambiental. Nos manuais técnicos dos fabricantes de veículos é considerado normal um consumo de até um litro a cada 1.000 km percorrido. O óleo usado é o único derivado de petróleo capaz de ser reciclado e quando atinge o seu grau de degradação é trocado por óleo novo. Esta troca é realizada em garagens, postos de gasolina, oficinas mecânicas, lojas de troca de óleos, nas indústrias e nas instalações portuárias de reabastecimento de lubrificantes em embarcações. O CONAMA em combinação com a ANP, através de normas, regulamenta toda a atividade de recuperação, proibindo quaisquer outros usos que não seja a reciclagem. O nível de regeneração atinge aproximadamente 20% do consumo nacional de lubrificantes automotivos, devido principalmente aos seguintes fatores: custo da coleta extremamente elevado, não só pelas distâncias continentais do Brasil como também ocasionado pelo desvio e desperdício do óleo usado somado ao baixo rendimento do rerrefino que é da ordem de 60%. Os óleos rerrefinados são largamente usados na produção de novos lubrificantes, uma vez que, a sua qualidade é tão boa quanto aos dos óleos básicos de primeiro refino. Além da economia de divisas, aumenta a sua vida útil, evita a poluição ambiental e gera novos empregos (Sindirrefino, 2008).

1.1 Objetivos

1.1.1 *Objetivo Geral*

Este trabalho tem como objetivo estudar a recuperação de óleos lubrificantes minerais usados utilizando solventes polares.

1.1.2 *Objetivos Específicos*

- Recuperar óleos lubrificantes minerais usados em automóveis com motor de combustão interna;
- Determinar algumas propriedades físico-químicas dos óleos minerais recuperados dos automóveis;
- Caracterizar os óleos recuperados através de técnicas específicas;
- Estudar o perfil de decomposição térmica das amostras dos óleos minerais recuperados através da termogravimetria (TG);
- Estudar o perfil de decomposição oxidativa do óleo lubrificante recuperado através da análise térmica diferencial (DTA);
- Avaliar os resultados dos processos de recuperação por comparação com amostras de óleos usados e do óleo não utilizado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo trata de uma revisão sobre óleos lubrificantes automotivos, suas características, tipos de óleo base, aditivos, características e classificações bem como a recuperação dos mesmos.

2.1 Óleos Lubrificantes

Óleo lubrificante é um produto elaborado para cumprir a função principal de reduzir o atrito e o desgaste entre partes móveis de um objeto. São também funções dos lubrificantes, dependendo da sua aplicação, a refrigeração e a limpeza das partes móveis, a transmissão de força mecânica, a vedação, isolamento e proteção do conjunto ou de componentes específicos, e até a transferência de determinadas características físico-químicas a outros produtos. Tão variadas quantas as suas aplicações, que vão desde lubrificar uma simples ferramenta até possibilitar o funcionamento de complexos equipamentos como motores de alto desempenho e robôs industriais, são também as formas pelas quais se apresentam os lubrificantes, variando da forma líquida à semi-líquida, diferindo em viscosidade e em outras características conforme o uso a que se destinam (GUIA BÁSICO, 2008).

Apesar da grande variedade, os óleos lubrificantes têm uma importante característica em comum, são todos formados por um óleo lubrificante básico que pode receber aditivos. Além disso, no Brasil todos os óleos lubrificantes devem atender as especificações técnicas (que garantem a sua qualidade e segurança) estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP e devem possuir registro perante esse órgão (GUIA BÁSICO, 2008).

2.2 Principais Caracterizações Físico-Químicas dos Óleos Lubrificantes

A verificação das características dos óleos far-se-á mediante o emprego das Normas Brasileiras Registradas (NBR) e dos métodos da *American Society for Testing and Materials (ASTM)* (Portaria nº 129 da ANP, 1999).

2.2.1 Viscosidade

É a resistência de um fluido ao escoamento. É uma das mais importantes e evidentes propriedades dos fluidos. Sua influência é sentida em muitos aspectos de diferentes setores industriais: óleos, graxas, tintas, polímeros, etc. A viscosidade é fundamental em todos os estágios da indústria de lubrificantes, uma vez que ela possui caráter essencial em todos os aspectos da lubrificação, ela é calculada segundo a Equação 2.1.

Este método de teste é um procedimento para determinação da viscosidade cinemática de produtos líquidos, tanto transparentes quanto opacos, pela medição do tempo de um volume de líquido fluindo sob gravidade através de um viscosímetro capilar de vidro calibrado. A viscosidade dinâmica pode ser obtida pela multiplicação da viscosidade cinemática, medida pela densidade do líquido.

A viscosidade (η) é definida como sendo a relação entre tensão de cisalhamento (τ) e grau de cisalhamento (S) é por vezes denominada viscosidade dinâmica (absoluta), cuja unidade é o milipascal segundo (mPa.s) ou centipoise (cP) em homenagem a Poiseuille.

$$\eta = \frac{\tau}{S} \quad (2.1)$$

Na indústria de petróleo é muito utilizada a viscosidade cinemática (ν) que é definida como sendo a relação entre a viscosidade absoluta (η) e a massa específica (ρ), cuja unidade é mm^2/s ou centistokes (cSt) em homenagem a George Stokes e é calculada de acordo com a Equação 2.2:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2.2)$$

A viscosidade varia muito rapidamente com a temperatura. Para produtos de petróleo, verificou-se que a relação entre viscosidade cinemática e temperatura segue a Equação de Walther:

$$\text{LogLog}(\nu + 0,7) = A + B.\text{log}T \quad (2.3)$$

onde: ν = viscosidade cinemática, cSt; T = temperatura em Kelvin; A e B = constantes, específicas para cada óleo.

Essa equação é a base dos gráficos de viscosidade versus temperatura publicados pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM). As curvas permitem que os dados de viscosidade cinemática versus temperatura, para óleos derivados de petróleo, sejam representados graficamente como linhas retas, sendo aplicáveis na faixa de temperatura em que os lubrificantes são líquidos homogêneos.

Um lubrificante com viscosidade constante, independente do esforço cisalhante ou da taxa de cisalhamento é chamado de fluido newtoniano. Como exemplo, destaca-se alguns solventes, óleos básicos minerais, óleos básicos sintéticos e os óleos automotivos aditivados do tipo monograu. A maioria dos modernos óleos de motor é do tipo multigrau e são não newtonianos. A viscosidade de tais óleos diminui com o aumento na taxa de cisalhamento (CARRETEIRO & MOURA, 1998).

2.2.2 Índice de Viscosidade

A sensibilidade da viscosidade à temperatura é importante nos óleos lubrificantes. Geralmente é desejável uma pequena alteração de viscosidade com a temperatura. O método mais utilizado para avaliar a relação viscosidade versus temperatura usa um número empírico denominado índice de viscosidade ou IV. Para esse método foi desenvolvido um gráfico (**Figura 2.1**). Um alto IV indica uma mínima alteração da viscosidade com a variação da temperatura. O índice de viscosidade descreve o comportamento viscosidade versus temperatura de um óleo em relação a um sistema de dois óleos hipotéticos, ambos com valores arbitrariamente escolhidos, zero e cem. Os óleos hipotéticos de referência são escolhidos de modo a terem a mesma viscosidade a 100°C do óleo em estudo. São usadas as Equações 2.4 e 2.5 para determinar o índice de viscosidade:

Para $IV \leq 100$:

$$IV = \frac{L-U}{L-H} \times 100 \quad (2.4)$$

Para $IV > 100$:

$$IV = \left[\frac{\text{anti log } N - 1}{0,00715} \right] + 100 \quad (2.5)$$

$$IV = \left[\frac{10^N - 1}{0,00715} \right] + 100 \quad (2.6)$$

$$IV = \frac{\log H - \log U}{\log Y} \quad (2.7)$$

onde: IV = índice de viscosidade; Y = viscosidade cinemática (cSt) a 100°C do óleo cujo IV está sendo calculado; U = viscosidade cinemática (cSt) a 40°C do óleo cujo IV está sendo calculado; L = viscosidade cinemática (cSt) a 40°C de um óleo cujo IV = 0, tendo a mesma viscosidade cinemática a 100°C que o óleo cujo IV está sendo calculado; H = viscosidade cinemática (cSt) a 40°C de um óleo de IV 100, tendo a mesma viscosidade cinemática a 100°C que o óleo cujo IV está sendo calculado.

Os valores de L e H encontram-se tabelados na norma ASTM D 2270 de julho de 2004.

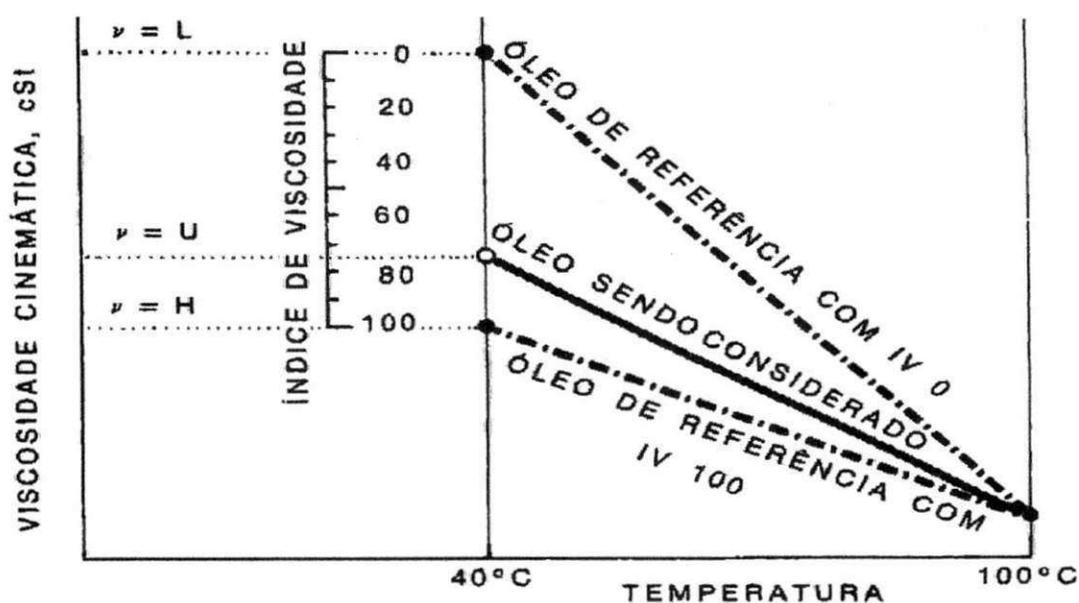


Figura 2.1. Gráfico de índice de viscosidade.

Fonte: Rein, (1978).

2.2.3 Ponto de Fluidiez (Ponto de gota ou de congelamento)

É a menor temperatura na qual o óleo lubrificante flui quando sujeito a resfriamento sob condições determinadas de teste. É principalmente controlado para avaliar o desempenho nas condições de uso em que o óleo é submetido a baixas temperaturas ou em climas frios. O resultado é expresso em °C.

2.2.4 Ponto de Fulgor ou Inflamação

É a menor temperatura na qual o vapor desprendido pelo óleo, em presença do ar, inflama-se momentaneamente (lampejo), ao se aplicar uma chama, caso o lubrificante desprenda um volume de vapor suficiente para manter a chama, alcançando o ponto de combustão.

2.2.5 Índice de Acidez

É uma medida da quantidade de substâncias ácidas presentes no óleo e indica a eficiência do processo de neutralização dos resíduos ácidos resultantes do tratamento do óleo. O resultado é expresso em mg KOH/g.

2.2.6 Número de Alcalinidade Total (TBN)

Mede a reserva alcalina dos óleos do motor. O resultado é expresso em mg KOH/g. Esta análise é mais utilizada para motores a diesel.

2.2.7 Cinzas

A quantidade de cinzas presentes no óleo pode ser resultante da presença de compostos metálicos no óleo ou solúveis em água, bem como de outros materiais tais como poeira e ferrugem ou também de partículas carbonáceas. O resultado é expresso em porcentagem.

2.3 Análise Térmica

2.3.1 Técnicas Termoanalíticas

As técnicas termoanalíticas têm se tornado um instrumento quase essencial nos estudos da cinética e mecanismo do processo de decomposição de substâncias, principalmente pelo fato de fornecer informações muitas vezes ausentes em métodos convencionais (SANTOS *et al.*, 2004).

Para que uma técnica térmica seja considerada termoanalítica, ela deve atender a três critérios (WENDLANDT, 1986): medir a variação em uma propriedade física, quando a amostra é aquecida/resfriada; expressar a medida, diretamente ou indiretamente, em função da temperatura; realizar a medida sob um controle de temperatura.

Segundo WENDLANDT (1986), as técnicas termoanalíticas mais usadas são Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA), seguidas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análises Termomecânica (TMA).

2.3.1.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é uma técnica na qual a variação de massa que ocorre na amostra (perda ou ganho) é acompanhada em função do tempo (temperatura constante) ou em função da temperatura (SANTOS *et al.*, 2000). A medida é realizada utilizando-se um equipamento denominado termobalança, que consiste na combinação de uma microbalança eletrônica acoplada a um forno e um programador linear de temperatura, permitindo a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, à medida que a amostra é aquecida ou resfriada.

Os fornos, de um modo geral, são capazes de operar até 1000-1200 °C, existindo também fornos que podem operar até 1600-2400 °C. As temperaturas do forno e da amostra são determinadas com auxílio de um par termoeletrico e o sensor deve estar localizado próximo da amostra. O porta-amostra deve ser escolhido de acordo com a amostra a ser analisada e com a temperatura máxima de aquecimento aplicada à amostra, são geralmente constituídos de alumínio, alumina, platina, níquel, quartzo, tungstênio, grafite ou cobre.

A atmosfera que circunda a amostra pode ser controlada, possibilitando trabalhar com atmosfera estática ou dinâmica à pressão ambiente, sob pressão ou a vácuo. Os gases utilizados podem ser inertes (nitrogênio, argônio) ou oxidantes (oxigênio) (GALIM *et al.*, 2002; KOK *et al.*, 1996). Os resultados dos experimentos termogravimétricos são curvas nas quais se observam variações de massa, de modo que se originem produtos voláteis.

Em algumas técnicas instrumentais, inclusive a análise térmica, um grande número de fatores pode afetar a natureza, precisão e exatidão dos resultados experimentais. Os fatores que podem influenciar o aspecto das curvas TG são classificados em duas categorias (GIOLITO, 1988):

- **Fatores Instrumentais**, dentre os quais se pode citar: atmosfera do forno; composição do porta-amostra; razão do fluxo do gás de arraste; razão de aquecimento do forno; geometria do porta-amostra e do forno; velocidade do registrador; sensibilidade do mecanismo de detecção.
- **Fatores Característicos da amostra**, dentre os quais se pode citar: natureza da amostra; granulometria da amostra; quantidade da amostra; calor de reação; compactação da amostra; solubilidade dos gases liberados; condutividade térmica da amostra.

O conhecimento detalhado da ação destes fatores é muito importante, pois, permite que o operador tire o máximo proveito das curvas termogravimétricas evitando que os erros mascarem os resultados. Para se ter uma boa reprodutibilidade nas medidas é importante que se tenha amostra e condições experimentais com as mesmas características.

As principais aplicações da termogravimetria são (WENDLANDT, 1986): estudo da decomposição e da estabilidade térmica de substâncias orgânicas e inorgânicas e dos mais variados materiais: minerais, carvão, madeira, petróleo, polímeros, alimentos, fármacos, etc.; estudos sobre corrosão de metais em atmosferas constituídas por diferentes gases e em faixas muito amplas de temperatura; estudos sobre a velocidade de destilação e evaporação de líquidos e de sublimação de sólidos; estudos sobre desidratação, higroscopicidade, absorção, adsorção, determinação do teor de umidade, fração volátil e do teor de cinzas de vários materiais; estudo cinético de reações e descoberta de novos compostos químicos; determinação da pureza e da estabilidade térmica de reagentes analíticos; estudo sistemático das propriedades térmicas dos precipitados; desenvolvimento de processos analíticos gravimétricos; estudo da curva de ignição dos meios de filtração e da conveniência de se secar ou calcinar um precipitado; determinação de um único componente ou da composição de

misturas com dois ou três componentes; definição da estequiometria; estabelecimento da composição e estabilidade térmica de compostos intermediários; composição do resíduo e decomposição térmica em várias condições de atmosfera e temperatura.

A análise termogravimétrica que é usada geralmente, para estudar o comportamento térmico de material sólido, também pode ser estendida a líquidos, particularmente materiais muito viscosos ou semi-sólidos, como betume, óleo de xisto, óleo básico e derivados líquidos do carvão. Porém, a aplicação da análise termogravimétrica para estudar o mecanismo de decomposição de óleos pesados na ausência ou presença de um catalisador ainda está limitado.

A termogravimetria derivada (DTG) é a primeira derivada da curva termogravimétrica, ou seja, a derivada da variação de massa em relação ao tempo ou temperatura. A curva DTG apresenta as informações de uma forma mais clara, sendo a área diretamente proporcional à variação de massa, levando à pronta determinação da temperatura do pico e indicando a temperatura inicial e final do processo (GONÇALVES *et al.*, 2003).

2.3.1.2 Análise Térmica Diferencial

É a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. A amostra e o material de referência são submetidos à mesma programação de aquecimento monitorada pelos sensores de temperatura, geralmente termopares. A referência pode ser alumina em pó, ou simplesmente a cápsula vazia (BERNAL *et al.*, 2002).

Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantêm iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência.

O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc. Este tipo de informação, bem como sua dependência em relação a uma atmosfera específica, fazem este método particularmente valioso na determinação de diagramas de fase (BERNAL *et al.*, 2002).

2.4 Especificações dos Óleos Básicos

Seja qual for o processo escolhido, a Portaria nº130 da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), de 30 de julho de 1999 estabelece que a comercialização dos óleos rerrefinados no país deverá observar a especificação abaixo, conforme **Tabela 2.1**, onde o Neutro médio RR e Neutro pesado RR representam 85% da produção dos básicos rerrefinados.

Tabela 2.1 Especificações de óleos base, segundo portaria nº 130 da ANP de 30 de julho de 1999.

CARACTERÍSTICAS	PNL RR*	PNM RR**	PNP RR***
Aparência	Límpida	Límpida	Límpida
Cor ASTM, Max. ASTM D 1500	3	4	4,5
Viscosidade, CST a 40°C NBR 10441 ASTM D 445	26 - 32	50 - 70	-
Viscosidade, CST a 100°C NBR 10441 ASTM D 445	-	-	9,6 - 12,9
Índice de viscosidade, min. NBR 14358 ASTM D 2270	95	95	95
Ponto de fulgor, °C, min. NBR 11341 ASTM D 92	200	215	226
Ponto de fluidez, °C, Max. NBR 11349 ASTM D 97	-3	-3	-3
Índice de acidez total, mg KOH/g, Max. NBR 14248 ASTM D 974	0,05	0,05	0,05
Cinzas, % massa, Max. NBR 9842 ASTM D 482	0,02	0,02	0,02
Corrosividade ao cobre, 3h a 100°C, Max. NBR 14359 ASTM D 130	1	1	1

* PNL RR – Parafinico Neutro Leve Rerrefinado;

** PNM RR– Parafinico Neutro Médio Rerrefinado;

*** PNP RR – Parafinico Neutro Pesado Rerrefinado.

2.5 Óleo Lubrificante Básico

O principal componente de um lubrificante é o “óleo lubrificante básico”, que normalmente corresponde de 80% a 90% do volume do produto acabado. São hidrocarbonetos derivados de petróleo, cujas frações contêm predominantemente 20 a 25 átomos de carbono, os quais sofrem uma série de etapas no processo de refino. Estes óleos são de características parafínicas, constituindo-se em média por 70% de parafinas ramificadas, 20% de naftênicos (cicloparafinas) e 8% de aromáticos. Recentemente estão sendo usados óleos básicos sintéticos, porém em pequenas quantidades.

Os óleos básicos derivados de petróleo dependem fundamentalmente das características do óleo cru. Estes são constituídos predominantemente por hidrocarbonetos de caráter parafínico, naftênico ou aromático. Os óleos básicos provenientes de petróleos com características parafínicas e com cadeias ramificadas, quando devidamente refinados, são os mais adequados para formulação dos lubrificantes utilizados nos motores de combustão interna (GUIMARÃES, 2006).

Os óleos de origens naftênicas possuem como principais características, baixo ponto de fluidez, baixo índice de viscosidade e elevado poder de solvência. Essas características permitem a sua utilização na formulação de óleos para lubrificação em condições de baixas temperaturas como, por exemplo, óleos para compressores de refrigeração.

Os óleos de origem parafínica normalmente possuem alto índice de viscosidade, alto ponto de fluidez e baixo poder de solvência, quando comparados com os óleos naftênicos. São óleos indicados principalmente para formulação de lubrificantes para motores a combustão, óleos para sistemas hidráulicos e para engrenagens, ou seja, são óleos para trabalhos em condições severas (altas temperaturas e altas pressões) (ABADIE, 1996). A **Tabela 2.2** apresenta uma comparação entre as características dos óleos básicos parafínicos e naftênicos, de acordo com Carreteiro & Moura, (1998).

Tabela 2.2 Comparação das características dos óleos básicos minerais parafínicos e naftênicos.

PROPRIEDADES	PARAFÍNICOS	NAFTÊNICOS
Índice de Viscosidade	Alto	Baixo e médio
Ponto de fluidez	Alto	Baixo
Volatilidade	Baixa	Alta
Resistência a oxidação	Boa	Média
Resíduo de carbono	Alto	Baixo

Fonte: Carreteiro & Moura, (1998).

Outra classificação importante para os óleos lubrificantes básicos é quanto a sua origem, eles podem ser de base mineral ou sintética, onde temos os de base mineral com custos mais baratos e os de sintética de custo mais elevado, porém de eficiência melhor.

- **Óleos Lubrificantes de Base Mineral** – São produzidos diretamente a partir do refino de petróleo;
- **Óleos Lubrificantes de Base Sintética** – São produzidos através de reações químicas, a partir de produtos geralmente extraídos do petróleo.

Em geral, os básicos sintéticos têm como vantagens sobre os básicos minerais, maior estabilidade térmica e à oxidação, melhores propriedades a baixas temperaturas e menor volatilidade. Por outro lado, os básicos minerais são muito mais baratos do que os sintéticos, mais versáteis, mais facilmente “recicláveis” e são a melhor opção para alguns tipos de aplicação. É importante destacar que os óleos lubrificantes básicos minerais são considerados uma matéria-prima nobre e correspondem a apenas uma pequena fração do petróleo. No Brasil, quase todo óleo lubrificante básico consumido é de origem mineral (GUIA BÁSICO, 2008).

2.6 Classificações dos Óleos Lubrificantes

Nos Estados Unidos, três entidades, SAE (*Society of Automotive Engineers*), API (*American Petroleum Institute*) e ASTM (*American Society for Testing and Materials*),

constituíram um grupo de trabalho para desenvolverem em conjunto, em função das necessidades da indústria automobilística, novas especificações, acompanhamento do desempenho, atualização e criação de novos métodos de análises (**Figura 2.2**). Se o grupo concorda com que uma nova categoria seja necessária, faz uma solicitação oficial a ASTM para desenvolver ou selecionar as técnicas de ensaio necessárias. A tarefa do API é a de desenvolver a linguagem usada para comunicar ao usuário a nova categoria. Atingindo-se um consenso, o padrão final de desempenho é publicado pela SAE em seu manual anual (RUNGE *et al*, 1994).

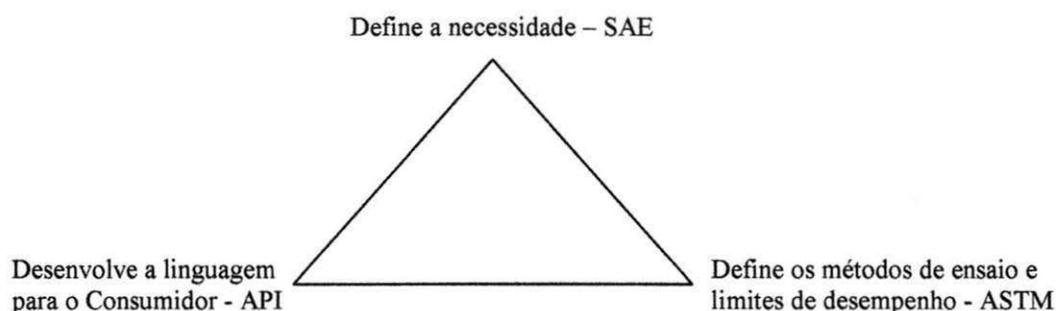


Figura 2.2. Distribuição de tarefas de cada unidade. Ilustra a relação entre a SAE, API e ASTM no desenvolvimento de novos produtos.

Fonte: Runge *et al.* (1994).

De acordo com a **Figura 2.3** é possível observar uma relação da classificação SAE com a temperatura (GUIA BÁSICO, 2008). Onde se observa as classificações SAE para alguns óleos, nos quadros verdes, e na parte superior observa-se as temperaturas, em °C. Observando, portanto, que para cada classificação de óleo existe uma variação da temperatura de trabalho e observa-se também que os multiviscosos, por exemplo, 20W-50, possuem uma faixa de temperatura de trabalho maior que os monoviscosos. Observando-se a figura 2.3 diferencia-se o óleo multiviscoso do óleo monoviscoso pela presença dos números encontrados em cada quadro, o primeiro sempre irá possuir dois valores, enquanto, o segundo apenas um. Tomando-se como exemplo o quadro que contém a referência 20W50, observa-se que ele tem uma faixa de trabalho que varia de -10°C a 30°C, esta faixa indica que o óleo com essa referência pode ser utilizado tanto em tempo frio como em temperaturas mais quentes. Levando-se em consideração que essa relação tem haver com a fluidez do mesmo.

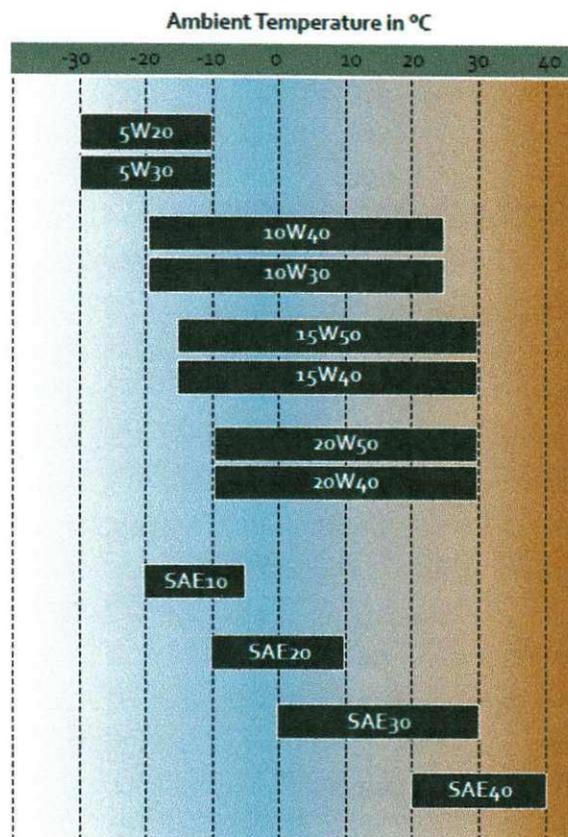


Figura 2.3 Relação SAE e temperatura
Fonte: Guia Básico (2008).

2.6.1 Classificação dos óleos quanto à viscosidade

Essa classificação (SAE) baseia-se única e exclusivamente na viscosidade, não levando em consideração quaisquer outros pré-requisitos que o lubrificante deva desempenhar. Na classificação SAE são estipuladas várias faixas de viscosidade, seguido ou não da letra W, inicial de *winter* (inverno), nesses casos a viscosidade é realizada à baixa temperatura. Comparando-se os óleos multiviscosos aos óleos monoviscosos há alguns pontos favoráveis no uso dos primeiros, tanto em motores do ciclo Otto como no ciclo Diesel (RUNGE *et al*, 1994). O uso dos óleos classificados como multiviscoso resulta em economia de combustível, menor consumo de lubrificantes e durabilidade maior dos motores. Estudos de campo realizados em frota de veículos indicam economias de combustível de 1% a 8% envolvendo ônibus urbano, automóveis e caminhões, usando óleos SAE 30 e SAE 40 em relação a óleos SAE 10W/30, 15W/30, 20W/40. No mesmo estudo, foram demonstradas reduções de consumo de óleo de 10% a 37%, além de redução de desgaste, em média 30%, dos mancais, cilindros e dos anéis, aumentando a vida útil do motor. Estas vantagens dos

óleos multiviscosos em relação aos monoviscosos são explicadas pelo alto índice de viscosidade dos primeiros, onde a variação de viscosidade com a temperatura é bem menor, mantendo dessa maneira, uma viscosidade adequada do óleo tanto em baixas temperaturas como em altas.

2.6.2 Classificação API – Desempenho dos óleos

O *American Petroleum Institute* (API) regulamentou em 1947, uma classificação dos óleos para motores, baseada não na viscosidade, mas, nas condições operacionais. O desempenho é medido nos testes de bancada, denominados sequência de teste em motores padrões operando sob condições que simulam a realidade da operação, seguidos por testes de campo.

Foram estabelecidos os tipos *Regular*, *Premium* e *Heavy Duty*:

- *Regular* – sem qualquer aditivo

- *Premium* – com pequenas quantidades de aditivos antioxidante e antidesgaste.

- *Heavy Duty (HD)* – com aditivo dispersante-detergente, indicado para motores a gasolina e diesel.

Com a evolução na construção dos motores, o API desenvolveu vários sistemas, até que em 1969, chegou à conclusão de que eram necessários meios mais efetivos para comunicar aos fabricantes de motores, de veículos e aos usuários, o nível de desempenho do óleo e a classificação de serviço. Daí em diante, passou a classificar o desempenho dos óleos para motor conforme os serviços API da série S (seguido de outra letra em ordem alfabética) para óleos de ciclo Otto e os serviços API da série C (seguido de outras letras em ordem alfabética) para óleos de ciclo Diesel. A letra S significa *Service*, isto é, trata-se de óleos encontrados em postos de gasolina e outros pontos de vendas. A letra C, significa *Comercial*, isto é, trata-se de óleos comercializados junto a frotas.

A classificação API usual para óleos lubrificantes utilizados em motores é:

- Gasolina - SE; SF; SG; SH; SI; SJ; SL e SM.

- Diesel - CC; CD; CE; CF-4; CG-4; CH-4; e CI-4.

Os óleos, tanto para o ciclo Otto como para o ciclo Diesel, foram evoluindo em função das necessidades requeridas para os novos motores. A cada letra que se sucede, maior as exigências no desempenho de alguns testes de bancada e inclusão de novos ensaios. Os lubrificantes desenvolvidos para o serviço API, SM e API, CI-4 são os mais atualizados e substituem todos os anteriores. Estas especificações passaram a vigorar a partir de 2004.

Muitas vezes um mesmo lubrificante é adequado tanto para ser usado no ciclo Otto como para o ciclo Diesel e deve ser gravado na embalagem, por exemplo, Serviço API SH/CG-4 (SEMINÁRIO INFINEUM, 2004).

2.7 Aditivos

Os aditivos são substâncias empregadas para melhorar ou conferir determinadas características aos óleos lubrificantes básicos para que estes desempenhem de forma melhor uma finalidade específica.

De acordo com o GUIA BÁSICO (2008), os tipos de aditivos normalmente misturados ao óleo lubrificante básico para formar um óleo lubrificante acabado estão listados a seguir com suas respectivas funções e substâncias usadas.

- **Antioxidantes** - Retardar a oxidação dos óleos lubrificantes, que tendem a sofrer esse tipo de deterioração quando em contato com o ar, mesmo dentro do motor. As substâncias usadas para compor os mesmos são: ditiofosfatos, fenóis e aminas;
- **Detergentes – Dispersantes** - Impedir a formação de depósitos de produtos de combustão e oxidação, mantendo-os em suspensão no próprio óleo e permitindo que sejam retirados pelos filtros ou na troca do lubrificante. As substâncias usadas para compor os mesmos são: sulfonatos, fosfonatos e fenolatos;
- **Anticorrosivos** - Neutralizar os ácidos que se formam durante a oxidação e que provocam a corrosão de superfícies metálicas. As substâncias usadas para compor os mesmos são: ditiofosfatos de zinco e bário e sulfonatos;
- **Antiespumantes** - Minimizar a formação de espumas que tendem a se formar devido à agitação dos óleos lubrificantes e prejudicam a eficiência do produto. As substâncias usadas para compor os mesmos são: siliconas e polímeros sintéticos;
- **Rebaixadores de Ponto de Fluidez** - Impedir que os óleos “engrossem” ou congelem, mantendo sua fluidez sob baixas temperaturas;

- **Melhoradores de Índice de Viscosidade** - Reduzir a tendência de variação da viscosidade com a variação de temperatura.

2.8 Recuperação dos Óleos Lubrificantes

2.8.1 A Importância da Recuperação de Óleos Lubrificantes

Os óleos usados se forem dispostos no solo, queimados ou descartados em corpos hídricos irão provocar forte agressão ao meio ambiente devido ao alto potencial poluidor. Uma tonelada de óleo despejada nos rios provoca um impacto ambiental equivalente à carga poluidora de uma cidade com 40.000 habitantes. Apenas um litro, desse material, é capaz de esgotar o oxigênio de um milhão de litros d'água, formando em poucos dias, uma fina camada sobre uma superfície de 1000 m², o que bloqueia a passagem de ar e luz, impedindo a respiração dos seres vivos aquáticos e a fotossíntese (DIGÍLIO, 1986). Outro grande risco é quando atinge o solo, este se torna uma espécie de reservatório que irá afetar severamente o subsolo e o lençol freático, formando uma pluma de contaminação, limitando a circulação do ar através das partículas do solo, inibe a ação dos microrganismos e impede o acesso das plantas aos nutrientes. Os óleos contêm metais tóxicos provenientes dos aditivos como também do desgaste dos motores, além de conterem em sua composição hidrocarbonetos poliaromáticos, tais como benzopireno, fenantreno, fluoreno, que se formam por processos de oxidação durante a sua vida útil. Embora em pequenos teores, são considerados carcinogênicos, e por todos esses motivos, são classificados como contaminante Classe I, código de identificação conforme a ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) NBR 10004, F130.

Pelo exposto, é altamente relevante que essa matéria-prima seja regenerada através de uma tecnologia mais limpa, proporcionando proteção ao meio ambiente, evitando o desperdício e promovendo um uso inteligente dos recursos naturais.

O programa das Nações Unidas para o meio ambiente (UNEP) define tecnologia mais limpa, como sendo uma aplicação continuada de uma estratégia ambiental preventiva integrada aos processos, produtos e serviços, para incrementar a eficiência geral e reduzir os riscos às pessoas e ao meio ambiente. Através do exposto vemos o quanto é importante a

reciclagem dessa matéria que pode ser reutilizada várias vezes diminuindo a poluição do meio ambiente.

2.8.2 Processos de Recuperação (Rerrefino)

Existem vários métodos de recuperação de óleo lubrificante usado. Alguns são mais antigos como: o processo de recuperação utilizando ácido/argila e o processo utilizando argila ativada. E outros que são mais atuais que é o caso dos processos através do desasfaltamento por propano, desasfaltamento utilizando alto vácuo e alta temperatura e extração por solventes.

2.8.2.1 Processo de Recuperação através de Ácido Sulfúrico - Argila

Este processo foi desenvolvido na Alemanha por Bernd Meiken e compreende as seguintes etapas: decantação, desidratação, pré-tratamento térmico, tratamento ácido, decantação da borra ácida, neutralização, tratamento com argila ativada, destilação a vácuo e filtração. Muitos rerrefinadores no Brasil usam esse processo. Os inconvenientes são o alto custo de produção, tendo em vista o maior consumo de ácido sulfúrico e argila ativada, geração de maior quantidade de borra ácida (poluente de difícil eliminação) e rendimento em torno de 60 %. A vantagem é poder tratar pequenas quantidades de óleo usado e as instalações requerem menores investimentos iniciais. Um avanço tecnológico desse processo foi a introdução do pré-tratamento térmico, desenvolvido pelo Instituto Francês de Petróleo, aplicável diretamente ao óleo usado, o qual é submetido a um vácuo de 20 mmHg, temperatura de 350 °C e um tempo de residência em torno de 15 minutos. Assim, consegue-se, a degradação dos aditivos e esse procedimento gera as seguintes vantagens:

- Redução de 50 % no consumo de ácido sulfúrico;
- Redução em torno de 1 % no consumo de argila ativada;
- Redução de 40 % na quantidade do ácido residual formado;
- Aumento de 4 % no rendimento do processo (RALDENS *et al.*, 1981).

Após o tratamento térmico, o óleo é resfriado em trocadores de calor até uma temperatura de 35° C, transferido para o tanque de sulfonação e sob agitação é feita a adição

do ácido sulfúrico concentrado, numa proporção em massa, de 5 %, por um período de 45 minutos. Nessa operação, todo o material oxidado e os aditivos são separados do óleo por decantação, formando uma borra ácida, produto extremamente agressivo ao meio ambiente. A destinação final dessa borra ácida é a queima em fornos na indústria de cimento. Após a sulfonação, o óleo é bombeado para os reatores de clarificação/neutralização, onde é adicionado a terra fuller e cal. A mistura é aquecida para promover a adsorção dos produtos indesejáveis e conseqüentemente a clarificação e neutralização. A mistura óleo/terra/cal passa por filtro prensa para separar a terra e a cal. Esta torta é usada na indústria de cimento ou cerâmica. No final é obtido o óleo básico mineral rerrefinado com as mesmas características do óleo básico virgem (CARRETEIRO & MOURA, 1998).

2.8.2.2 Processo de Recuperação Utilizando Evaporador de Filme (*Wiped film evaporator*)

Este método foi desenvolvido e patenteado pela Pflauser & Co Ltda, dos Estados Unidos. Na realidade, inicialmente houve uma adaptação ao rerrefino, uma vez que esse processo era utilizado no reaproveitamento de produtos químicos e recuperação de solventes. A utilização do processo evaporador de filme, conforme, nas atividades industriais de rerrefino envolve as seguintes seqüências: desidratação, destilação *flash*, desasfaltação (no reator de evaporador de filme), sulfonação, clarificação, neutralização e filtração. Os efluentes líquidos são tratados em lagoas aeradas.

As fases desse processo, tais como: desidratação, sulfonação, clarificação, neutralização e filtração, foram descritos no processo ácido sulfúrico-argila. A destilação *Flash* – uma vez desidratado, o óleo é bombeado para o forno onde é aquecido a 280 °C e transferido para o vaso de *flasheamento* (separação por expansão brusca) a uma pressão de 15 mmHg. Nessa operação são separadas as frações leves. No equipamento de evaporador de filme, o óleo destilado previamente aquecido a 380 °C e sob um vácuo de 1 mmHg é colocado numa bandeja, denominada prato distribuidor e, deste, pequeno volume de óleo, por centrifugação, é lançado nas paredes da jaqueta distribuindo-se uniformemente em forma de película. Nesta etapa é separada a borra neutra do óleo. A borra é composta pela maior parte degradada do lubrificante usado, onde se encontram principalmente, polímeros, metais, resinas, aditivos e compostos de carbono (fuligem) e o óleo é condensado e transferido para o

reator de sulfonação, clarificação e neutralização e posterior filtração (LWART Lubrificantes, 2010).

2.8.2.3 Desasfaltamento por Propano (PAD)

Esse processo de extração empregando propano líquido para a separação da fração de asfalto consiste em três etapas:

- 1 – pré-flash;
- 2 – fracionamento;
- 3 – evaporação de água.

Este processo é adequado do ponto de vista ambiental, mas, caro a partir de requisitos de capital fixo e tem menos custos operacionais em comparação com o processo ácido/argila (ELBASHIR *et al.*, 2002).

2.8.2.4 Desasfaltamento utilizando alto vácuo e alta temperatura

Essa tecnologia emprega um nível alto de vácuo e alta temperatura para separar o asfalto contido no óleo de resíduos a partir das frações valorizáveis. É constituída das seguintes etapas:

- 1 – pré-flash e tratamento químico;
- 2 – desasfaltamento e destilação.

Este processo é mais limpo do ponto de vista ambiental, mas envolve equipamentos caros e de maior custo de produtos químicos (ELBASHIR *et al.*, 2002).

2.8.2.5 Extração por solventes

Este processo utiliza um solvente ou uma mistura de solventes, que adicionado, nas determinadas proporções, ao óleo lubrificante usado, separa os restos de aditivos ainda contido no mesmo, partículas carbonáceas, partículas de poeira, etc., do óleo base, que é a matéria prima para o lubrificante acabado. É constituído das seguintes etapas:

- 1 – adição de solvente;
- 2 – centrifugação;

3 – separação de sedimentos;

4 – recuperação do solvente.

Os solventes mais utilizados nesse processo são os de origem orgânica e polares. Diferentes métodos tem sido utilizados demonstrando um ótimo desempenho nas condições de extração, que é o caso dos alcóois, cetonas e hidrocarbonetos. Citamos alguns exemplos dos mesmos: 1-butanol, 2-propanol, metil-etil-cetona, hexano dentre outros (ELBASHIR *et al.*, 2002).

DINIZ (2009) recuperou óleo lubrificante mineral usado, sem levar em consideração aspectos como a troca, o monitoramento durante o período de uso, características do carro e etc., através do solvente 1-Butanol variando as razões de solvente/óleo (1/1 e 15/1) e uso por 5000 km e 10000 km. Após as misturas de solvente e óleo nas devidas proporções a mistura foi centrifugada e levada ao evaporador rotativo e conseguiu rendimentos de acordo com a **Tabela 2.3**.

Tabela 2.3 Rendimentos da extração de óleo lubrificante mineral usado através do solvente polar 1-butanol com variações de proporção e quilometragem.

Amostras	Rendimento (%)
Proporção 1/1 (5000 km)	69,75
Proporção 15/1 (5000 km)	59,20
Proporção 1/1 (10000 km)	83,37
Proporção 15/1 (10000 km)	38,83

Fonte: Diniz, 2009

GOMES (2008) recuperou óleo lubrificante usado de base sintética e de classificação SAE 20W-50. Os óleos lubrificantes usados foram fornecidos por postos de combustíveis da cidade de Cuité-PB. Foram recuperados óleos lubrificantes submetidos a uso por 5000 km e 10000 km. Antes do processo de recuperação o óleo foi tratado em um evaporador rotativo a 60 °C sob vácuo (600 mmHg) para eliminar a água e os hidrocarbonetos leves. Após as misturas de solvente e óleo nas proporções 1/1 e 15/1 (solvente/óleo) a mistura foi centrifugada e levada ao evaporador rotativo e obteve rendimentos de acordo com a **Tabela 2.4**.

Tabela 2.4. Rendimento das amostras de 5000 km e 10000 km depois de recuperadas com os solventes 2-propanol e hexano nas proporções 1/1 a 15/1

Amostras	Rendimento (%)	
	2-propanol	Hexano
Proporção 1/1 (5000 km)	69,75	91,83
Proporção 15/1 (5000 km)	59,20	98,09
Proporção 1/1 (10000 km)	83,37	91,13
Proporção 15/1 (10000 km)	38,83	98,76

Fonte: Gomes, 2008

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os óleos com as seguintes especificações: base mineral, multiviscoso (SAE 20W-50), API-SJ, aditivado e os filtros foram adquiridos no comércio local e os solventes (2-propanol, 1-butanol e metil-etil-cetona) todos P.A. da marca Vetec.

Um dos óleos em estudo foi submetido a um período de 5.000 km rodados em um carro do tipo Pálio, da marca Fiat, do ano 2007, motor 1.0, bicombustível, porém durante o período monitorado foi abastecido apenas com gasolina e sempre com percursos misto de cidade e estrada, no início da troca o mesmo estava com aproximadamente 92.274 km, com a coleta sendo feita aos 97.497 km. Pela quilometragem deste carro não se tem como precisar quantas trocas de óleos tinham sido feitas anteriormente, mas, acredita-se que foram realizadas em torno de 10. Sendo alternada a troca apenas do óleo e troca de óleo e filtro. Em todas as trocas anteriores foram utilizados óleos com as mesmas especificações: óleo de base mineral, multiviscoso (SAE 20W-50), API – SJ e aditivado.

A outra amostra de óleo foi submetida a um período de 10.000 km rodados em um carro do tipo CrossFox, da marca Volkswagen, do ano 2009 e que no início da troca estava com aproximadamente 12.000 km com a coleta sendo feita aos 22.000 km. Foram feitas duas trocas anteriores apenas de óleo e na troca para a coleta foi trocado o óleo e filtro. Como no caso anterior, o óleo lubrificante trocado possuía as mesmas especificações (óleo de base mineral, multiviscoso (SAE 20W-50), API – SJ e aditivado).

3.2 Procedimento de troca do óleo

3.2.1 Coleta do óleo a 5.000 km

A troca do óleo para a coleta foi realizada numa oficina mecânica, onde o óleo foi retirado, com o motor ainda quente, para facilitar o escoamento, conforme ilustrado na **Figura 3.1**. Logo em seguida efetuou-se a retirada do filtro de óleo, que faz parte do sistema de lubrificação do motor e pelo qual o óleo circula para filtrá-lo. Foi colocado um filtro novo (**Figura 3.2**), para evitar a contaminação do óleo novo, já que no mesmo fica retido cerca de 0,5 litro de óleo, depois fechou-se a válvula de retirada do óleo. Após o procedimento de

retirada do óleo e troca do filtro foi colocado o óleo novo analisado de acordo com o ilustrado na **Figura 3.3**, após o fechamento do compartimento de óleo anotou-se a quilometragem do veículo (97.274 km), durante o período de monitoramento não ocorreram problemas mecânicos. Neste período o abastecimento foi realizado apenas com gasolina comum. Por motivos de viagem do veículo a coleta foi realizada aos 5.223 km, ao invés dos 5.000 km exatos. A coleta deste óleo foi realizada na mesma oficina, seguindo o mesmo procedimento. O óleo foi coletado numa garrafa pet de 2 litros, cuidadosamente lavada e seca e, logo em seguida foi identificada (quilometragem submetida e especificações do óleo); em seguida foi levado ao laboratório para recuperação do óleo base.

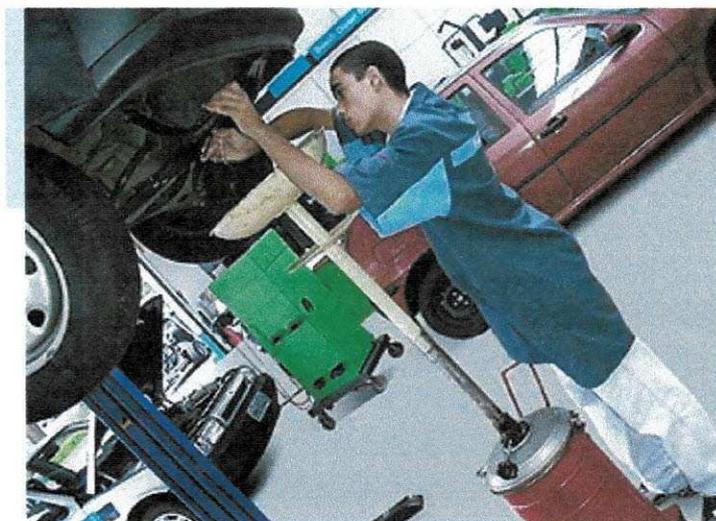


Figura 3.1 Elevação do carro, retirada da válvula e coleta do óleo.

Fonte: <http://www.bosch.com.br/br/b2c/produtos/servicos/troca.htm>

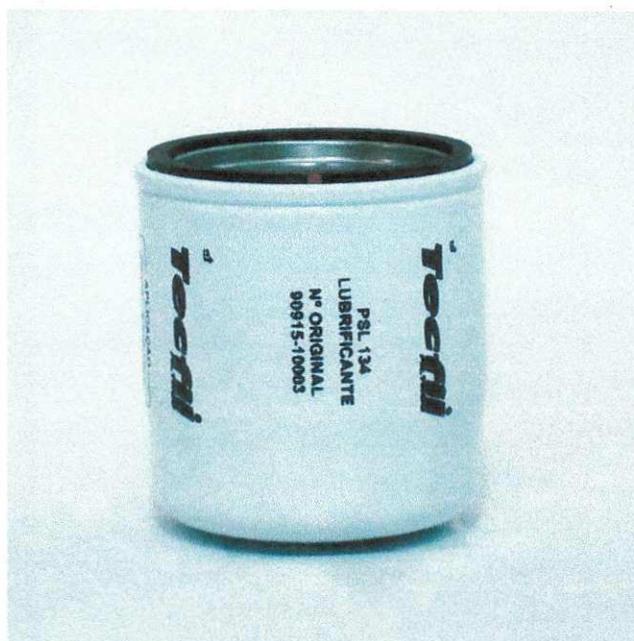


Figura 3.2 Filtro de óleo

Fonte: <http://www.lojatks.com.br/filtro-de-oleo-lubrificante-tecfil-psl134.html>

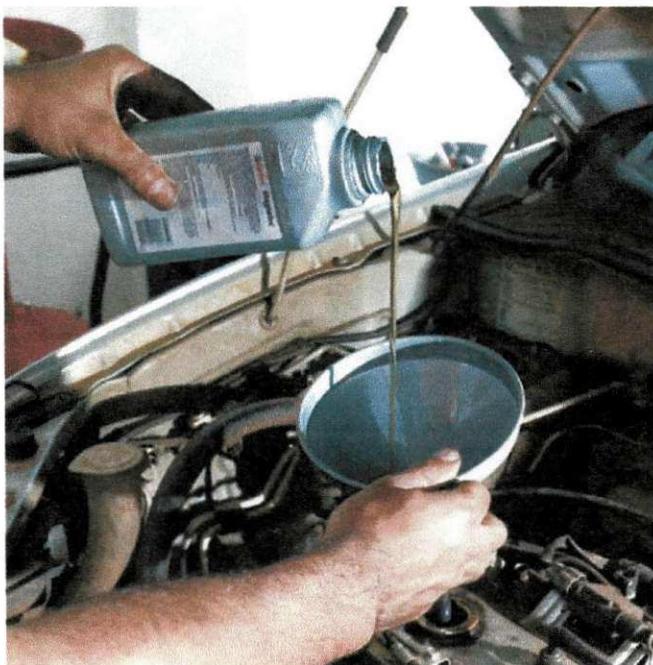


Figura 3.3 Óleo novo sendo colocado.

Fonte: <http://www.otempo.com.br/jornalpampulha/noticias/?IdEdicao=84>

3.2.2 Coleta do óleo a 10.000 km

O procedimento de coleta seguiu a metodologia do item 3.2.1. A coleta foi realizada aos 10.000 km aproximadamente.

3.3 A Extração (Recuperação ou Rerrefino)

Os processos de extração do óleo base foram realizados no Laboratório de Química Orgânica da Universidade Federal de Campina Grande – Centro de Educação e Saúde – Cuité. Para a extração, além dos óleos coletados e os solventes, foram utilizados béqueres, bastão de vidro, tubos de ensaios, balança semi-analítica (marca Bioprecisa, modelo JH 2102), centrífuga (marca Centribio, modelo 80-2B, ver **Figura 3.4**) e evaporador rotativo (marca Quimis, ver **Figura 3.5**).



Figura 3.4 Centrífuga

Fonte: Arquivo pessoal



Figura 3.5 Evaporador rotativo

Fonte: Arquivo pessoal

Em um béquer colocou-se cerca de 40 g de óleo mineral usado e 120 g de solvente, formando uma proporção solvente/óleo de 3:1, em seguida homogeneizou a mistura, sendo observado a sedimentação de partículas. Estes sedimentos foram obtidos de forma mais rápida quando se misturou ao óleo o solvente metil-etil-cetona, sendo este mais fácil de separar da mistura óleo-solvente. Em seguida levou-se a mistura para centrífuga por um período de 15 minutos com uma rotação de 400 rpm observou-se que o sedimento (impurezas, partículas carbonáceas, aditivos e etc.) foi depositado no fundo dos tubos de ensaios (**Figura 3.6**), obtendo-se assim duas fases na mistura, uma solvente com o óleo base e na outra os sedimentos. Transferiu-se a fase solvente com óleo para o balão do evaporador rotativo e em seguida procedeu-se a separação do solvente e óleo base utilizando temperatura de 60°C e pressão de aproximadamente 600 mmHg; o solvente foi recuperado e o óleo base extraído e armazenado em garrafas plásticas; o óleo extraído seguiu para as análises de caracterização. O sedimento foi armazenado para realização de trabalhos de caracterização.

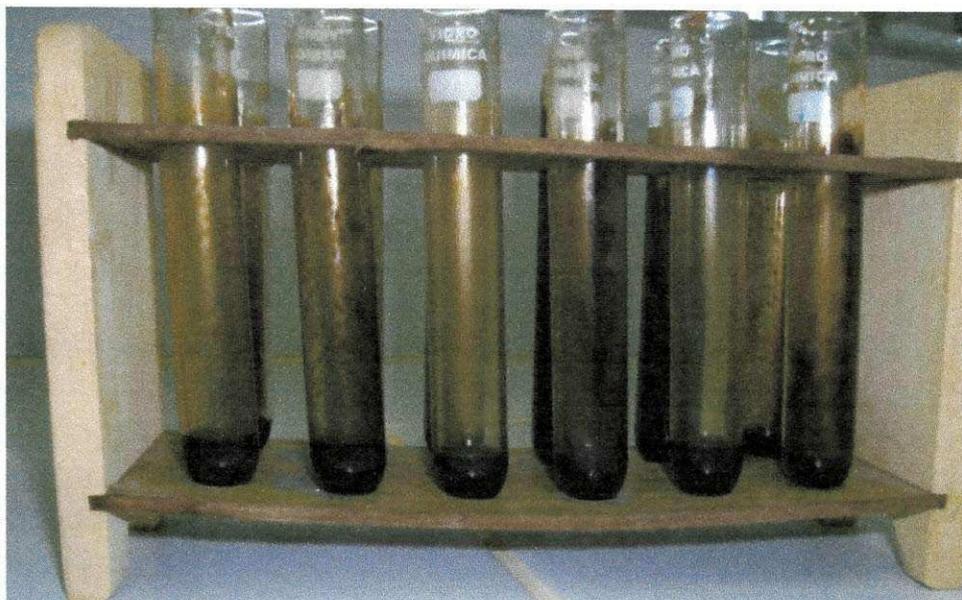


Figura 3.6 Tubos de ensaios com os sedimentos.

Fonte: Arquivo pessoal.

O fluxograma apresentado na **Figura 3.7** resume as etapas da recuperação dos óleos usados através da extração por solventes, onde ele começa pelas matérias-primas: o óleo mineral usado e o solvente; e termina com o solvente recuperado, que pode ser utilizado em outras extrações e o óleo de base mineral rerrefinado, que segue para caracterização e posterior readitivação para seguir sendo usado.

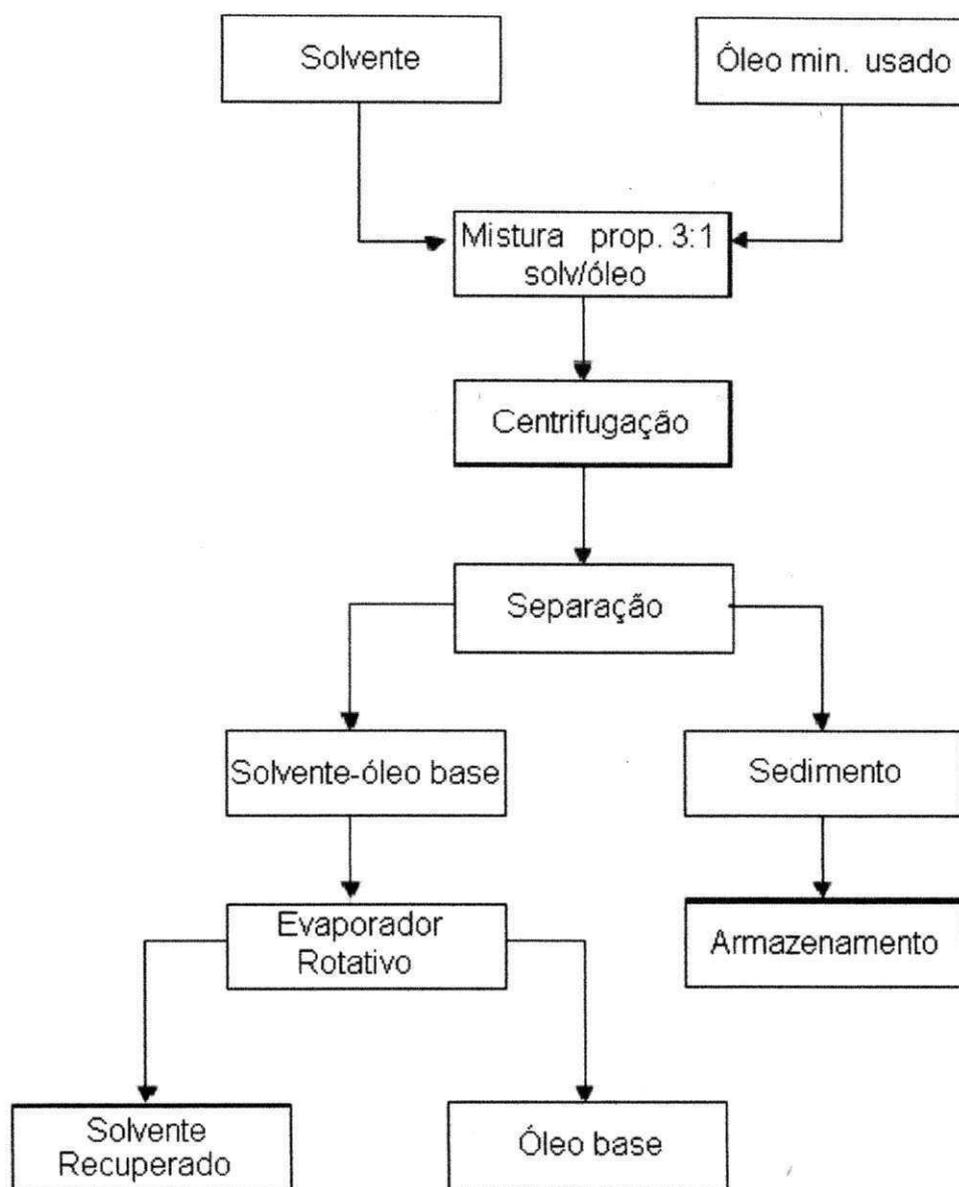


Figura 3.7 Fluxograma de extração do óleo lubrificante básico.

3.4 Caracterizações Físico-Químicas

3.4.1 Densidade e Grau API

Esta análise foi realizada no Laboratório de Nutrição Animal da Universidade Federal da Paraíba – Centro de Ciências Humanas, Sociais e Agrárias – Bananeiras. A determinação

da densidade dos óleos a 20°C foi realizada através do método da picnometria. Os experimentos foram realizados em triplicata.

A determinação da densidade pelo picnômetro (**Figura 3.8**) consiste em pesar determinado volume de amostra à temperatura constante. Pesou-se, em seguida, igual volume de um padrão, por exemplo, a água, nas mesmas condições. A relação entre as massas obtidas representa a densidade da amostra.



Figura 3.8 picnômetro

Grau API: é uma forma de expressar a densidade do petróleo, através de um índice adimensional (Equação 3.1). Quanto maior for a densidade do petróleo, menor será o seu grau API, ou mais pesado será o petróleo.

A partir da densidade relativa foi calculado o grau API e para estes resultados, utilizou-se a seguinte Equação:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d} - 131,5 \quad (3.1)$$

Onde d é a densidade relativa do óleo

A classificação mais adotada, atualmente, é a do *American Petroleum Institute* – API, que classifica os óleos de base minerais de acordo com a sua densidade volumétrica ou com seu grau API, de acordo com a **Tabela 3.1**.

Tabela 3.1 Classificação dos óleos de acordo com o °API

Densidade (°API)	Classificação
API > 40	Extra-leve
40 > API > 33	Leve
33 > API > 27	Médio
27 > API > 19	Pesado
19 > API > 15	Extra-pesado
API < 15	Asfáltico

Fonte: Nóbrega, (2009).

3.4.2 Viscosidade Cinemática

Esta determinação consistiu em avaliar o tempo que um volume fixo de líquido levou para escoar entre dois pontos fixos do capilar do viscosímetro calibrado, sob ação da gravidade. Foi utilizado um viscosímetro Cannon-Fenske, com design análogo ao apresentado na **Figura 3.9**, imerso em banho termostático a 40 e 100°C. A viscosidade cinemática mais é o produto desse tempo pela constante de calibração do viscosímetro.

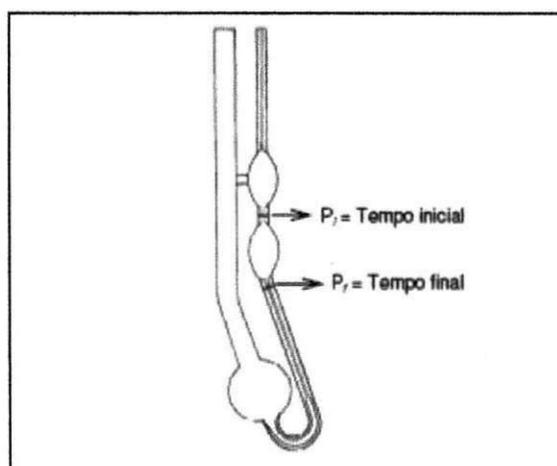


Figura 3.9 Viscosímetro capilar Cannon Fenske.
Fonte: Silva, (2009).

O ensaio de viscosidade foi realizado de acordo com a norma NBR 15422 a 40°C. As determinações foram realizadas utilizando viscosímetro específico para 40°C com a seguinte referência 520 23/300. Para cada amostra foram feitas três leituras de tempo de escoamento. Após isso, calculou-se a viscosidade cinemática em cada tempo e determinou-se a média. Esta análise foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais da Universidade Federal da Paraíba.

3.4.3 Índice de Acidez Total

Esta análise foi realizada no Laboratório de Nutrição Animal da Universidade Federal da Paraíba – Centro de Ciências Humanas, Sociais e Agrárias – Bananeiras. A determinação do índice de acidez para o óleo mineral usado foi determinado com base nas normas da AOCS (*American Oil Chemists Society*) Cd 3a-63 (1985).

O índice de acidez revela a quantidade de ácidos livres presente no óleo, definido como o nº de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de 1 grama da amostra.

Para esta análise pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 25 mL de solução de éter - álcool (2:1) previamente neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol.L⁻¹. Em seguida, adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ até atingir a coloração rósea.

O cálculo do índice de acidez foi realizado de acordo com a seguinte Equação (3.2):

$$\text{Índice de acidez} = \frac{a.f.M.e}{p} \quad (3.2)$$

onde:

a → volume em mL da solução de hidróxido de sódio usado na titulação

f → fator de correção da solução de hidróxido de sódio (determinado por padronização da solução)

p → massa em gramas de óleo usada

e → equivalente grama do hidróxido de potássio

M → concentração em mol.L⁻¹ da solução titulante

3.4.4 Cinzas

O método utilizado para a determinação de cinzas está de acordo com a norma NBR 9842 e ASTM D482.

Pesou-se os cadinho previamente aquecidos e resfriados, colocou-se cerca de 2g da amostra nos cadinhos, em seguida levou-se à mufla onde elevou-se a temperatura gradualmente até cerca de 550 – 600 °C, após atingir a temperatura ideal calcinou-se a amostra por 4 horas; em seguida retirou-se as amostras, colocando-as em dessecador para esfriar e posterior pesagem. Após a pesagem foram feitos os cálculos. Esta análise foi feita em triplicata e realizada no laboratório de Nutrição Animal da Universidade Federal da Paraíba – Centro de Ciências Humanas, Sociais e Agrárias – Bananeiras.

3.5 Análise Térmica

3.5.1 Análises TG/DTG/DTA

A termogravimetria (TG) foi utilizada para estudar o perfil da decomposição térmica e a estabilidade térmica dos óleos lubrificantes automotivos, sob condições não-isotérmicas.

A análise térmica diferencial (DTA) foi utilizada para estudar a estabilidade oxidativa dos óleos lubrificantes automotivos, sob condições não-isotérmicas.

As curvas TG/DTG/DTA das amostras de óleos recuperados, óleos usados e óleo novo foram obtidas na UFPB/LACOM, em um analisador térmico, marca TA Instruments, modelo SDT 2960, através do método dinâmico de análise, com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de ar sintético com fluxo de $110\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ no intervalo de $25 - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando cadinho de alumina e massa da amostra em torno de 10 mg.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados da metodologia experimental aplicada ao rerrefino de óleos lubrificantes usados nos motores de combustão interna utilizando o processo de extração por solventes serão discutidos neste capítulo.

Os resultados das análises realizadas sobre as amostras dos óleos usados e o óleo novo (utilizados como referência) se encontram na **Tabela 4.1**. Estes resultados serão comparados com os das amostras dos óleos recuperados.

Tabela 4.1 Resultados das análises realizadas sobre as amostras de óleos usados e óleo novo.

CARACTERÍSTICAS	Usado a 5000km	Usado a 10000km	Óleo sem uso
Aparência	Escuro	Escuro	Límpida
Cor	–	–	3,9
Viscosidade, cSt a 40°C	105,5	105,7	115,2
Índice de acidez total, mg KOH/g, Max.	0,54	0,87	0,02
Cinzas, % massa, Max.	1,25	1,98	0,001
Densidade, g/cm ³	0,92	0,94	0,87
Grau API	22,30	19,03	31,14

Observando os resultados obtidos nas amostras de óleo usado, do óleo sem uso e comparando com os limites estabelecidos pela portaria n° 130 de 30 de julho de 1999, da ANP, verificou-se que os valores para as amostras dos óleos usados estão todas acima dos limites estabelecidos pela ANP, enquanto, para o óleo sem uso estão dentro dos limites estipulados. Observou-se uma diminuição nas viscosidades das amostras de óleos usados em relação ao óleo sem uso, provavelmente resultante do desgaste dos aditivos que estavam presentes no óleo sem uso.

4.1 Rendimento da Extração

Os rendimentos obtidos a partir das extrações feitas através dos solventes polares: 2-propanol, 1-butanol e o metil-etil-cetona nos óleos utilizados por 5.000km e 10.000km, estão apresentados na **Tabela 4.2**.

Tabela 4.2 Rendimentos da extração através dos solventes polares e usos submetidos aos óleos.

Amostras	2-propanol	1-butanol	Metil-etil-cetona
Óleo a 5.000km	30,58%	74,63%	80,25%
Óleo a 10.000km	22,06%	71,18%	78,20%

De acordo com os resultados verificou-se que dentre os solventes utilizados o que mostrou menor rendimento na extração foi o 2-propanol, esse fato deve-se por ser um solvente de cadeia pequena e pela presença da hidroxila que diminui a sua solubilidade; ainda observando o rendimento de tal solvente verificou-se que o mesmo diminui quando se utiliza na recuperação um óleo com maior quilometragem de uso, provavelmente devido a uma maior degradação do óleo base.

Estes resultados diferem dos encontrados por Gomes (2008) (Tabela 2.4), podendo ser atribuído por se ter utilizado proporções solvente-óleo diferentes, reagentes de marcas diferentes e também as condições de obtenção dos óleos estudados.

Observando-se a extração pelo 1-butanol verificou-se que o mesmo oferece um bom rendimento, comparando-se com outros tipos de processos de rerrefino, como por exemplo, o processo de recuperação através de ácido sulfúrico – argila, que tem um rendimento em torno de 60%, similar aos resultados encontrados por Diniz (2009) (Tabela 2.3), embora tenha usado proporções solvente-óleo diferentes.

Analisando-se a extração pelo metil-etil-cetona verificou-se que, dentre os solventes utilizados, ele apresentou maior rendimento, sendo considerado um bom solvente para a extração de óleo base lubrificante. Provavelmente este fato deve ser atribuído por ele apresentar um grupo funcional cetona, já que a cadeia carbônica é semelhante ao 1-butanol.

Comparando-se os três solventes utilizados nesse processo de recuperação observou-se que o solvente que teve um rendimento menor foi o 2-propanol, enquanto que o 1-butanol e o metil-etil-cetona tiveram rendimentos da mesma ordem de grandeza. Levando-se em consideração os dois últimos, a cetona teve um rendimento um pouco maior devido ao seu grupo funcional.

4.2 Densidade e Grau API

Os valores das densidades relativas obtidos a partir das amostras de óleo extraídas, encontram-se na **Tabela 4.3**. Determinou-se de acordo com a norma ASTM D1510.

Tabela 4.3 Densidade, em g/cm^3 , em relação ao uso e o solvente utilizado na extração

Amostras	2-propanol	1-butanol	Metil-etil-cetona
Óleo a 5.000km	0,89 g/cm^3	0,90 g/cm^3	0,87 g/cm^3
Óleo a 10.000km	0,90 g/cm^3	0,88 g/cm^3	0,89 g/cm^3

Os valores de Grau API calculados a partir das densidades, encontram-se na **Tabela 4.4**.

Tabela 4.4 Valores de Grau API em relação ao uso e ao solvente utilizado na extração.

Amostras	2-propanol	1-butanol	Metil-etil-cetona
Óleo a 5.000km	28,25	26,28	30,94
Óleo a 10.000km	26,28	29,24	27,62

De acordo com os valores encontrados nas densidades relativas e grau API pode-se verificar que os óleos resultantes da extração estão dentro do padrão para óleo base de lubrificante automotivo, já que esses óleos são óleos parafínico neutro médio. Confrontando-se os dados do grau API com os da **Tabela 3.1** verificamos que alguns dos óleos recuperados estão na faixa de $33 > \text{°API} > 27$, confirmando que se trata de óleo parafínico neutro médio; já o óleo a 5.000km recuperado pelo 1-butanol e o outro a 10.000km recuperado pelo 2-propanol, verificou-se que encontram-se no limiar do intervalo para ser definido como neutro médio, o que caracteriza esses valores abaixo do intervalo pode ser contaminação por água.

4.3 Teor de Cinzas

Os valores para teor de cinzas das amostras extraídas estão apresentados na **Tabela 4.5**.

Tabela 4.5 Teores de cinza em relação ao uso e solvente utilizado na extração.

Amostras	2-propanol	1-butanol	Metil-etil-cetona
Óleo a 5.000km	0,004%	0,005%	0,004%
Óleo a 10.000km	0,005%	0,004%	0,003%

Comparando-se os resultados obtidos com a tabela de especificações de óleo base rerrefinado, divulgada pela portaria nº130 de 1999 da ANP (**Tabela 2.1**) verificou-se que os teores de cinzas encontrados estão todos dentro do padrão especificado. Observando-se os

resultados para teores de cinzas nos óleos usados (**Tabela 4.1**) e nas amostras rerrefinadas, pode-se constatar que houve uma redução importante dos valores para os óleos usados para os rerrefinados, o que caracteriza que o processo foi eficiente na remoção partículas carbonáceas e contaminantes em geral.

4.4 Índice de Acidez

Os resultados encontrados para Índice de Acidez das amostras extraídas estão apresentados na **Tabela 4.6**.

Tabela 4.6 Índice de Acidez das amostras extraídas em relação à quilometragem de uso e o solvente usado.

Amostras	Solventes	Índice de Acidez (mg KOH/g)
Óleo a 5.000km	2-propanol	0,0398±0,001
	1-butanol	0,0327±0,000
	Metil-etil-cetona	0,0416±0,001
Óleo a 10.000km	2-propanol	0,0396±0,000
	1-butanol	0,0399±0,001
	Metil-etil-cetona	0,0397±0,000

Os resultados obtidos para índice de acidez das amostras rerrefinadas estão dentro dos padrões permitidos pela ANP, segundo a portaria nº 130 de 1999 da ANP (**Tabela 2.1**). Onde a importância desses valores está relacionada à quantidade de substâncias ácidas presentes nos óleos e essa acidez se for elevada ocasionará a oxidação de partes internas do motor. Comparando-se os resultados obtidos das amostras rerrefinadas com os da **Tabela 4.1**, verificou-se que houve uma redução na quantidade de substâncias ácidas presentes nas amostras recuperadas.

4.5 Aspecto Visual e Cor

Como nesse processo de recuperação de óleo lubrificante não tem uma etapa de clarificação, todas as amostras recuperadas tiveram um aspecto escuro e opaco, diferindo do óleo novo (límpido). Apesar de apresentar coloração escura, fato este que não é prioritário em se tratando de óleos lubrificantes, pois o que interessa é a eficiência em lubrificar. A cor geralmente é utilizada para padronizar um produto ou diferenciar um fabricante de outro. Quando observamos óleos límpidos, geralmente os mais claros possuem menor viscosidade.

Na **Tabela 4.7** temos os resultados obtidos pelo aspecto visual e cor das amostras recuperadas através dos solventes utilizados.

Tabela 4.7 Cor e Aspecto visual das amostras de óleo lubrificante recuperado através dos solventes.

	Amostras	Cor	Aspecto
Óleo a 5.000km	Recuperado 1-butanol	----	Escuro/opaco
	Recuperado 2-propanol	----	Escuro/opaco
	Recuperado metil-etil-cetona	----	Escuro/opaco
Óleo a 10.000km	Recuperado 1-butanol	----	Escuro/opaco
	Recuperado 2-propanol	----	Escuro/opaco
	Recuperado metil-etil-cetona	----	Escuro/opaco

Observou-se que não foi possível visualizar as cores das amostras recuperadas, este fato ocorre devido as amostras não conseguirem ser atravessadas pela luz do colorímetro, o mesmo acontece com as amostras de óleo degradado, enquanto, que o óleo novo tem um aspecto límpido e transparente permitindo uma leitura pelo equipamento em torno de 3,9 (**Tabela 4.1**).

4.6 Viscosidade

Os valores encontrados para a viscosidade das amostras de óleos extraídas estão apresentados na **Tabela 4.8**.

Tabela 4.8 Viscosidade das amostras de óleo recuperadas através dos seus respectivos solventes.

Amostras	Solventes	Viscosidade (cSt)
Óleo a 5.000km	2-propanol	59,3
	1-butanol	68,7
	Metil-etil-cetona	67,5
Óleo a 10.000km	2-propanol	67,5
	1-butanol	69,7
	Metil-etil-cetona	68,2

De acordo com os resultados encontrados, para as viscosidades das amostras de óleo base rerrefinado, observou-se que os mesmos estão dentro dos limites exigidos pela ANP, segundo portaria nº 130 de 1999 da ANP (**Tabela 2.1**). A viscosidade é um dos parâmetros mais importantes de se determinar em um óleo base, já que a viscosidade está intrinsecamente ligada à lubrificação, pois, ela influencia diretamente neste processo. É tanto que em alguns óleos são adicionados melhoradores de índice de viscosidade para que ocorra uma melhor lubrificação.

4.7 Análise Térmica dos Óleos

4.7.1 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

A termogravimetria foi utilizada com o objetivo de analisar a estabilidade térmica dos óleos bases de lubrificantes em função do tempo e da temperatura. As curvas TG/DTG foram obtidas em condições não-isotérmicas.

Na **Tabela 4.9** observam-se os dados extraídos das curvas TG/DTG das amostras de óleo lubrificante novo e dos óleos lubrificantes usados, em atmosfera de ar, nas diferentes quilometragens de uso.

Tabela 4.9 Análise termogravimétrica dos óleos lubrificantes sem uso e usado em atmosfera de ar sintético, e suas respectivas quilometragens.

Amostra	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	% m
Óleo sem uso	168,05	349,62	83,27
1ª etapa Óleo usado 5.000km	166,10	344,31	80,17
Óleo usado 10.000km	152,38	374,50	73,14
Óleo sem uso	349,62	536,15	14,52
2ª etapa Óleo usado 5.000km	344,31	534,21	17,29
Óleo usado 10.000km	374,50	470,91	13,08
Óleo sem uso	----	----	----
3ª etapa Óleo usado 5.000km	----	----	----
Óleo usado 10.000km	470,91	546,87	11,14

Na **Tabela 4.10** temos os dados extraídos a partir das curvas de TG/DTG para as amostras de óleo lubrificante básico recuperado pelos seus respectivos solventes, após 5.000km de uso.

Tabela 4.10 Análise termogravimétrica das amostras de óleos lubrificantes básicos recuperados pelos seus respectivos solventes e por uso de 5.000km.

Amostra	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	% m
Recuperado por 2-propanol	149,54	360,86	80,87
1ª etapa Recuperado por 1-butanol	44,37	161,23	6,97
Recuperado por metil-etil-cetona	157,33	360,83	81,92
Recuperado por 2-propanol	360,86	575,11	11,87
2ª etapa Recuperado por 1-butanol	161,23	379,29	79,97
Recuperado por metil-etil-cetona	360,86	550,76	12,09
Recuperado por 2-propanol	----	----	----
3ª etapa Recuperado por 1-butanol	379,29	542,97	10,41
Recuperado por metil-etil-cetona	----	----	----

Na **Tabela 4.11** estão apresentados os dados extraídos das curvas de TG/DTG das amostras de óleo lubrificante básico recuperado pelos seus respectivos solventes, após 10.000km de uso.

Tabela 4.11 Análise termogravimétrica das amostras de óleos lubrificantes básicos recuperados pelos seus respectivos solventes e por uso de 10.000km.

	Amostra	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	% m
	Recuperado por 2-propanol	44,37	127,15	11,72
1ª etapa	Recuperado por 1-butanol	44,37	142,73	6,33
	Recuperado por metil-etil-cetona	159,28	374,50	78,16
	Recuperado por 2-propanol	146,62	354,05	70,97
2ª etapa	Recuperado por 1-butanol	142,73	363,79	76,90
	Recuperado por metil-etil-cetona	374,50	466,04	10,40
	Recuperado por 2-propanol	354,05	568,29	12,83
3ª etapa	Recuperado por 1-butanol	363,90	568,29	14,70
	Recuperado por metil-etil-cetona	466,04	571,21	9,78

De acordo com os dados extraídos das curvas TG/DTG observou-se que houve, em alguns casos das amostras recuperadas, uma primeira etapa onde as temperaturas de início e fim foram menores que nas demais amostras, este fato se deve pelas mesmas ainda estarem com resíduos de solventes. Portanto, a etapa determinante da degradação térmica do óleo lubrificante é a primeira etapa, isto é comprovado de acordo com a porcentagem da perda de massa.

Observou-se que nas análises termogravimétricas das amostras de óleo recuperado pelos seus respectivos solventes e por um uso de 5.000km, geralmente ocorreu em duas etapas, sendo exceção quando se utilizou o solvente 1-butanol, que teve uma etapa inicial com temperaturas abaixo dos demais, caracterizando resíduo de solvente na amostra.

Observando-se os dados da **Tabela 4.10**, e analisando a etapa determinante da degradação térmica verificou-se que a amostra recuperada pelo solvente 1-butanol foi a que ofereceu maior estabilidade térmica, em seguida vem a amostra recuperada pelo 1-butanol e por fim a recuperada pelo metil-etil-cetona.

Confrontando-se os dados das **Tabelas 4.9** e **4.10**, verificou-se que as amostras recuperadas pelos seus respectivos solventes possuem maior estabilidade térmica do que a amostras de óleo novo e usado por 5.000km.

Observou-se que nas análises termogravimétricas das amostras de óleo recuperado pelos seus respectivos solventes e por um uso de 10.000km, a degradação ocorreu em três etapas e verificou-se que nas amostras recuperadas por 1-butanol e 2-propanol teve uma etapa

inicial com temperaturas abaixo das recuperadas pelo metil-etil-cetona, caracterizando resíduo de solvente na amostra.

Observando-se os dados da **Tabela 4.11** e analisando a etapa determinante da degradação térmica, verificou-se que a amostra recuperada pelo solvente metil-etil-cetona foi a que ofereceu maior estabilidade térmica, seguida da amostra recuperada pelo 1-butanol e por fim a recuperada pelo 2-propanol.

Confrontando-se os dados das **Tabelas 4.9 e 4.11**, verificou-se que as amostras recuperadas pelos solventes 1-butanol e 2-propanol possuem menor estabilidade térmica do que a amostras de óleo usado por 10.000km, enquanto que a recuperada pelo metil-etil-cetona possui mesma estabilidade. Porém, todas as amostras recuperadas pelos seus respectivos solventes possuem maior estabilidade térmica do que o óleo novo.

O motivo pelo qual as amostras recuperadas pelos seus respectivos solventes apresentarem maior estabilidade térmica do que o óleo novo se deve ao fato de que o óleo novo possui uma quantidade maior de matéria oxidável quando em uso, já o óleo recuperado, quando passa pelo processo de extração elimina todo esse material oxidado e deixando o óleo rerrefinado com uma tolerância maior ao aumento da temperatura.

As curvas TG/DTG das amostras de óleo lubrificante recuperado, de óleo lubrificante novo e óleo lubrificante usado estão ilustradas nas **Figuras 4.1 a 4.9**, de acordo com as **Tabelas 4.9 a 4.11**, respectivamente.

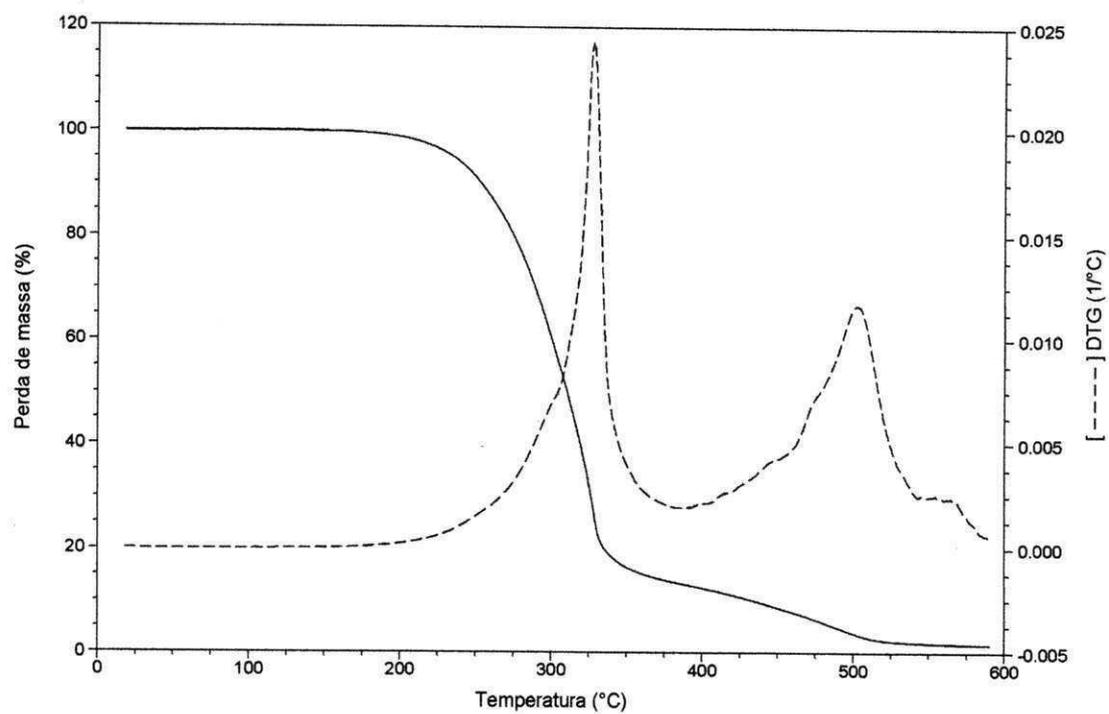


Figura 4.1 Curvas TG/DTG do óleo lubrificante mineral sem uso em atmosfera de ar sintético.

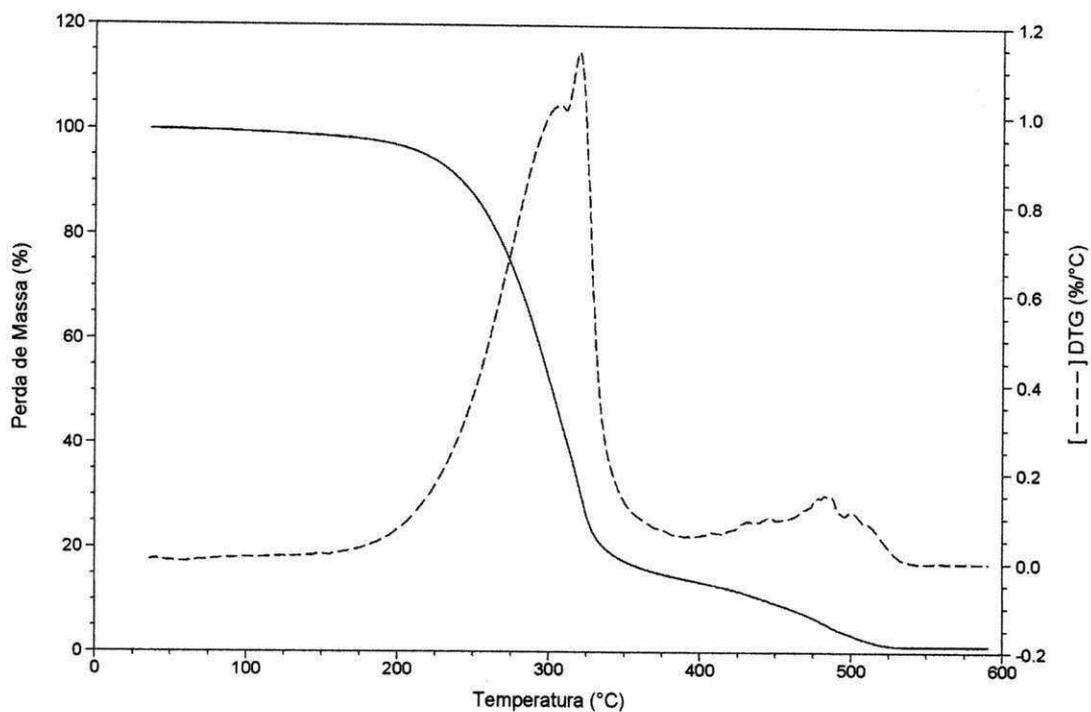


Figura 4.2 Curvas TG/DTG do óleo lubrificante mineral usado, por 5.000km, em atmosfera de ar sintético.

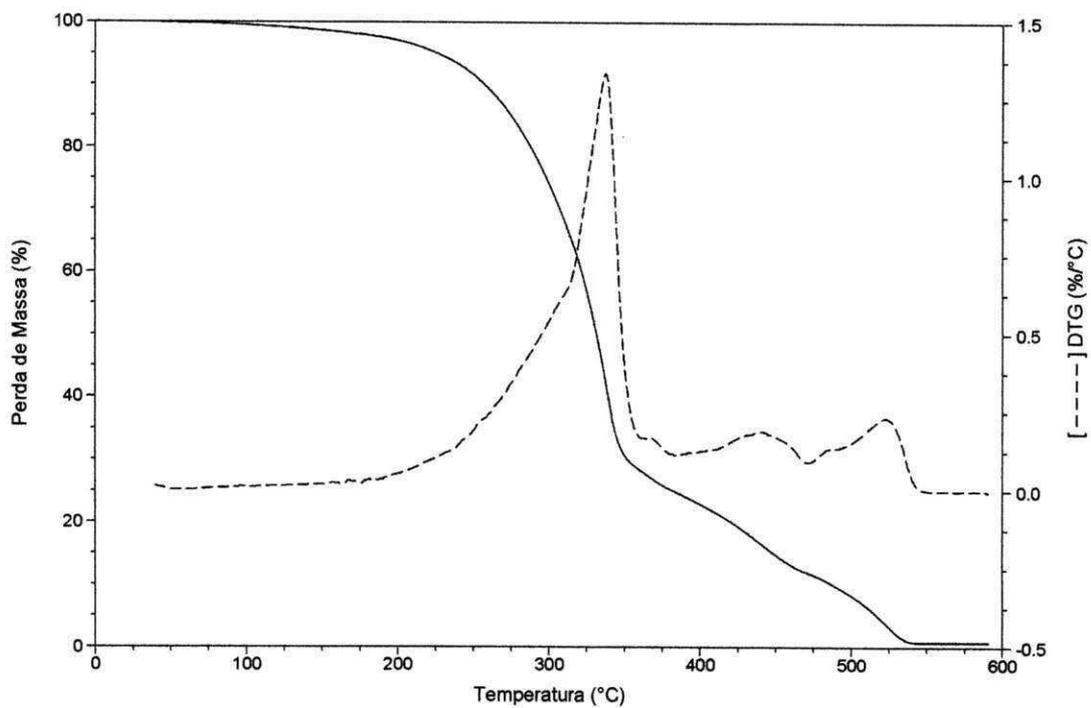


Figura 4.3 Curvas TG/DTG do óleo lubrificante mineral usado, por 10.000km, em atmosfera de ar sintético.

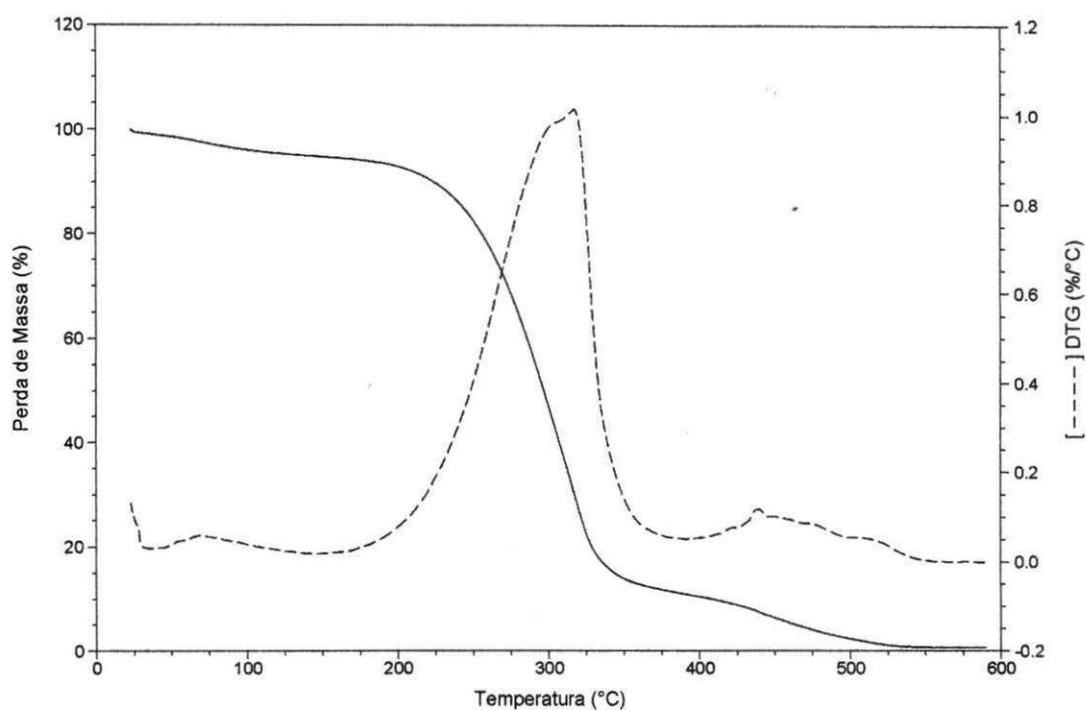


Figura 4.4 Curvas TG/DTG do óleo lubrificante mineral recuperado pelo solvente metil-etil-cetona, usado por 5.000km, em atmosfera de ar sintético.

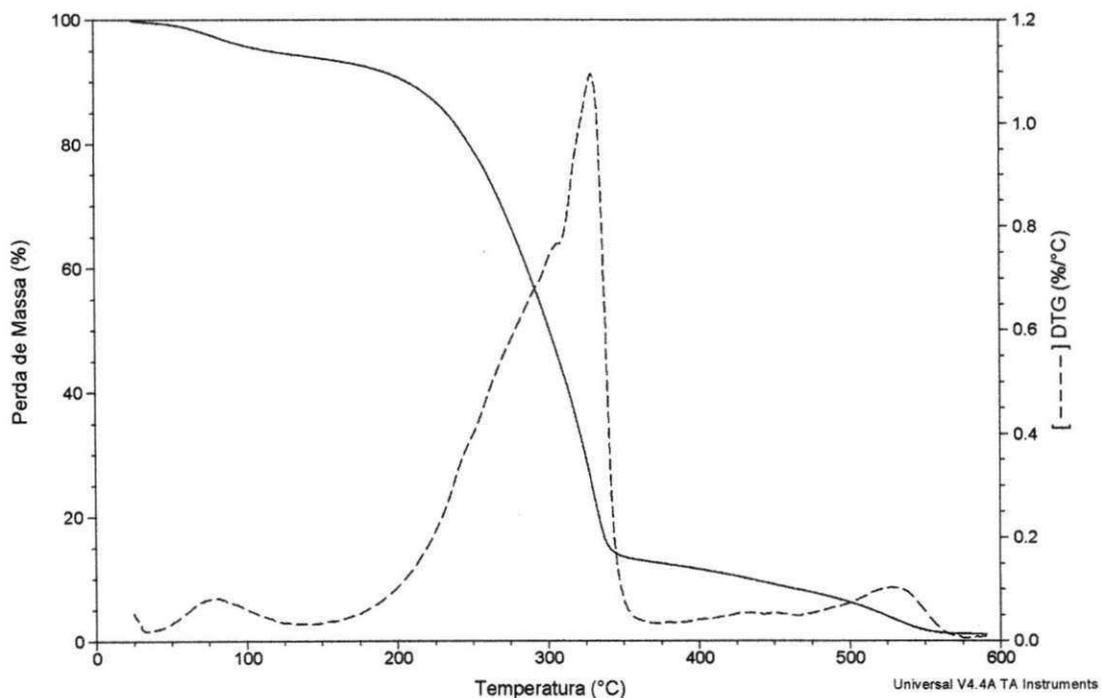


Figura 4.5 Curvas TG/DTG do óleo lubrificante mineral recuperado pelo solvente 2-propanol, usado por 5.000km, em atmosfera de ar sintético.

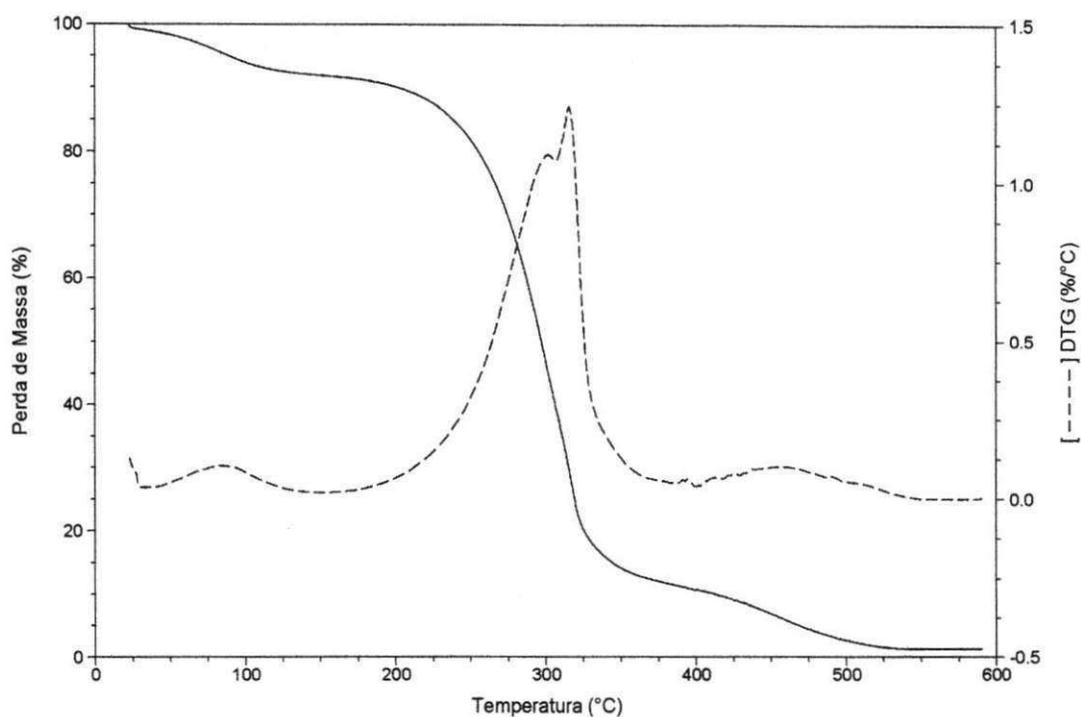


Figura 4.6 Curvas TG/DTG do óleo lubrificante mineral recuperado pelo solvente 1-butanol, usado por 5.000km, em atmosfera de ar sintético.

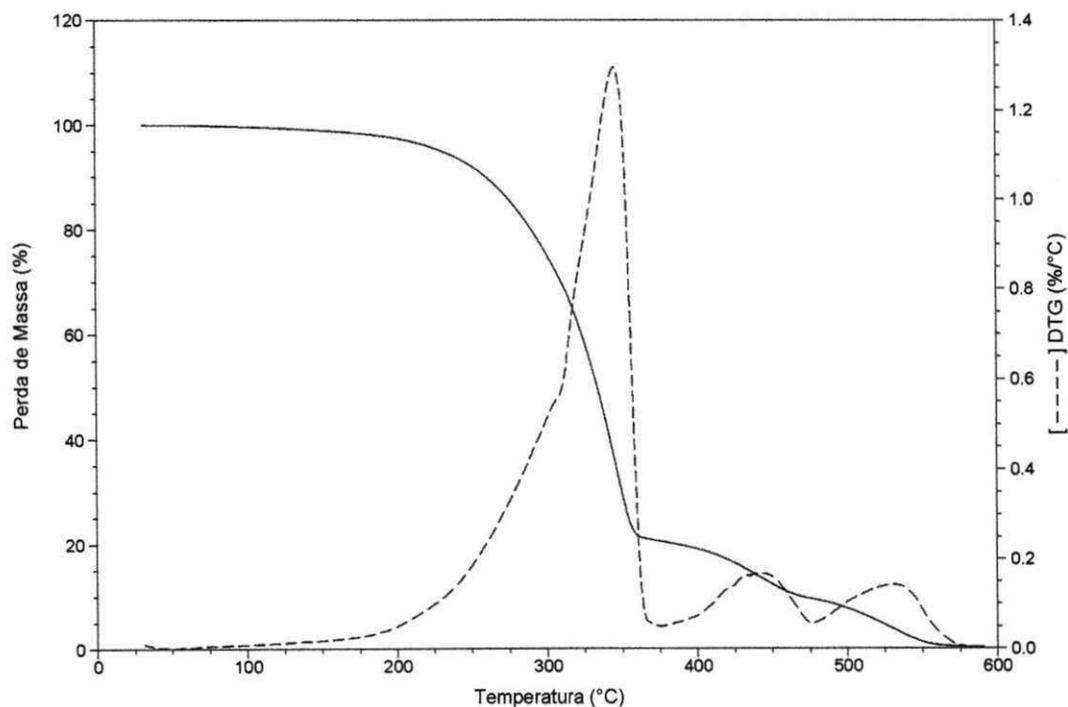


Figura 4.7 Curvas TG/DTG do óleo lubrificante mineral recuperado pelo solvente metil-etil-cetona, usado por 10.000km, em atmosfera de ar sintético.

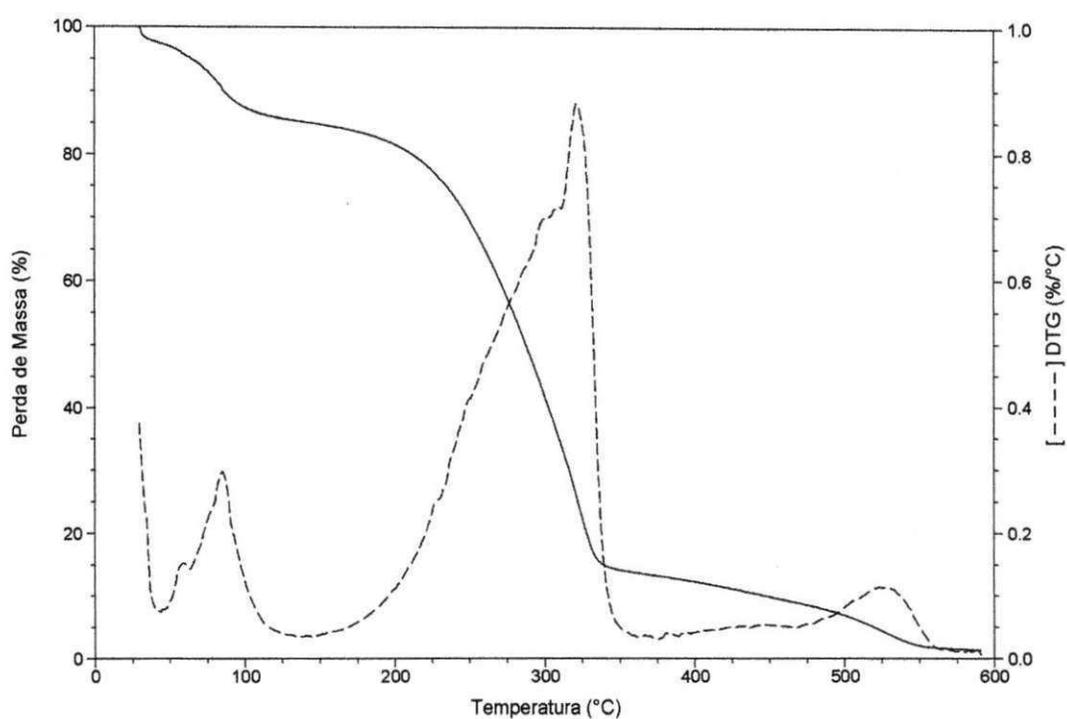


Figura 4.8 Curvas TG/DTG do óleo lubrificante mineral recuperado pelo solvente 2-propanol, usado por 10.000km, em atmosfera de ar sintético.

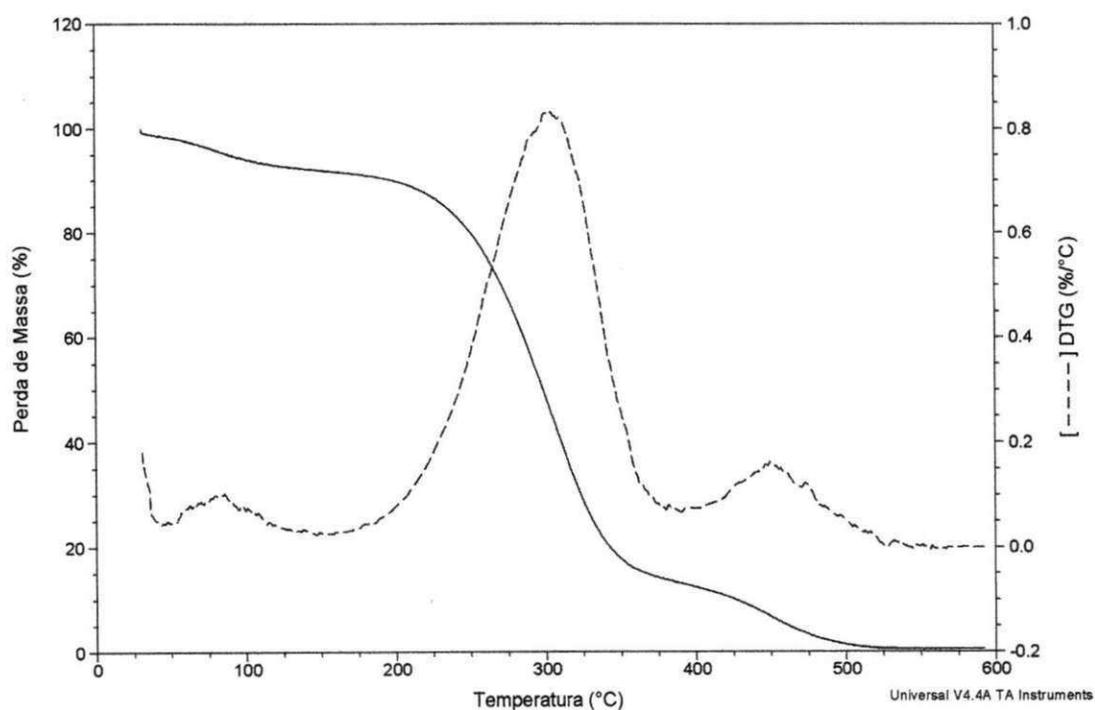


Figura 4.9 Curvas TG/DTG do óleo lubrificante mineral recuperado pelo solvente 1-butanol, usado por 10.000km, em atmosfera de ar sintético.

Nas **Figuras 4.10 e 4.11** estão sobrepostas as curvas TG para as amostras recuperadas pelos seus respectivos solventes e por um uso de 5.000km, óleo novo e óleo usado por 5.000km e por 10.000km, respectivamente.

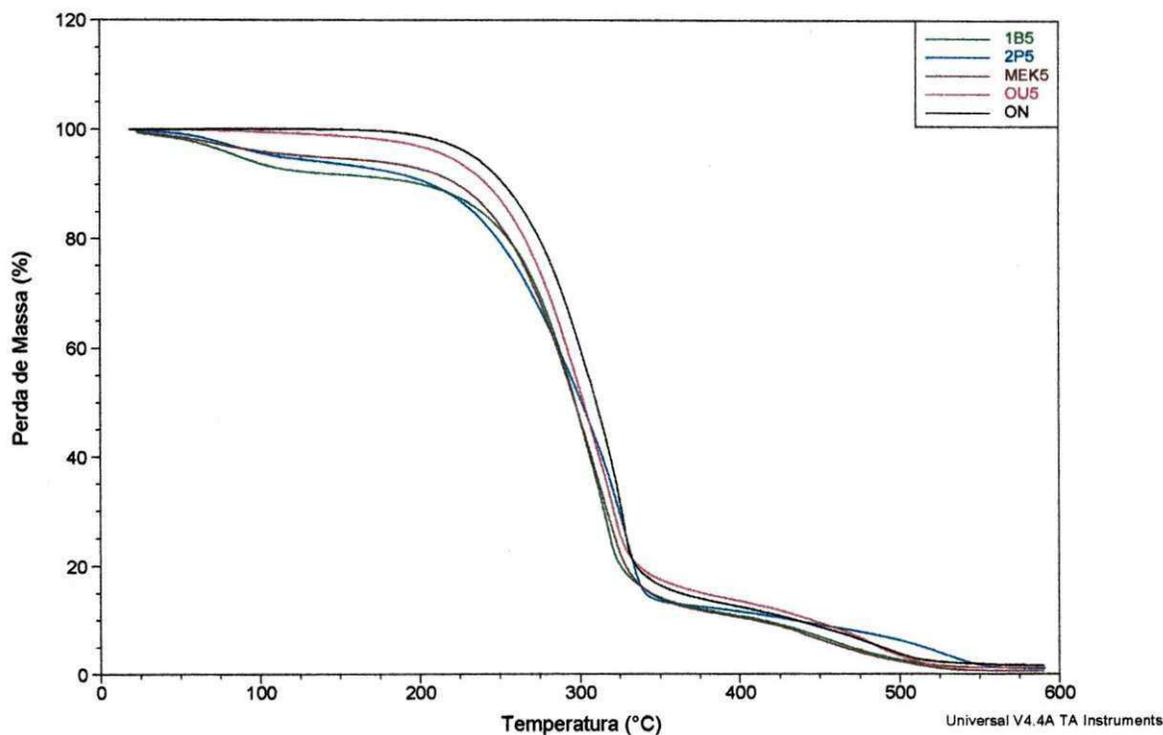


Figura 4.10 Curvas TG sobrepostas para as amostras recuperadas pelos seus respectivos solventes e por um uso de 5.000km, óleo novo e óleo usado por 5.000km.

De acordo com a **Figura 4.10** observou-se que o óleo novo (on – preto) é o que apresenta a maior estabilidade térmica e a amostra recuperada pelo 1-butanol (1B5 – verde) é a que apresenta a menor estabilidade.

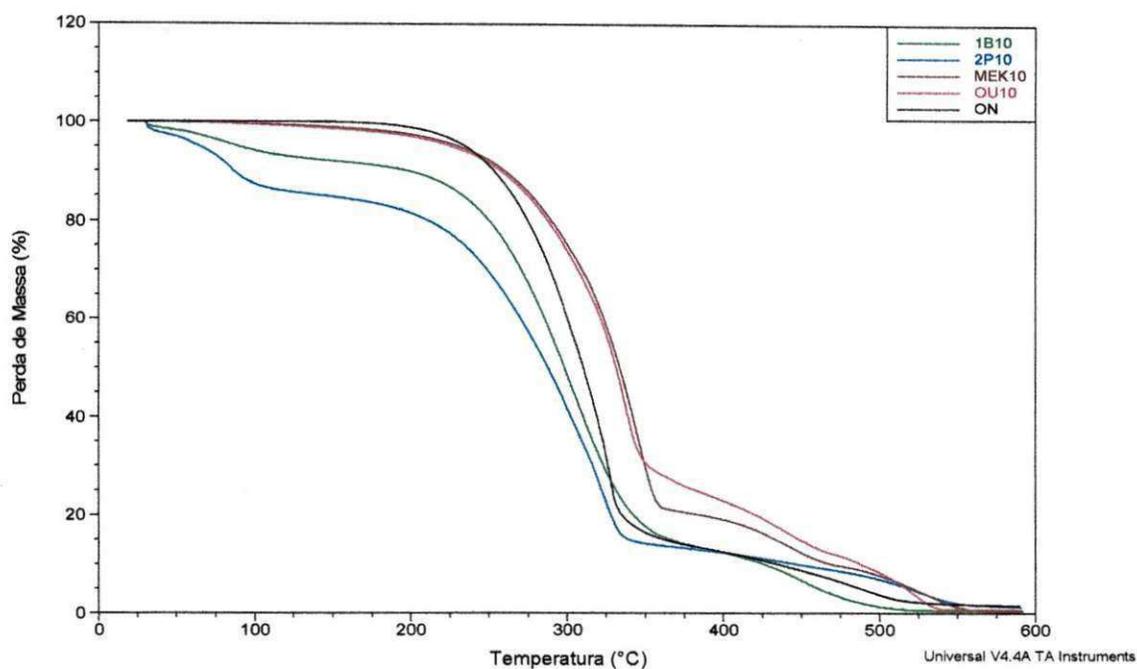


Figura 4.11 Curvas TG sobrepostas para as amostras recuperadas pelos seus respectivos solventes e por um uso de 10.000km, óleo novo e óleo usado por 10.000km.

De acordo com a **Figura 4.11** observou-se que a degradação térmica em algumas amostras recuperadas ocorre em três etapas. A amostra que possuiu menor estabilidade térmica foi a recuperada pelo 2-propanol (2P10 – azul) e dentre as recuperadas pelos seus respectivos solventes, aquela recuperada pelo metil-etil-cetona (MEK10 – marrom) foi a que apresentou maior estabilidade térmica.

4.7.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)

As análises de DTA tiveram um objetivo de analisar a estabilidade térmica oxidativa das amostras de óleos novos, usados e recuperados em atmosfera de ar sintético.

As temperaturas dos picos da degradação térmica oxidativa, extraídas das curvas DTA estão elencadas nas **Tabelas 4.12 a 4.14**.

As temperaturas dos picos extraídas das curvas DTA, obtidas das amostras de óleo lubrificante novo, usado por 5.000km e por 10.000km estão listadas na **Tabela 4.12**.

Tabela 4.12 Temperaturas dos Picos extraídas das curvas DTA, obtidas das amostras de óleos lubrificantes novos e usados.

Amostras	1ª etapa (°C)	2ª etapa (°C)	3ª etapa (°C)
Óleo sem uso	326,59	471,07	----
Óleo usado por 5.000km	322,08	468,64	----
Óleo usado por 10.000km	337,40	481,34	522,01

Na **Tabela 4.13** estão listadas as temperaturas de pico dos óleos recuperados pelos seus respectivos solventes e por um uso de 5.000km, extraídos das curvas de DTA.

Tabela 4.13 Temperaturas de pico extraídas das curvas DTA dos óleos lubrificantes recuperados pelos seus respectivos solventes e por um uso de 5.000km.

Amostras	1ª etapa (°C)	2ª etapa (°C)	3ª etapa (°C)
Recuperado por 2-propanol	331,90	516,32	----
Recuperado por 1-butanol	317,26	453,36	----
Recuperado por metil-etil-cetona	321,38	444,12	----

Na **Tabela 4.14** estão listadas as temperaturas de pico dos óleos recuperados pelos seus respectivos solventes e por um uso de 10.000km, extraídos das curvas de DTA.

Tabela 4.14 Temperaturas de pico extraídas das curvas DTA dos óleos lubrificantes recuperados pelos seus respectivos solventes e por um uso de 10.000km.

Amostras	1ª etapa (°C)	2ª etapa (°C)	3ª etapa (°C)
Recuperado por 2-propanol	328,01	514,27	----
Recuperado por 1-butanol	333,65	446,87	----
Recuperado por metil-etil-cetona	346,54	437,13	501,29

De acordo com os dados extraídos das curvas DTA observou-se que a degradação térmica oxidativa se deu geralmente em dois eventos exotérmicos, com exceção das amostras de óleo usado por 10.000km e a amostra de óleo usada por 10.000km e recuperada pelo metil-etil-cetona.

Observando-se as temperaturas oxidativas das amostras recuperadas pelos seus respectivos solventes e usadas por 5.000km (**Tabela 4.13**), verificou-se que a amostra recuperada pelo 2-propanol obteve maior temperatura de oxidação do que as demais e inclusive do que o óleo novo e o usado. Enquanto as outras duas amostras obtiveram temperaturas abaixo das temperaturas do óleo novo e do usados por 5.000km.

Observando-se os dados das temperaturas oxidativas das amostras recuperadas pelos seus respectivos solventes e usadas por 10.000km (**Tabela 4.14**), verificou-se que todas as amostras recuperadas obtiveram temperaturas oxidativas acima das temperaturas do óleo novo e óleo usado por 10.000km.

As curvas DTA das amostras de óleo lubrificante recuperado, de óleo lubrificante sem uso e óleo lubrificante usado estão ilustradas nas **Figuras 4.12 a 4.13**.

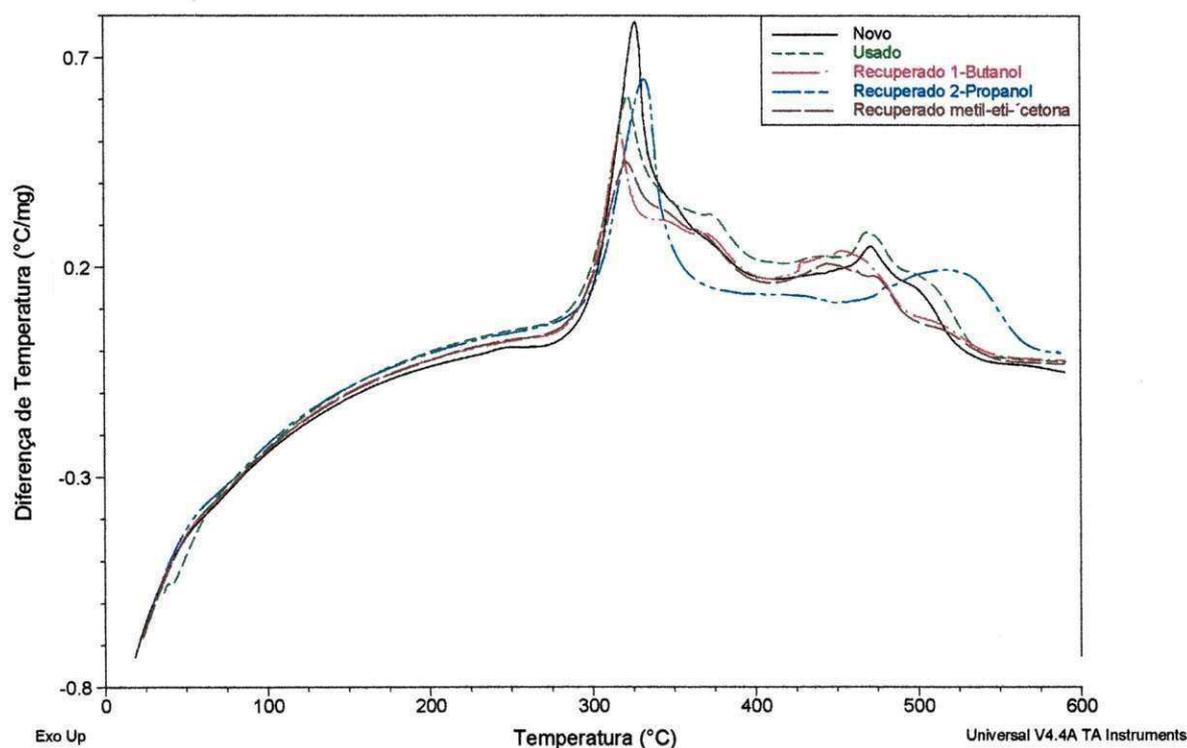


Figura 4.12 Curvas DTA das amostras de óleo lubrificante novo, usados e recuperados dos óleos usados por 5.000km.

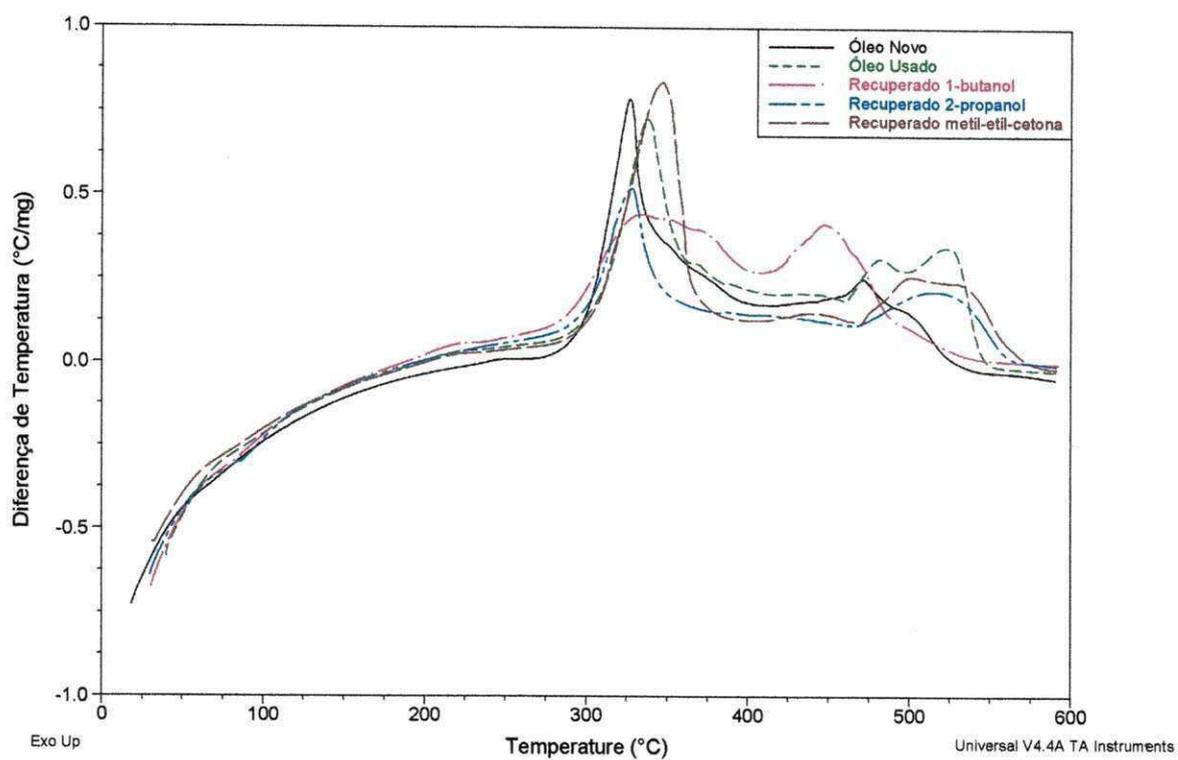


Figura 4.13 Curvas DTA das amostras de óleo lubrificante novo, usados e recuperados dos óleos usados por 10.000km.

5 CONCLUSÕES

De acordo com os dados experimentais, o presente trabalho teve como principais conclusões:

- ➔ O processo de rerrefino de óleos lubrificantes para motores de combustão interna, através da extração por solventes orgânicos polares, é viável.
- ➔ Quanto ao aspecto ambiental é de suma importância, pois não gera produtos muito agressivos ao meio ambiente, como por exemplo, as borras ácidas.
- ➔ Que dos solventes utilizados na extração do óleo base com a proporção de 3:1 (solvente-óleo), os que obtiveram melhor rendimento foram o metil-etil-cetona, em torno de 80% e o 1-butanol, um pouco acima de 70%. Já com o 2-propanol, não foi satisfatório.
- ➔ Dentre as misturas formadas pelo solvente mais o óleo a que ofereceu maior facilidade de separação foi a gerada pelo metil-etil-cetona, enquanto, a gerada pelo 2-propanol, a, mais difícil.
- ➔ Os óleos rerrefinados apresentaram características que atendem aos requisitos de uso para um óleo básico rerrefinado.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Abaixo segue alguns dos trabalhos que podem ser desenvolvidos para dar continuidade a este trabalho e que possam ser utilizados para termos um maior controle quanto ao descarte dos óleos lubrificantes usados.

- Recuperar óleos base lubrificantes através de diferentes proporções entre solvente e óleo.
- Desenvolver trabalhos com outras proporções nas misturas dos solventes utilizados (2-propanol, 1-butanol e metil-etil-cetona).
- Desenvolver trabalhos com solventes mistos, utilizando para tal solventes diferentes dos utilizados.
- Estudar os sedimentos separados na extração.
- Desenvolver trabalhos de rerrefino que utilize a extração por solventes e em seguida uma etapa que clarifique o óleo base.
- Desenvolver trabalhos de logísticas desde a venda dos óleos lubrificantes novos, passando pela troca, coleta e o rerrefino.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIE, E.; **Craqueamento Catalítico**. Manual BR-Petrobrás. Rio de Janeiro; Petrobrás, 1996.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO (ANP). Centro de informação. Brasília. Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em novembro de 2010.

A.O.C.S.; **American Oil Chemists Society**. Official and Tentative, 3 ed. Chicago, 1985.

ASSUNÇÃO FILHO, J.L.; MOURA, L.G.M. & TAMOS, A.C.S. Recuperação de Óleos Lubrificantes Usados Através de Extração por Solventes e Adsorção Sobre Sólidos. In: *Anais do 1º Workshop de Química Analítica de Petróleo e Derivados*. São Luís: UFMA, 2003, 46.

BERNAL, C.; COUTO, A.B.; BREVIGLIERI, S.T. & CAVALHEIRO, E.T.G. Influência de Alguns Parâmetros Experimentais nos Resultados de Análises Calorimétricas diferenciais – DSC. *Química Nova*, 25(5) (2002) 849-855.

BLAINE, S. & SAVAGE, P.E. Reaction Pathways in Lubricant Degradation. 3. Reaction Model for n-Hexadecane Autoxidation. *Industrial Engineers Chemical Research*, 31 (1992) 69-75.

BLAINE, S. & SAVAGE, P.E. Reaction Pathways in Lubricant Degradation. 2. n-Hexadecane Autoxidation. *Industrial Engineers Chemical Research*, 30 (1991) 2185-2191.

BORIN, A; POPPI, R. J. Multivariate quality control of lubricating oils using Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal Brazilian Chemical Society*. v. 15, n. 4, p. 570-576, 2004.

CARRETEIRO, R.P. & MOURA, C.R.S. **Lubrificantes e Lubrificação**. 2ª edição. Rio de Janeiro: Makron Books, 1998. 493p.

DIGÍLIO, A.; **Processo de rerrefino; Petróleo a Sociedade e a Ecologia**. São Paulo; Centrais Imppressoras Brasileiras. 1986. p.73-82.

DINIZ, I. P.; **Recuperação de Óleos Lubrificantes Usados usando Solvente Polar 1-Butanol**. 2009. Relatório Iniciação Científica – Universidade Federal de Campina Grande, Cuité, Paraíba.

ELBASHIR, N. O., AL-ZAHRANI, S. M. e ABSAEED, A. E.; A method of predicting effective solvent extraction parameters for recycling of used lubricating oils. Elsevier, *chemical engineering and processing*. 2002.

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

GANLIM, C.D.; DUTTA, N.K.; ROY CHOUDHURY, N.; KEHOE, D. & MATISONS, J. Evaluation of Kinetic Parameters of Thermal Oxidative Decomposition of Base Oil by Conventional, Isothermal and Modulated TGA, and Pressure DSC. *Thermochimica Acta*, 392 (2002)357-369.

GARCIA-OCHOA, F.; ROMERO, A. & QUEROL, J. Modeling of the Thermal n-octane Oxidation in the Liquid Phase. *Industrial Engineering Chemistry Resources*, 28 (1998) 43-48.

GIOLITO, I. Algumas Aplicações da Análise Térmica. *Revista de Química Industrial*, 12 (1988) 663-671.

GOMES, M. E. M.; **Recuperação De Óleos Lubrificantes Usados Usando Solvente Polar: 2-Propanol**. 2008. Relatório Iniciação Científica – Universidade Federal de Campina Grande, Cuité, Paraíba.

GONÇALVES, I. M; MURILO, M; GONZALEZ, A. M. Determination of metals in used lubricating oils by AAS using emulsified samples. *Talanta*, 47, n. 4, p. 1033-1044, 1998.

GONÇALVES, M.L.A. **Estudo do Comportamento Térmico de Asfaltenos de um Petróleo Brasileiro**. Tese de Doutorado. São Paulo: USP, 2002. 165p.

GONÇALVES, M.L.A.; TEIXEIRA, A.M.R. & TEIXEIRA, M.A.G. Aplicabilidade de Técnicas Termogravimétricas a Estudos de Pirólise de Resíduos de Petróleos Nacionais. In: *Anais do 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*. Rio de Janeiro: 2003, CD.

GUIA BÁSICO; **Gerenciamento de Óleos Lubrificantes Usados ou Contaminados**. Associação de Proteção ao Meio Ambiente de Cianorte (APROMAC). Ed. Gráfica SENAI/SP. 2008.

GUIMARÃES, Jairo.; **Rerrefino de Óleos Lubrificantes de Motores de Combustão Interna Utilizando o Processo de Ultrafiltração e Adsorção**. 2006. Dissertação – Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ.

HAMAD, A.; AL-ZUBAIDY, E.; FAYED, M. Used lubricating oil recycling using hydrocarbon solvents. *Journal of Environmental Management*, v. 74, n. 2, p. 153-159, 2005.

KELLER, M.A. & SABA, C.S. Oxidative Stability and Degradation Mechanism of a Cyclotriphosphazene Lubricant. *Analytical Chemistry*, 68 (19) (1996) 3489-3492.

KOK, M.V.; HUGHES, R. & PRICE, D. High Pressure TGA Analysis of Crude Oils. *Thermochimica Acta*, 287 (1996) 91-99.

KOK, M.V. & PAMIR, M.R. ASTM Kinetics of Oil Shales. *Journal of Thermal Analysis*, 53 (1998) 567-575.

LEE, K.W.; CHOI, M.J.; KIM, S.B. & CHOI, C.S. Liquid-phase Oxidation of n-Dodecane in the Presence of Boric Acid. *Industrial Engineering Chemical Research*, 26 (1987) 1951-1955.

LWART LUBRIFICANTES. Centro de Informação; São Paulo. Disponível em <http://www.lwart.com.br>. Acesso em 30 de novembro de 2010.

MACKENZIE, R.C. Origin and Development of the International Confederation for Thermal Analysis (ICTA). *Journal of Thermal Analysis*, 40 (1) (1993) 5-28

NALDU, S.K.; KLAUS, E.E. & DUDA, J.L. Evaluation of Liquid Phase Oxidation Products of Ester and Mineral Oil Lubricants. *Industrial Engineering Chemical Products Research Development*, 23 (1984) 613-619.

NATARAJAN, S.; OLSON, W.W. & ABRAHAM, M.A. Reaction Pathways and Kinetics in the Degradation of Forging Lubricants. *Industrial Engineering Chemical Research*, 39 (2000) 2837-2842.

NÓBREGA, G.; Disciplina: Química do Petróleo e Gás Natural. Apostila: **Qualidade do Petróleo**; Centro Federal de Educação Tecnológica da Bahia – Unidade de Ensino Simões Filho. 2009.

PORTARIA Nº 125 da ANP, DE 30 DE JULHO DE 1999: Regulamenta a atividade de recolhimento, coleta e destinação final do óleo lubrificante usado ou contaminado.

PORTARIA Nº 129 da ANP, DE 30 DE JULHO DE 1999: Estabelece o Regulamento Técnico ANP nº. 004/99, que especifica os óleos lubrificantes básicos de origem nacional ou importado para a comercialização em território nacional.

PORTARIA Nº 130 da ANP, DE 30 DE JULHO DE 1999: Estabelece o Regulamento Técnico ANP nº. 005/99, que especifica os óleos lubrificantes básicos rerrefinados.

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

REIN, S. W., Viscosidade; lubrificação. *Texaco* 64 (1), 1-18, 1978.

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 362, de 23 de junho de 2005: Dispõe sobre o Rerrefino de Óleo Lubrificante. <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res36205.xml>. Acessado em Outubro de 2010.

RUNGE, P.R.F.; DUARTE, G. N.; GEMPERLÉ, R. **Lubrificação Automotiva**. São Paulo: Triboconcept Edições Técnicas, 1994, 384 p.

SANTOS, José C. O.; **Estudo termoanalítico e cinético da degradação térmica de óleos lubrificantes automotivos**. 2004. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

SANTOS, J.C.O.; SOUZA, A.G. & SANTOS, A.V. Thermal Analysis in Quality Control of the Olive Oil. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 75 (13) (2000) 23-25.

SANTOS, J.C.O.; SOUZA, A.G.; TRINDADE, M.F.S.; SANTOS I.M.G. & CONCEIÇÃO, M.M. Thermal, Kinetic and Rheological Parameters of Edible Vegetable oils. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 75 (2) (2004) 419-431.

SEMINÁRIO INFINEUM; Trends 2004. 613 kb. CD-Rom.

SILVA, Cláudia R.; **Propriedades físico-químicas e dielétricas de óleos vegetais para uso como isolante em transformadores**. 2009. Dissertação – Universidade Federal de Campina Grande.

SINDIRREFINO - Sindicato Nacional da Indústria do Rerrefino de Óleos Minerais. Óleo lubrificante usado ou contaminado - destinação legal: rerrefino. Palestra apresentada durante a 2ª oficina Regional de Capacitação sobre a Resolução CONAMA nº 362/2005. Natal, 11 jul. 2008.

SOUZA, M.S.M. Métodos Analíticos para Lubrificantes e Isolantes. *Química e Derivados*, 382 (2000) 20-28.

WENDLANDT, W.W. *Thermal Analysis*. In: **Chemical Analysis**; Elwin, P.J. and Winifordner, J. D.; Editors, V. 19, 3ª Edição, New York: John Willey, 1986.

