



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE
UNIDADE ACADÊMICA DE EDUCAÇÃO

RECUPERAÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE SINTÉTICO USADO

CUITÉ – PB

2010

MAYARA EUNICE DE MACEDO GOMES

RECUPERAÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE SINTÉTICO USADO

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Campina Grande, como forma de obtenção do Grau de Licenciatura.

Orientador: Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos

CUITÉ - PB

2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE
Responsabilidade Jesiel Ferreira Gomes – CRB 15 – 256

G633r Gomes, Mayara Eunice de Macedo.

Recuperação de óleo lubrificante sintético usado. / Mayara Eunice de Macedo Gomes. – Cuité: CES, 2010.

54 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2010.

Orientador: Dr. José Carlos Oliveira Santos.

1. Óleo lubrificante 2. Análise térmica. 3 Meio ambiente.
I. Título.

Biblioteca do CES - UFCG

CDU 665.765(043)

MAYARA EUNICE DE MACEDO GOMES

RECUPERAÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE SINTÉTICO USADO

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura da UFCG, para
obtenção do grau de Licenciatura em Química.

Aprovado (a) em, ____ de _____ de 2010

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr José Carlos Oliveira Santos

(Orientador)

Prof. Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto

(Membro)

Profa. Dra. Marta Maria da Conceição

(Membro)

Dedicatória:

*Dedico este trabalho aos meus
pais e ao meu esposo...*

*A vocês que me ajudaram tanto
nesta etapa da minha vida, sem
vocês eu não teria conseguido
chegar até aqui. Vocês me
ensinaram tudo que eu sei mais
importante e depositaram em mim
toda confiança. Sem a ajuda de
vocês não teria conseguido
superado mais esta etapa.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, por me permitir e principalmente me ajudar a chegar até aqui... Por me ajudar nas horas que mais precisei.

À minha família, especialmente papai (Sebastião Roberto Gomes), mamãe (Maria Erenice de Macedo Gomes), meu irmão (Daniel Robson Gomes de Macedo), além de todos os meus familiares (tias, tios avós entre outros), que de uma forma direta ou indiretamente apoiaram – me desde o início desta jornada.

Ao Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos, pela oportunidade e pela paciência, nas horas de preparar os primeiros relatórios. Agradeço, sobretudo, pela amizade, confiança e pelo exemplo como profissional e como pessoa.

A Profa. Dra. Marta Maria por ter me apoiado no laboratório na hora das minhas análises.

Ao pessoal do LACOM (Laboratório de Combustíveis e Materiais da UFPB), por ter me acolhido com todo carinho e terem me ajudado a realizar minhas primeiras análises, além de me ajudarem a fazer os meus primeiros gráficos e pelas boas respostas a minhas curiosidades.

Aos amigos de sala de aula que me proporcionaram momentos enriquecedores de aprendizado durante a graduação, além de muita diversão nas horas em que estávamos no grupo de estudo. Com vocês cresci e aprendi muito.

A todos os meus amigos e alunos de estágio, pela companhia, momentos de descontração na escola e na sala de aula.

A todos os professores de Química pelos ensinamentos da área, e por tantos outros que levarei por toda minha vida.

Ao CNPQ/UFCG pela concessão da bolsa de estudos.

A Meu amor (Mariegno), meu esposo, companheiro, amigo, conselheiro, psicólogo. Obrigada pela paciência, amor e dedicação que tens comigo.

RESUMO

RECUPERAÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE SINTÉTICO USADO

Os óleos lubrificantes são substâncias de base mineral responsáveis pela formação de uma película protetora, que impede o contato direto entre duas superfícies que se movem entre si. Quando os óleos usados são lançados diretamente no ambiente ou quando queimados de forma não controlada, provocam graves problemas de poluição do solo, das águas e do ar. Reciclar o lubrificante significa aplicar processos físico-químicos sobre o óleo usado, possibilitando a obtenção do óleo base, matéria prima que pode ser reutilizada para a obtenção de lubrificantes. O objetivo do presente trabalho é avaliar o processo de recuperação de óleos lubrificantes automotivos usados em motores a gasolina em função do tempo de uso (quilometragem). Os óleos lubrificantes sintéticos (SAE 20-50W), aplicados em motores a gasolina passaram por um processo de recuperação com o solvente 2-propanol e hexano. Após a recuperação, todos os óleos foram caracterizados em função das propriedades físico-químicas (densidade, grau API, cor), reologia, espectroscopia na região do infravermelho (IV) e análise térmica. As propriedades físico-químicas indicaram que o processo de recuperação de óleos lubrificantes é viável. As análises de IV indicaram os produtos da reação de oxidação. As curvas termogravimétricas indicaram uma redução na temperatura inicial à medida que o óleo era degradado.

Palavras-chave: óleo lubrificante, análise térmica, meio ambiente

ABSTRACT

RECUPERATION OF USED SYNTHETIC LUBRICATING OIL

The lubricating oils are substances of mineral base responsible for formation of a protective film, which obstructs the straight contact between two surfaces that are moved between you. When the used oils are launched straightly in the environment or when burnt in the not controlled form, they provoke serious problems of pollution of the ground, of the waters and of the air. To recycle the lubricant means to apply processes physical-chemical on the used oil, making possible getting the oil base, raw material that can be re-used for getting lubricants. The objective of the present work is automotives used in motors value the process of recuperation of lubricating oils to petrol through extraction for polar solvent (2-propanol) on basis of his physical-chemical properties. The lubricating oils (SAE 20-50W), when the petrol was applied in motors suffered a process of recuperation with the solvent 2-propanol. After the recuperation, all the oils were characterized in function of the physical-chemical properties (density, degree API, color), rheology, infrared spectroscopy (IR) and thermal analyses. The IR analyses indicated the products of the reaction of oxidation. The thermogravimetric curves indicated a reduction in the initial temperature to measure that the oil was degraded.

Keywords: lubricating oil, thermal analysis, environment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectro IV do óleo lubrificante sem uso-----	22
Figura 2. Espectro IV do óleo lubrificante M ₅ -----	23
Figura 3. Espectro IV do óleo lubrificante M ₁₀ -----	24
Figura 4. Espectro IV do óleo lubrificante M _{prop511} -----	26
Figura 5. Espectro IV do óleo lubrificante M _{prop5151} -----	26
Figura 6. Espectro IV do óleo lubrificante M _{prop1011} -----	27
Figura 7. Espectro IV do óleo lubrificante M _{prop1011} -----	27
Figura 8. Comportamento reológico do óleo lubrificante M ₁ -----	32
Figura 9. Comportamento reológico do óleo lubrificante M ₅ -----	33
Figura 10. Comportamento reológico do óleo lubrificante M ₁₀ -----	34
Figura 11. Comportamento reológico do óleo lubrificante M _{propo511} -----	35
Figura 12. Comportamento reológico do óleo lubrificante M _{propo5151} -----	35
Figura 13. Comportamento reológico do óleo lubrificante M _{prop1011} -----	36
Figura 14. Comportamento reológico do óleo lubrificante M _{prop10151} -----	36
Figura 15. Curvas TG/DTG dos lubrificantes M ₁ sob atmosfera de nitrogênio	37
Figura 16. Curvas TG/DTG dos lubrificantes M ₅ sob atmosfera de nitrogênio	38
Figura 17. Curvas TG/DTG dos lubrificantes M ₁₀ sob atmosfera de nitrogênio	38
Figura 18. Curvas TG/DTG dos lubrificantes M _{prop511} sob atmosfera de nitrogênio-----	39

Figura 19. Curvas TG/DTG dos lubrificantes $M_{prop5151}$ sob atmosfera de nitrogênio----- 39

Figura 20. Curvas TG/DTG dos lubrificantes $M_{prop1011}$ sob atmosfera de nitrogênio----- 40

Figura 21. Curvas TG/DTG dos lubrificantes $M_{prop10151}$ sob atmosfera de nitrogênio----- 40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características dos óleos lubrificantes analisados-----	17
Tabela 2. Rendimento das amostras dos óleos lubrificantes. -----	21
Tabela 3. Principais bandas de absorção na região do IV do óleo sem uso---	23
Tabela 4. Principais bandas de absorção na região do IV do óleo M ₅ -----	24
Tabela 5. Principais bandas de absorção na região do IV do óleo M ₁₀ -----	25
Tabela 6. Principais bandas de absorção na região do IV dos óleos recuperados.-----	28
Tabela 7. Densidade das amostras dos óleos lubrificantes-----	29
Tabela 8. Grau API das amostras dos óleos lubrificantes-----	30
Tabela 9. Cor das amostras dos óleos lubrificantes-----	31
Tabela 10. Viscosidade das amostras dos óleos lubrificantes-----	31
Tabela 11. Dados termogravimétricos dos óleos analisados-----	41

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS-----	vii
LISTA DE TABELAS-----	ix
1. INTRODUÇÃO-----	11
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA-----	14
2.1 Conhecendo a Matéria-prima: O Óleo Lubrificante-----	14
2.2 Classificação do Óleo Lubrificante-----	14
2.3 Aditivos de Óleos Lubrificantes-----	15
2.4 Reciclagem de Óleos Lubrificantes-----	16
3. METODOLOGIA-----	17
3.1 Materiais-----	17
3.2 Procedimento de Extração (Recuperação)-----	18
3.3 Composição Química-----	18
3.4 Caracterização Físico-Química-----	18
3.5 Caracterização Reológica-----	20
3.6 Caracterização Térmica-----	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO-----	21
4.1 Rendimento da extração (recuperação)-----	21
4.2 Composição Química-----	22
4.3 Caracterização Físico-Química-----	28
4.3.1 Densidade -----	28
4.3.2 Grau API-----	29
4.3.3 Cor-----	30
4.3.4 Viscosidade-----	31
4.4 Estudo Reológico-----	32
4.5 Caracterização Térmica-----	37
5. CONCLUSÕES-----	42
6. REFERÊNCIAS-----	43

1. INTRODUÇÃO

Óleos lubrificantes, sintéticos ou não são derivados do petróleo, empregados em fins automotivos ou industriais, que após o período de uso recomendado pelos fabricantes dos equipamentos deterioram-se parcialmente, formando compostos oxigenados (ácidos orgânicos, e cetonas), compostos aromáticos polinucleares de viscosidade elevada e parcialmente carcinogênico, resinas e lacas. (SANTOS, 2004). São responsáveis pela formação de uma película protetora, que impede o contato direto entre duas superfícies que se movem entre si. A mistura lubrificante forma-se pela junção de aditivos ao óleo base obtidos na destilação do petróleo. Os óleos lubrificantes comumente são usados em altas temperaturas, o que leva à sua degradação e a alterações significativas em suas propriedades. A utilização de óleos lubrificantes é um problema que envolve significativas perdas econômicas e, portanto, conhecer o comportamento de óleos lubrificantes recuperados em condições operacionais reais é um tópico importante e de grande interesse acadêmico e industrial.

Quando os óleos usados são lançados diretamente no ambiente (em meio hídrico, nas redes de esgoto e solos) ou quando queimados de forma não controlada, provocam graves problemas de poluição dos solos, das águas e do ar. Quando lançados no solo, os óleos se infiltram conjuntamente com a água da chuva contaminando o solo que atravessam e ao atingirem os lençóis freáticos subterrâneos, poluem também as águas de fontes e poços.

Dentre os agentes contaminantes encontrados nos óleos lubrificantes usados os mais comuns são:

- Compostos leves (baixo ponto de ebulição);
- Compostos solúveis e insolúveis.

Dentre os compostos leves, pode-se destacar: a água, a gasolina e o gasóleo. No caso dos compostos solúveis, destacam-se todos os compostos oxigenados e aditivos previamente incorporados (antioxidantes, detergentes,

dispersantes e etc.), enquanto que os compostos insolúveis compreendem os hidrocarbonetos oxidados, partículas e óxidos metálicos.

Segundo a direção regional de energia esses óleos usados se tornam impróprios para o uso a que estavam inicialmente destinados, classificando-se em três tipos:

- Óleos de motor;
- Óleos industriais;
- Outros óleos.

O desgaste é a maior causa da perda de material com as conseqüentes perdas de desempenho mecânico. O atrito é a principal causa de desgaste e perda de energia. A lubrificação surge como forma de controle do atrito e redução no desgaste de peças e, por isto, óleos lubrificantes são largamente utilizados nos motores com o objetivo de proteger as peças moveis, reduzindo o atrito e o desgaste e limpando interiormente o motor.

Os óleos lubrificantes estão entre os poucos derivados do petróleo que não são totalmente consumidos durante o uso, sendo necessária a incorporação de aditivos e formuladores no processo de reutilização destes óleos, isto é, a indústria vem trabalhando no desenvolvimento de produtos com maior vida útil, o que tende a reduzir a produção de óleos usados.

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 sofisticada. Os aditivos, dependendo da necessidade, podem ser aplicados individualmente ou em conjunto com o óleo básico. Tudo isso fez necessário devido á 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, se poderia facilmente obter uma lubrificação adequada com apenas um ou dois produtos, desde que devidamente aditivados.

A introdução dos aditivos aos lubrificantes tem como finalidade agregar a este importante característica, como: dispersância ou dispersividade,

detergência inibidora, antidesgaste, antioxidante, anticorrosiva, antiespumante, modificar a viscosidade, emulsionar, baixar o ponto de fluidez, adesividade e etc. A quantidade de aditivos recomendada pelos fornecedores varia, em média de 0,5 à 28% de volume. Para formular esses aditivos varias substâncias químicas são adicionadas ao lubrificante para arrastar 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 usados.

Com o uso o lubrificante quase não se desgasta: Reciclar o lubrificante significa aplicar processos físico-químicos sobre o óleo usado, possibilitando a obtenção de óleo base, matéria prima, que pode ser reutilizada para obtenção de lubrificantes. A reutilização do óleo fica condicionada ao grau e ao tipo de contaminação.

Segundo pesquisas recentes, a frota de automóvel mundial é responsável por 67% do total da emissão de chumbo para atmosfera. Em termos de resíduos sólidos estima-se que cada automóvel durante a sua vida útil contribua para a produção de aproximadamente 200 kg de resíduos provenientes somente de manutenção.

Um fato de grande importância nas pesquisas sobre óleos lubrificantes é a viscosidade. Ela é uma das principais características a ser observada e deve ser mantida dentro dos limites pré-estabelecidos.

Análise Térmica é um conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de propriedades físicas ou químicas de uma substância ou material, em função da temperatura e/ou tempo. Entre as técnicas termoanalíticas, uma das mais utilizadas é a Termogravimetria (TG) em que a variação de massa da amostra é determinada como uma função da temperatura e /ou tempo (AZEVEDO, 2006).

Os métodos termoanalíticos tornaram-se vantajosos em relação aos métodos convencionais, porque apresentam uma maior precisão e

sensibilidade, utilizam quantidades mínimas de amostra e os resultados são obtidos rapidamente.

Mediante o exposto acima, a meta deste trabalho foi a de analisar o processo de recuperação de óleos lubrificantes automotivos usados em motores a gasolina, em função do tempo (quilometragem) de uso. As amostras foram caracterizadas através de suas propriedades físico-químicas, térmicas e espectroscópicas.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEORICA

2.1 Conhecendo a Matéria-prima: O Óleo Lubrificante

Óleo lubrificante é um produto elaborado para cumprir a função principal de reduzir o atrito e o desgaste entre partes móveis de um objeto (GMP, 2007).

Segundo MAGALHÃES et al (2006), o óleo lubrificante representa cerca de 2% dos derivados do petróleo e é um dos poucos que não são totalmente consumidos durante o seu uso. O uso automotivo representa 75% do consumo nacional. Principalmente em motores a diesel. Também são usados na indústria, em sistemas hidráulicos, motores estacionários, turbinas e ferramentas de corte. É composto de óleos básicos (hidrocarbonetos saturados e aromáticos), que são produzidos a partir de petróleos especiais e aditivados de forma a conferir as propriedades necessárias para seu uso como lubrificante.

O principal componente de um lubrificante é o óleo lubrificante básico, que são de dois tipos: minerais e sintéticos. Os minerais são produzidos diretamente a partir do refino do petróleo e os sintéticos são produzidos através de reações químicas, a partir de produtos geralmente extraídos do petróleo onde os mesmos possuem vantagens sobre os minerais por possuir uma maior estabilidade térmica e a oxidação, possuindo melhores propriedades a baixas temperaturas e menor volatilidade. Por todas essas propriedades que os óleos sintéticos possuem, são mais caros que os minerais e são mais difíceis de serem reciclados. (GMP, 2007; AZEVEDO et al, 2005).

2.2 Classificação do Óleo Lubrificante

Os óleos Podem ser classificados segundo SAE(Sociedade de Engenheiros Automotivos dos Estados Unidos) e a API (Instituto Americano de Petróleo).

A SAE classifica os óleos lubrificantes são classificados pela sua viscosidade e por meio de atribuições de um numero que, quanto maior, indicará um lubrificante mais viscoso. Nesse sistema, os lubrificantes são divididos em três categorias: alta temperatura (verão), baixas temperaturas (inverno) e multiviscosos (ano todo); Por esse sistema, os lubrificantes são classificados através dos indicadores de 0W a 25W (Winter: Significa dizer que o óleo é multiviscoso, tendo sua viscosidade adequada a variação de temperatura), para viscosidade em baixas temperaturas e indicadores de 20 a 60 para viscosidade em altas temperaturas e com códigos duplos compatíveis com os anteriores (GMP, 2007).

O Instituto Americano do Petróleo diferencia os óleos pela aplicação e desempenho através de duas letras, onde a primeira pode ser “C” (*Compression Ignition ou Commercial*) ou “S” (*Spark Ignition ou Service*), identifica respectivamente aplicação em motores de ciclo diesel ou ciclo otto (gasolina, álcool). A segunda letra segue a seqüência alfabética e indica o nível de desempenho do lubrificante: quanto mais próximo de “Z” for, maior desempenho terá o óleo.

2.3 Aditivos de Óleos Lubrificantes

Os aditivos são substâncias empregadas para melhorar ou conferir determinadas características aos óleos lubrificantes básicos pra que estes desempenhem de forma melhor uma finalidade especifica. (GMP, 2007).

Segundo CARDOSO (2006), a introdução dos aditivos aos lubrificantes tem como finalidade agregar a estes importante características, como: dispersância ou dispersividade, inibidora de detergência, antidesgaste, antioxidante, anticorrosiva, antiespumante, modificar a viscosidade, emulsionar, baixar o ponto de fluidez, adesividade e etc. Para formular esses aditivos, várias substâncias químicas são adicionadas ao óleo básico para que o lubrificante apresente um bom desempenho.

De acordo com HAMAD (2005), os aditivos, dependendo da necessidade, podem ser aplicados individualmente ou em conjunto com o óleo básico. Segundo SANTOS et al (2007), para formular esses aditivos, várias substâncias químicas são adicionadas ao lubrificante.

2.4 Reciclagem de Óleos Lubrificantes

Os óleos lubrificantes usados podem ser reciclados. Quando filtrados para reuso pelo seu proprietário e não podem ser destinados a qualquer forma de comercialização. Podem ainda ser refinados. No processo do re-refino são removidos os contaminantes, os produtos de degradação e os aditivos do óleo usado. Isso lhe confere as mesmas características do óleo lubrificante básico, gerando matérias-primas para novas formulações (MAGALHÃES et al, 2006).

Segundo pesquisas recentes, a frota de automóvel mundial é responsável por 67% do total da emissão de chumbo na atmosfera. Em termos de resíduos sólidos estima-se que cada automóvel durante a sua vida útil contribua para a produção de aproximadamente 200 kg de resíduos provenientes somente de manutenção. Tendo em conta o fato de que durante a sua utilização o lubrificante não é consumido, mas sim os seus aditivos é que perde a eficiência, a reciclagem por ser a alternativa mais viável não apenas do ponto de vista tecnológico bem como econômico e ecológico. (BRESSANI et al, 2006).

A re-refinação é a alternativa correta para o processamento de resíduos de óleos que não se consomem nos processos em que participam. Essa atividade demonstra ter viabilidade econômica, como objetivo de:

- 1) Reduzir a contaminação ambiental;
- 2) Aumentar a vida útil das reservas naturais de petróleo com a seguinte economia de matérias-primas escassas;
- 3) Reduzir o consumo de energia;
- 4) Trazer economia de divisas com a diminuição de importações;
- 5) Gerar impostos e empregos com materiais aparentemente inservíveis;
- 6) Contribuir com a diminuição do gasto público para capacitação e eliminação de materiais contaminantes, recursos que podem ser destinados a outros fins.

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais

Realizou-se um estudo reológico e termoanalítico de óleos lubrificantes sintéticos, degradados em motor automotivos a gasolina, ou seja, de óleos pós-consumo. As propriedades dos mesmos foram analisadas em função da quilometragem de uso.

Para a recuperação foram usados dois solventes orgânicos em função de suas polaridades: 2-propanol e o hexano. Os óleos lubrificantes eram de base sintética e de classificação SAE 20W-50W adquirido no comércio local. 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 usado foi tratado em um evaporador rotativo a 60°C sob vácuo (600 mmHg) para eliminar a água e os hidrocarbonetos leves. Algumas das propriedades químicas e físico-químicas dos óleos usados e dos óleos recuperados foram determinadas. A Tabela abaixo descreve algumas características desses óleos.

Tabela 1. Características dos óleos lubrificantes analisados.

LUBRIFICANTES	CARACTERÍSTICAS
M_1	Óleo sem uso
M_5	Óleo usado após 5000 km.
M_{10}	Óleo usado após 10000 km
$M_{prop511}$	Óleo usado após 5000 km recuperado com solvente 2-propanol, na proporção 1/1
$M_{prop5151}$	Óleo usado após 5000 km recuperado com solvente 2- propanol, na proporção 15/1
$M_{prop1011}$	Óleo usado após 10000 km recuperado com

M_{prop10151}

solvente 2-propanol, na proporção 1/1

Óleo usado após 10000 km recuperado com
solvente 2-propanol, na proporção 15/1

3.2 Procedimento de Extração (Recuperação)

Misturou-se aproximadamente 10g do óleo lubrificante usado e do solvente em proporções em massa de 1/1 a 15/1 solvente/óleo foram agitadas para a obtenção de misturas adequadas. Em seguida, as misturas foram submetidas ao processo de centrifugação em uma centrífuga da marca MLW. Depois de centrifugadas a 400 rpm por 15 minutos, o sedimento (aditivos, impurezas, partículas carbonáceas) foi separado da mistura do solvente e do óleo. O solvente foi separado da mistura solvente/óleo pelo processo de destilação por um evaporador rotativo.

O rendimento da extração foi calculado em massa do óleo lubrificante, expresso em gramas. Os sedimentos foram guardados para outros experimentos.

3.3 Composição Química

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para investigar os compostos formados no processo de degradação térmica dos óleos lubrificantes automotivos, a partir de suas bandas características.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro da marca BOMEM modelo MB-102, usando pastilhas de brometo de potássio, na faixa de 4000-400 cm^{-1} .

3.4 Caracterização Físico-Química

As propriedades físico-químicas determinadas neste trabalho foram: densidade, grau API, cor e viscosidade.

Densidade absoluta ou massa específica é uma característica própria de cada material, por isso é classificada como sendo uma propriedade específica. A densidade absoluta é definida como sendo a razão entre a massa de uma amostra e o volume ocupado por esta massa. Em geral, a densidade dos sólidos é maior que a dos líquidos e esta, por sua vez, é maior que a dos gases. Portanto para medirmos a densidade de um objeto qualquer, precisamos conhecer a sua massa e volume, pois a densidade é a massa dividida pelo volume.

A densidade foi medida colocando-se a amostra em uma proveta de 25 ml até atingir a marca de 10 ml, assim obtendo-se o seu volume, em seguida pesou-se a proveta em que estava a amostra, assim obtendo-se a sua massa. Para a determinação da densidade das amostras usou-se a norma ASTM D1510 e utilizou-se a seguinte Equação:

$$d = \frac{\text{massa}_{\text{amostra}}}{\text{Volume}_{\text{amostra}}} \quad (1)$$

Freqüentemente menciona-se em especificações ou em análises dos óleos lubrificantes, uma grandeza designada como grau API. Trata-se de uma medida de densidade. O valor da densidade como fator de especificação do lubrificante é muito reduzido, podendo eventualmente determinar o tipo de cru do qual o óleo é proveniente através deste valor.

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

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d} - 131,5 \quad (2)$$

Os óleos lubrificantes variam em cor, desde transparentes (incolores) até pretos (opacos). Para os óleos lubrificantes comuns, carece de importância

prática a determinação da cor, exceto quando o fabricante deseja controlar a uniformidade do produto.

A cor das amostras dos óleos sem uso, usados e recuperados foi determinada através da norma ASTM D-1500, usando um calorímetro marca Koehler, modelo K 13250 Lico 100, tendo como referência a água.

3.5 Caracterização Reológica

As características reológicas são propriedades importantes a serem consideradas na fabricação, estocagem e aplicações de muitos produtos derivados do petróleo, dentre os quais, os óleos lubrificantes automotivos (AZEVEDO et al., 2005). O parâmetro fundamental a ser investigado no estudo reológico é a viscosidade.

As amostras de óleos degradados e não degradados também foram avaliadas através de medidas de viscosidade utilizando-se um viscosímetro da marca BROOKFIELD, modelo LVD VII na temperatura ambiente e pressão atmosférica em diferentes taxas de cisalhamento.

3.6 Caracterização Térmica

A Termogravimetria foi utilizada para estudar o perfil da decomposição térmica, e a estabilidade térmica do processo de degradação térmica dos óleos lubrificantes usados em relação aos óleos lubrificantes recuperados, sob condições não isotérmicas.

As curvas TG/DTG foram obtidas em um analisador térmico simultâneo, marca TA Instruments, modelo SDT -2960, utilizando atmosfera inerte (nitrogênio), com fluxo de 110 mL.min⁻¹, na razão de aquecimento de 10°Cmin⁻¹, massa de 10,0 ± 0,5 mg, intervalo de temperatura de 25 a 800°C, utilizando-se cadinhos de alumina.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Rendimento da extração (recuperação)

Através dos experimentos de extração usando diferentes solventes (2-propanol e hexano), pode-se observar uma diferença no valor do rendimento entre as amostras recuperadas com os solventes 2-propanol e hexano, essa diferença se dá, pois o hexano apresenta cadeia maior em relação ao 2-propanol que possui um grupamento álcool na sua molécula, dificultando sua diluição. Estes dados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Rendimento das amostras de óleos lubrificantes.

Amostras	Rendimento (%)	
	2-propanol	Hexano
M _{prop511}	69,75	91,83
M _{prop5151}	59,20	98,09
M _{prop1011}	83,37	91,13
M _{prop10151}	38,83	98,76

Quando os solventes são adicionados aos óleos lubrificantes usados (M₅ e M₁₀) eles dissolvem o óleo e floculam contaminadores tais como: metais, cinzas

e outros. O solvente hexano proporcionou resultados melhores ao purificar o óleo usado do que o 2-propanol. A proporção solvente/óleo que obteve melhores resultados foi a 1/1 para o 2-propanol e 15/1 para o hexano. A diferença no valor do rendimento das amostras recuperadas após 10.000km proporção 15/1 com o 2-propanol em relação ao hexano se dá por perdas de material durante a realização do experimento.

4.2 Composição Química

Durante o processo de degradação térmica, os constituintes dos óleos lubrificantes reagem com o oxigênio presente na corrente de ar, produzindo inúmeros compostos que são responsáveis pela deterioração destes produtos, provocando mau desempenho no seu uso. A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para investigar os compostos formados no processo de degradação térmica dos óleos lubrificantes automotivos, a partir de suas bandas características.

O primeiro óleo utilizado neste trabalho foi o neopentil glicol (M_1) de marca bastante conhecida, antes da utilização em motores, da qual apresenta a seguinte estrutura: $\text{OHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$, com massa molecular em torno de 104 g/mol. A Figura 1 ilustra os espectros do óleo sintético.

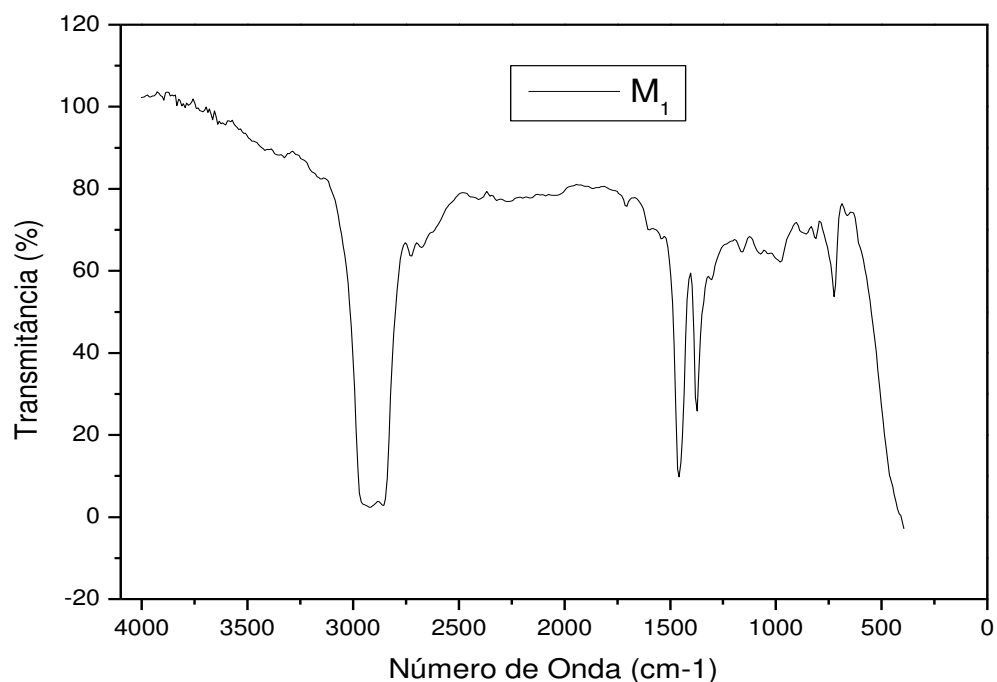


Figura 1. Espectro IV do óleo lubrificante sem uso.

De acordo com a Figura 1 foram observadas as bandas de absorção para os grupos funcionais, que estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3. Principais bandas de absorção na região do IV do óleo sem uso.

Absorção	Intensidade	Atribuições
2941	-----	Deformação axial de CH
2858	-----	Deformação simétrica C – H de metileno
1461	Forte	Deformação angular simétrica de CH ₃
1372	Média	Deformação angular assimétrica de CH ₃
1299	Média	Deformação angular de OH
1074	Fraca	Deformação axial de CO

O segundo óleo utilizado neste trabalho foi o usado em motres a gasolina após 5.000 km. A caracterização desse óleo foi feita pela espectroscopia de Infravermelho representado na Figura 2, da qual apresenta as bandas de absorção descritas na Tabela 4.

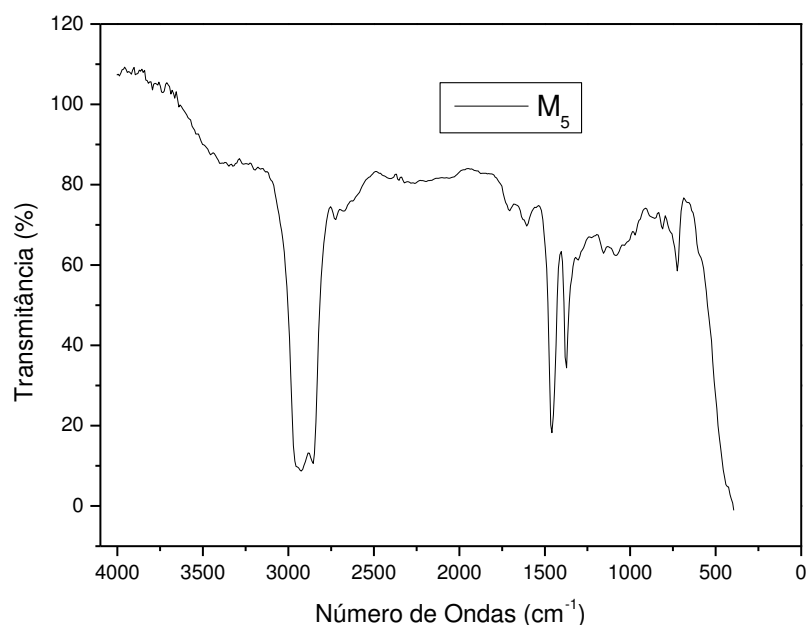


Figura 2. Espectro IV óleo lubrificante M₅.

Tabela 4. Principais bandas de absorção na região do IV do óleo M₅.

Absorção	Intensidade	Atribuições
2932	Forte	Deformação axial de CH
2851	Forte	Deformação simétrica de CH ₃
1461	Forte	Deformação angular simétrica de CH ₃
1380	Média	Deformação angular assimétrica de CH ₃
1299	Fraca	Deformação angular de OH
1081	Fraca	Deformação axila de CO

De acordo com a Figura 2 podemos observar que após a utilização do óleo no motor com uma quilometragem de 5.000 km, aparece um aumento nas bandas de OH e CO.

O terceiro óleo utilizado neste trabalho foi o usado em motores a gasolina após 10000 km, cujo espectro na região do infravermelho está representado na Figura 3.

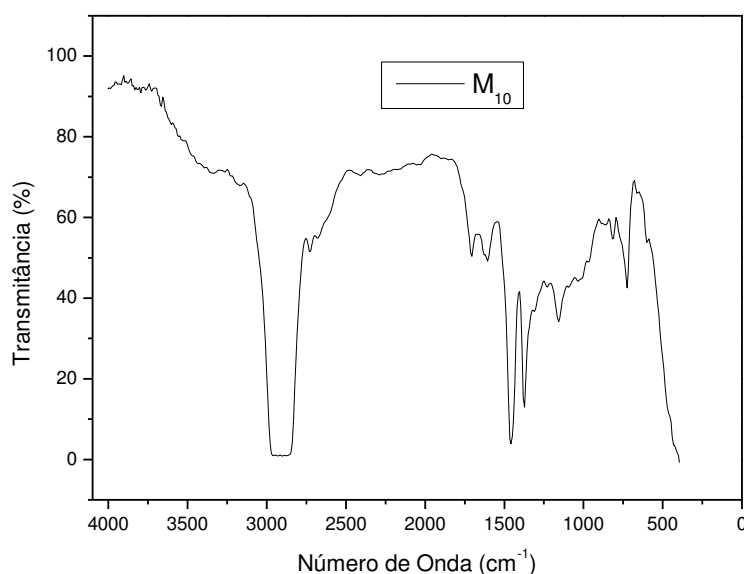


Figura 3. Espectro IV óleo lubrificante M₁₀

A Figura 3 mostra um grande aumento nas bandas de OH e CO, caracterizados por bandas de *overtone*. Os dados referentes a estas bandas de absorção estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5. Principais bandas de absorção na região do IV do óleo M₁₀.

Absorção	Intensidade	Atribuições
2907	Forte	Bandas de Over Tone
2714	Forte	Grande quantidade de CO e OH
1454	Forte	Deformação angular simétrica de CH ₃
1370	Média	Deformação angular assimétrica de

716

Fraca

CH₃

Deformação angular assimétrica de
CH₂

A partir dos resultados obtidos pode-se perceber que os óleos usados após 5000 km e 10000 km podem ser reutilizados em motores, mas para isto se faz necessário passar por um processo de recuperação.

Pode-se verificar através dos espectros na região do infravermelho que as bandas de OH aparecem desde o óleo sem uso e vai aumentando de intensidade a medida que o óleo vai sendo degradado.

As Figuras 4, 5, 6 e 7 ilustram os espectros na região do infravermelho do óleo sintético (neopentil glicol) recuperados com o solvente polar 2-propanol nas proporções solvente/óleo de 1/1 e 15/1.

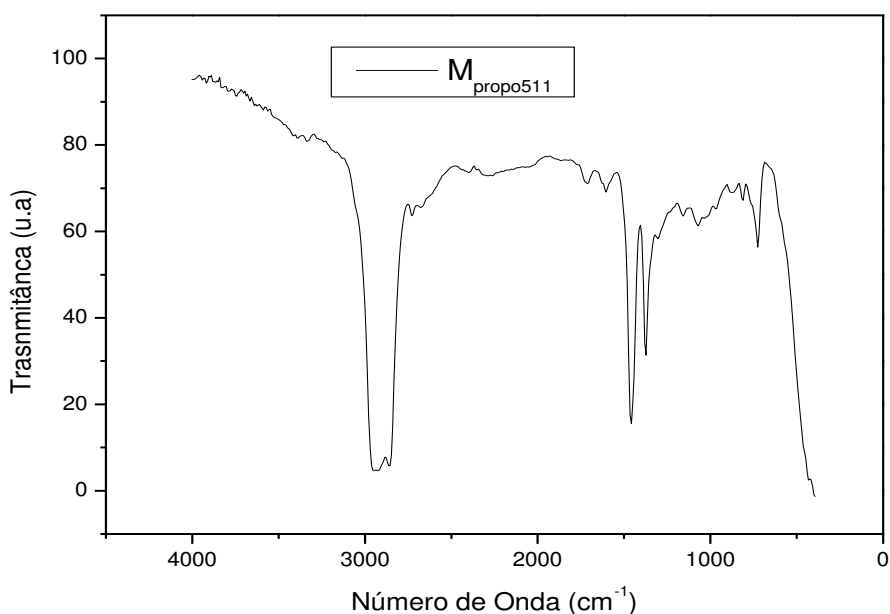


Figura 4. Espectro IV óleo lubrificante M_{propo511}

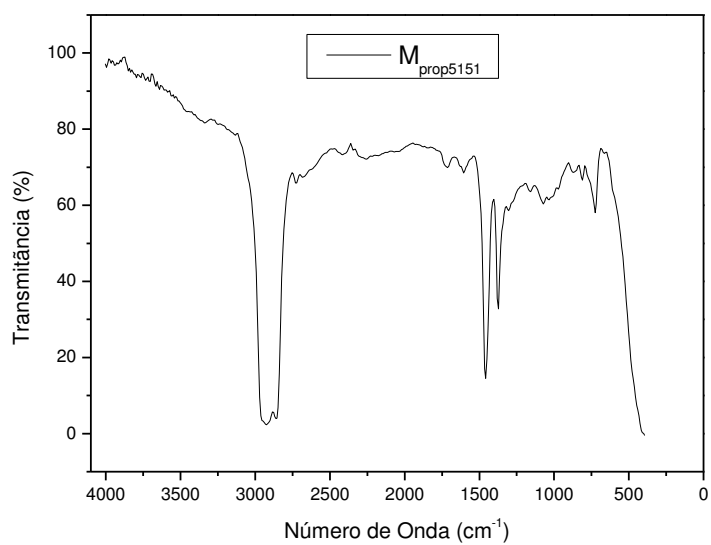


Figura 5. Espectro IV óleo lubrificante $M_{prop5151}$

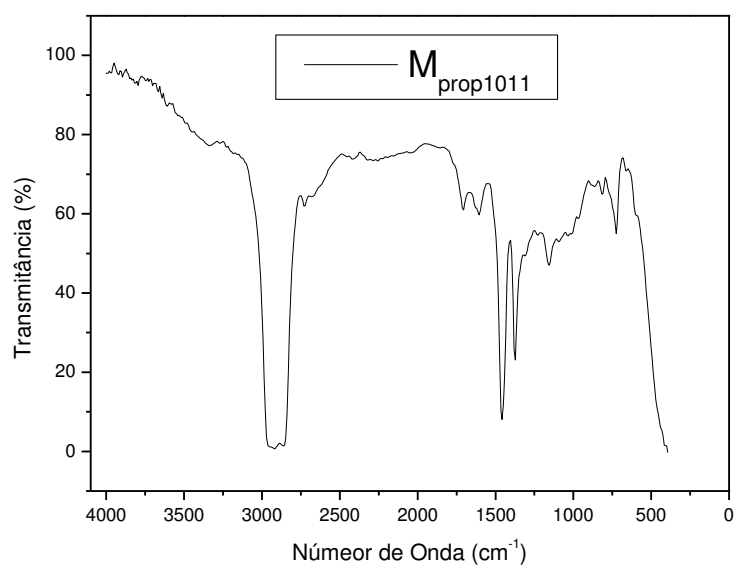


Figura 6. Espectro IV óleo lubrificante $M_{prop1011}$

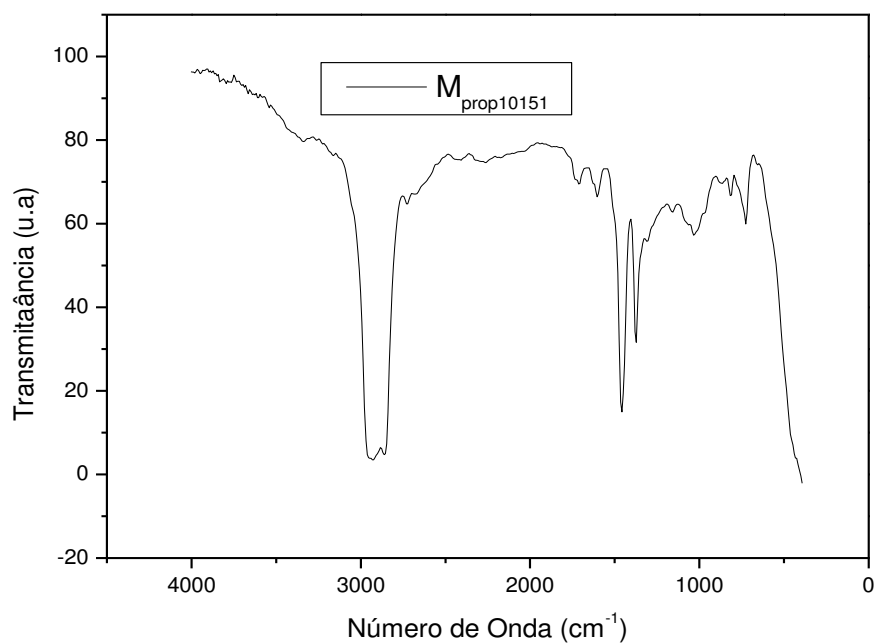


Figura 7. Espectro IV óleo lubrificante $M_{prop10151}$

Os óleos recuperados apresentam bandas características semelhantes entre si, obtendo-se uma média entre os resultados (Tabela 6).

Tabela 6. Bandas de absorção na região do IV dos óleos recuperados.

Absorção	Intensidade	Atribuições
2930	Forte	Deformação axial de CH
2852	Forte	Deformação simétrica CH de metileno
1457	Forte	Deformação angular de CH_3
1375	Média	Deformação angular assimétrica de CH_3
1063	Fraca	Deformação axial de CO
721	Fraca	Deformação angular assimétrica de CH_2

Os resultados nos mostram que após a recuperação houve uma diminuição das bandas de *overtone*, o que caracteriza uma diminuição de OH e CO.

4.3 Caracterização Físico-Química

4.3.1 Densidade

Os óleos lubrificantes por serem mais leves que a água, possuem densidades inferiores a 1,0. Os resultados obtidos nestes experimentos estão descritos na Tabela 7.

Pode-se observar na Tabela 7 uma diferença nos valores das densidades das amostras, ou seja, o óleo recuperado com o 2-propanol apresentou uma maior densidade devida sua massa ser mais elevada. O óleo recuperado com o hexano apresentou uma menor densidade, devido sua menor massa. Os óleos sem uso, e os óleos usados apresentaram densidade semelhante aos óleos recuperados com os solventes 2-propanol e hexano.

Tabela 7. Densidade das amostras dos óleos lubrificantes

Amostras	Características	Densidade (g/cm³)
Óleo sem uso	—	0,87
Óleo usado por 5.000 km	—	0,94
Óleo usado por 10.000 km	—	0,85
Óleo recuperado com 2-propanol	Proporção 1/1 (5000 km)	0,94

	Proporção 15/1 (5000 km)	0,86
	Proporção 1/1 (10000 km)	0,88
	Proporção 15/1 (10000 km)	0,91
Óleo recuperado com hexano	Proporção 1/1 (5000 km)	0,90
	Proporção 15/1 (5000 km)	0,84
	Proporção 1/1 (10000 km)	0,84
	Proporção 15/1 (10000 km)	0,87

4.3.2 Grau API

Óleos lubrificantes parafínicos possuem densidade em torno de 0,87 (API em torno de 30). Os valores do grau API determinados a partir da densidade usando a Equação (2), estão descritos na Tabela 8.

As mudanças atingidas pelo grau API indicam a presença de compostos oxidados formados na degradação dos óleos lubrificantes, além da diminuição da quantidade de parafinas, podendo ser um indício de polimerização, sendo o óleo usado após 10000 km o mais atingido.

Tabela 8. Grau API das amostras dos óleos lubrificantes

Amostras	Características	Grau API
Óleo sem uso	—	31,1
Óleo usado por 5.000 km	—	19,9
Óleo usado por 10.000 km	—	34,9
Óleo recuperado com 2-propanol	Proporção 1/1 (5000 km)	19,0

Proporção 15/1 (5000 km)	33,0
Proporção 1/1 (10000 km)	29,2
Proporção 15/1 (10000 km)	23,9

4.3.3 Cor

Para óleos do mesmo tipo, quase sempre o mais claros possui menor viscosidade. A Tabela 9 mostra a variação da cor para uma das amostras dos óleos lubrificantes analisados.

Não foi possível observar a cor dos óleos usados e recuperados por serem bastante escuros, devido a oxidação, assim ficando difícil a leitura de sua cor. O óleo sem uso apresenta cor clara, pode ser devido à contaminação por óleos mais claros e/ ou presença de água.

Tabela 9. Cor das amostras dos óleos lubrificantes

Amostras	Características	Cor
Óleo sem uso	—	3,9
Óleo usado por 5.000 km	—	—
Óleo usado por 10.000 km	—	—
Óleo recuperado com 2-propanol	Proporção 1/1 (5000 km)	—
	Proporção 15/1 (5000 km)	—

Proporção 1/1 (10000 km) —

Proporção 15/1 (10000 km) —

4.3.4 Viscosidade

A Tabela 10 apresenta os valores da viscosidade para as amostras analisadas.

Tabela 10. Viscosidade das amostras dos óleos lubrificantes

Amostras	Características	Viscosidade (cP)
Óleo sem uso	—	115,2
Óleo usado por 5.000 km	—	105,5
Óleo usado por 10.000 km	—	105,7
Óleo recuperado com 2-propanol	Proporção 1/1 (5000 km)	83,8
	Proporção 15/1 (5000 km)	51,7
	Proporção 1/1 (10000 km)	84,6
	Proporção 15/1 (10000 km)	53,2

Pode-se observar uma diferença no valor da viscosidade das amostras, ou seja, o óleo sem uso apresenta viscosidade maior, essa diferença se dá, pois o óleo novo apresenta suas composições originais, ou seja, não contém impurezas. Os óleos usados após 5000 km e 10000 km apresentam valores bem semelhantes, mas, o óleo após 10000 km apresenta uma pequena diferença, pois o seu tempo de degradação é maior e os óleos recuperados também apresentam valores parecidos, mas com pequena diferença, pois como o óleo com 10000 km tem um maior tempo de degradação, sua viscosidade será menor. Durante o processo de degradação térmica, os constituintes dos óleos lubrificantes reagem com o oxigênio presente na

corrente de ar, produzindo inúmeros compostos que são responsáveis pela deterioração destes produtos, provocando mau desempenho no seu uso.

4.4 Estudo Reológico

A Figura 8 ilustra a variação da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento utilizada para óleo M₁.

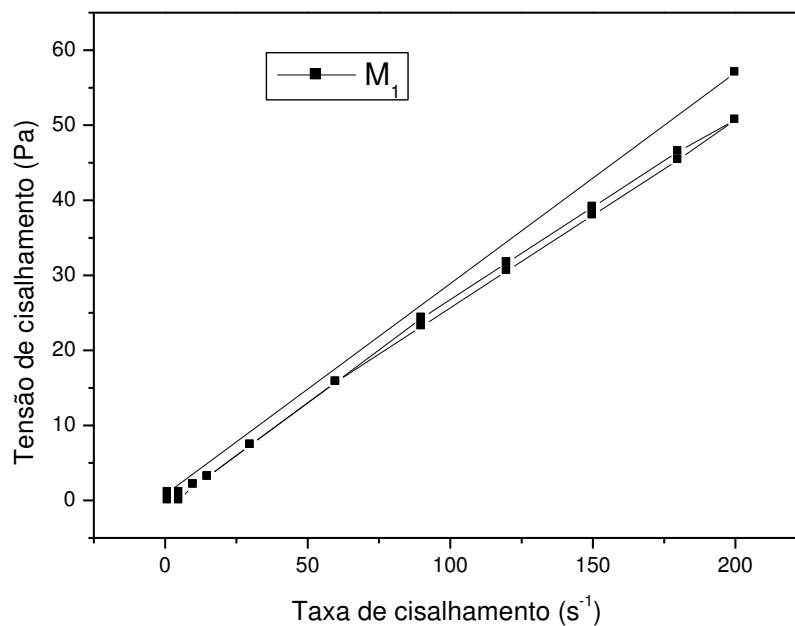


Figura 8. Comportamento reológico do óleo lubrificante M₁.

Pode-se observar um comportamento newtoniano, ou seja, a relação linear entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento.

As Figuras 9 e 10 apresentam a viscosidade aparente dos óleos usados após 5.000 km e 10000 km em função da taxa de cisalhamento utilizada. O que se observa é que os óleos apresentaram uma maior viscosidade, apresentando uma quantidade maior de tixotropia. A tixotropia ocorre quando há diminuição da viscosidade com o tempo de deformação. Este fenômeno é em geral

reversível, retomando o fluido a viscosidade inicial algum tempo após cessar o cisalhamento (SANTOS et al, 2004). Esse comportamento indica a formação de uma rede tridimensional entre as moléculas quebradas durante o cisalhamento.

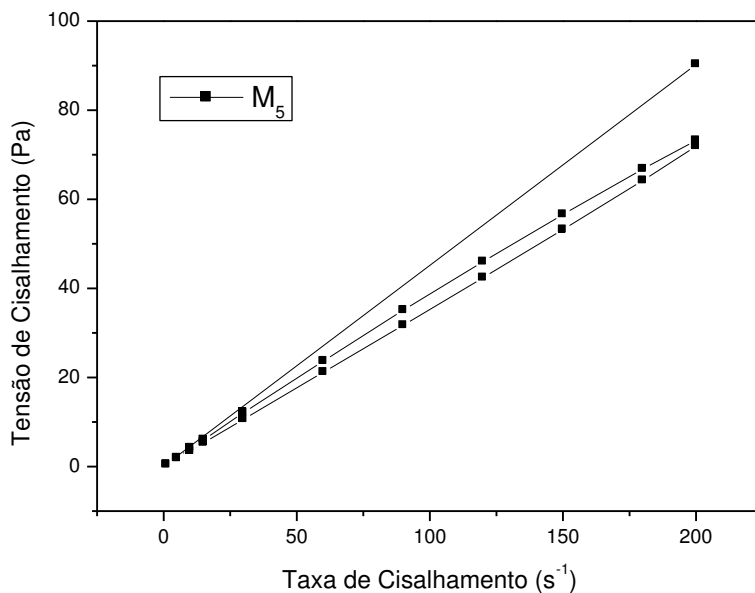


Figura 9. Comportamento reológico do óleo lubrificante M₅.

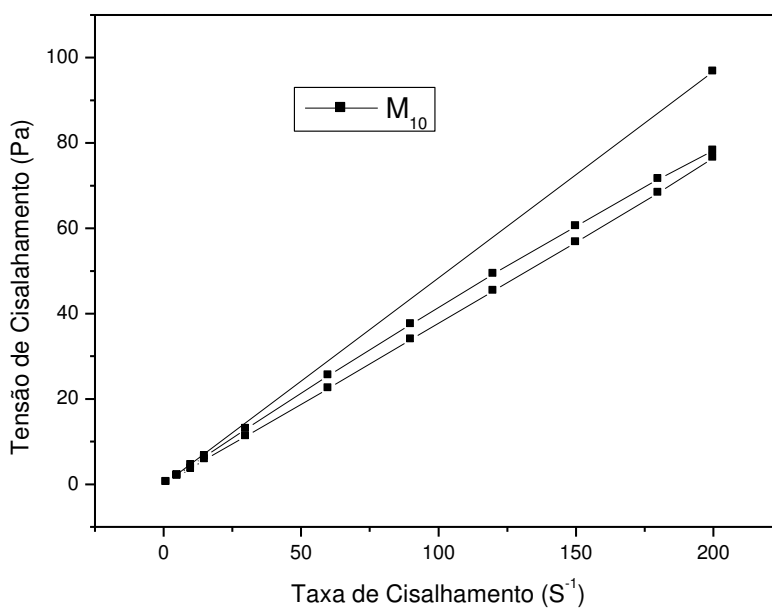


Figura 10. Comportamento reológico do óleo lubrificante M₁₀.

As Figura 11 e 12 apresentam o comportamento reológico do óleo lubrificante de 5000 km recuperado com o solvente 2-propanol, nas proporções 1/1 e 15/1. Os óleos usados após 5.000 km recuperados com o solvente polar 2-propanol apresentaram uma baixa viscosidade, apresentando um pouco de tixotropia, ou seja, diminuição da viscosidade com o tempo de degradação.

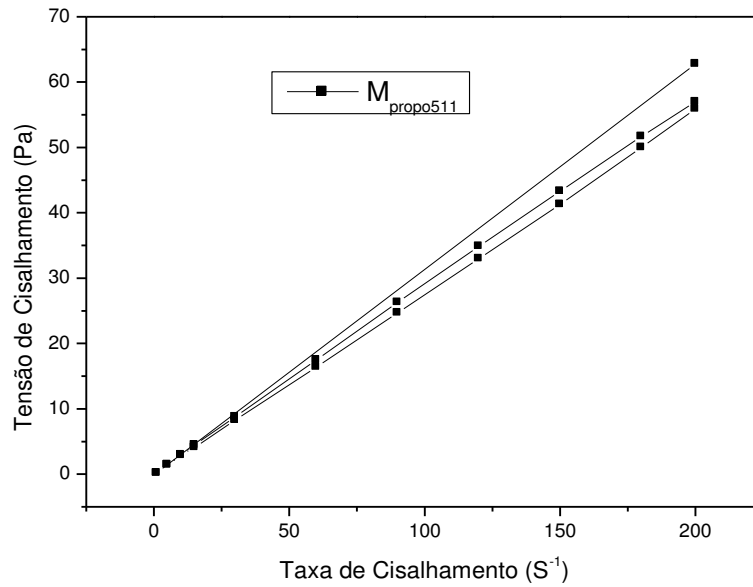


Figura 11. Comportamento reológico do óleo lubrificante $M_{propo511}$.

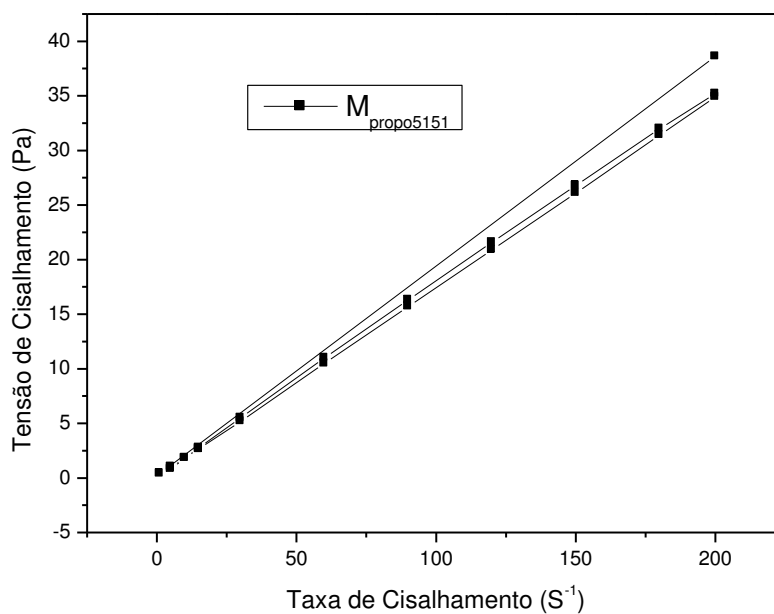


Figura 12. Comportamento reológico do óleo lubrificante $M_{prop5151}$.

As Figura 13 e 14 apresentam o comportamento reológico do óleo lubrificante de 10.000 km recuperado com o solvente 2-propanol, nas proporções 1/1 e 15/1. os óleos usados após 5.000 km recuperados com o solvente polar 2-propanol apresentaram uma baixa viscosidade, apresentando um pouco de tixotropia.

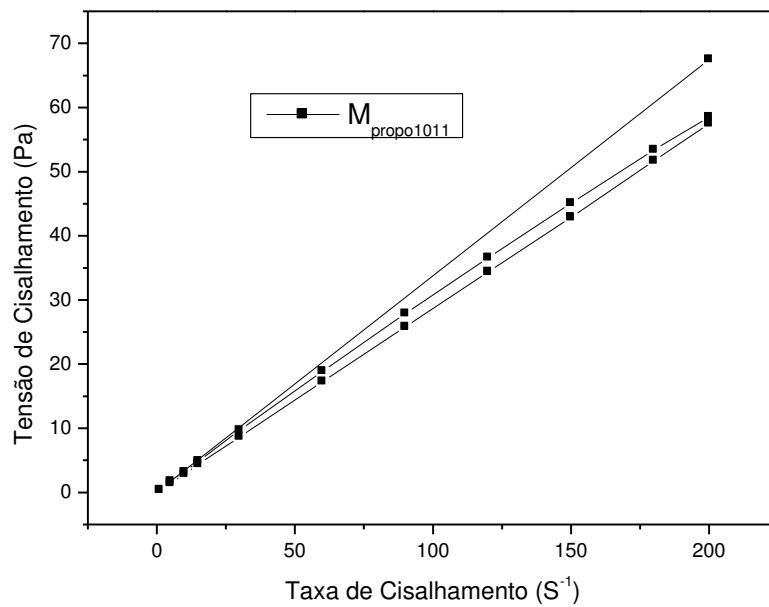


Figura 13. Comportamento reológico do óleo lubrificante $M_{prop1011}$.

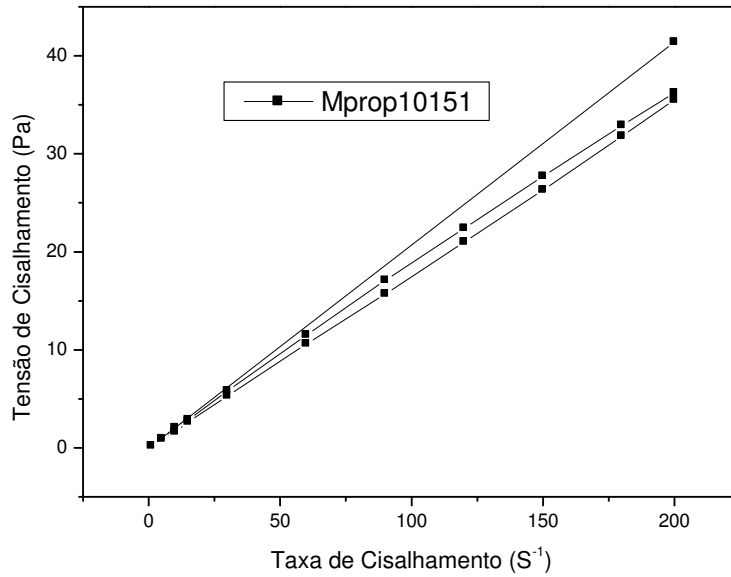


Figura 14. Comportamento reológico do óleo lubrificante M_{prop10151}.

4.5 Caracterização Térmica

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

As curvas TG/DTG ilustradas nas Figuras 15 mostram o comportamento do óleo lubrificante M₁.

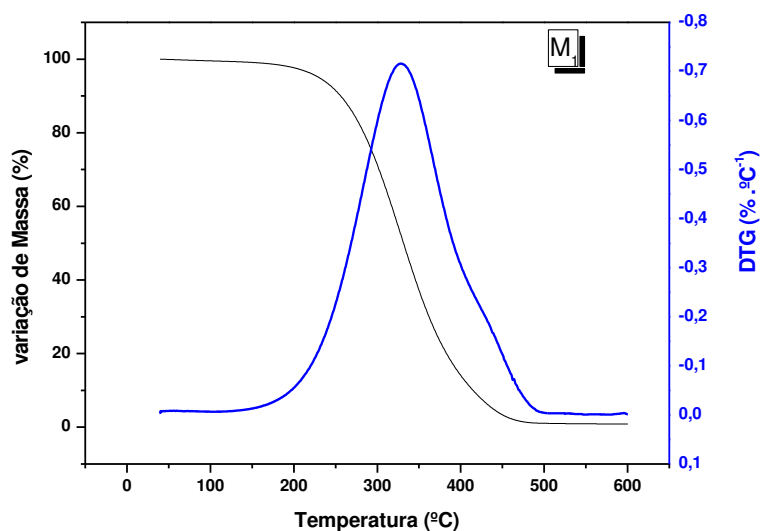


Figura 15. Curvas TG/DTG dos lubrificantes M_1 sob atmosfera de nitrogênio

O que pode se observar é que o processo de decomposição térmica do óleo sem uso ocorre em uma única etapa, correspondente a decomposição dos hidrocarbonetos constituintes do óleo.

As curvas TG/DTG ilustradas nas Figuras 16 e 17 mostram o comportamento do óleo lubrificante M_5 e M_{10} .

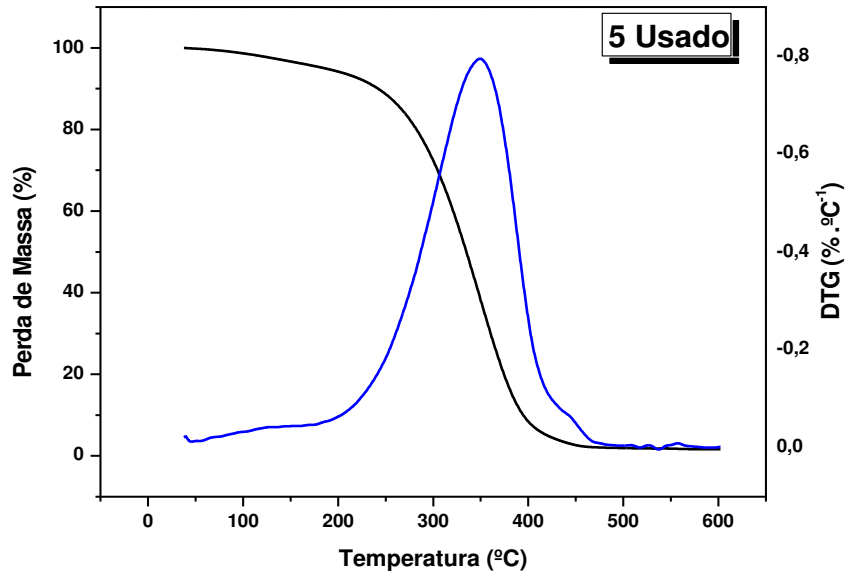


Figura 16. Curvas TG/DTG dos lubrificantes M₅ sob atmosfera de nitrogênio

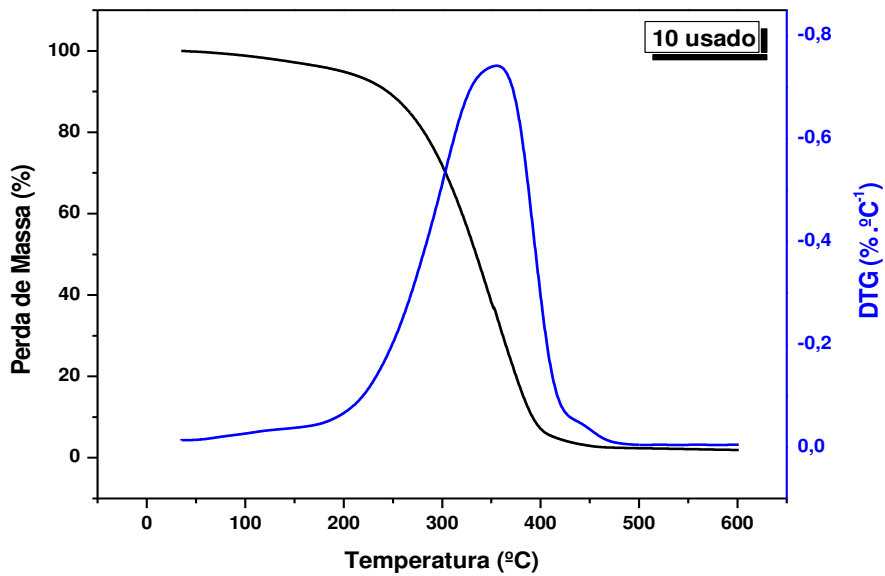


Figura 17. Curvas TG/DTG dos lubrificantes M₁₀ sob atmosfera de nitrogênio

As curvas TG/DTG ilustradas nas Figuras 18 e 19 mostram o comportamento do óleo lubrificante M_{prop511} e M_{prop5151}.

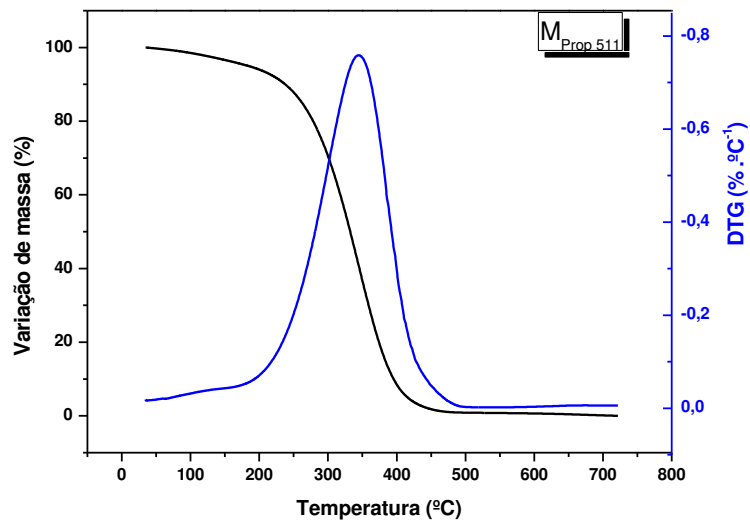


Figura 18. Curvas TG/DTG dos lubrificantes $M_{prop511}$ sob atmosfera de nitrogênio

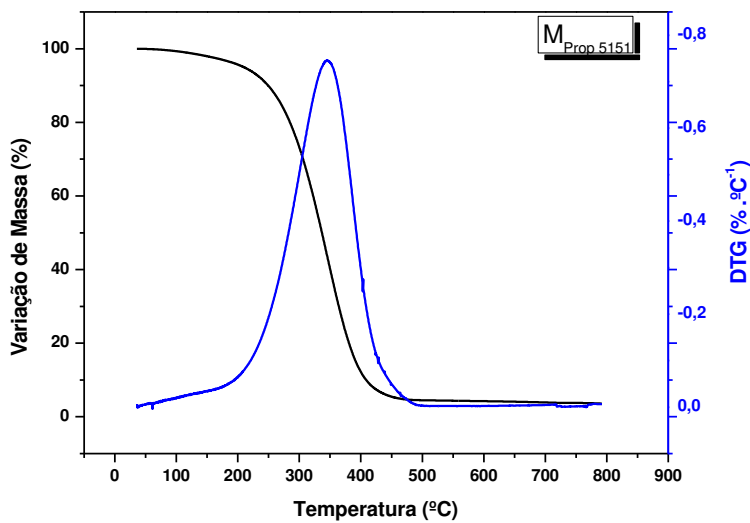


Figura 19. Curvas TG/DTG dos lubrificantes $M_{prop5151}$ sob atmosfera de nitrogênio

As curvas TG/DTG ilustradas nas Figuras 20 e 21 mostram o comportamento do óleo lubrificante $M_{prop1011}$ e $M_{prop10151}$.

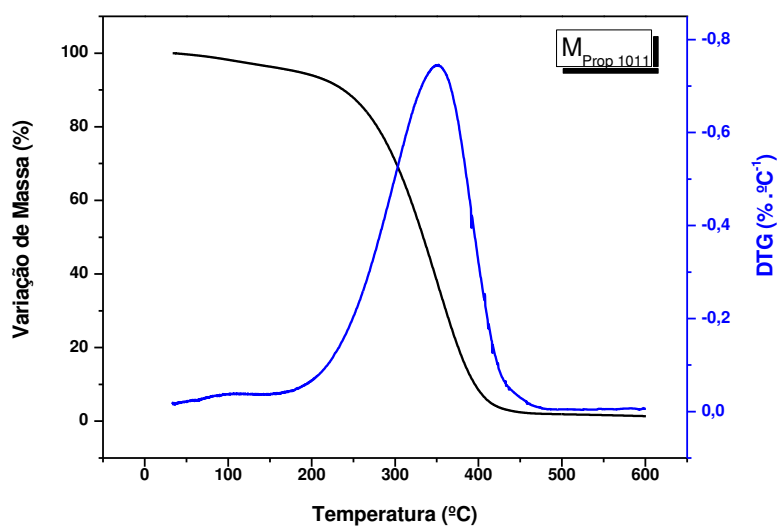


Figura 20. Curvas TG/DTG dos lubrificantes $M_{prop1011}$ sob atmosfera de nitrogênio

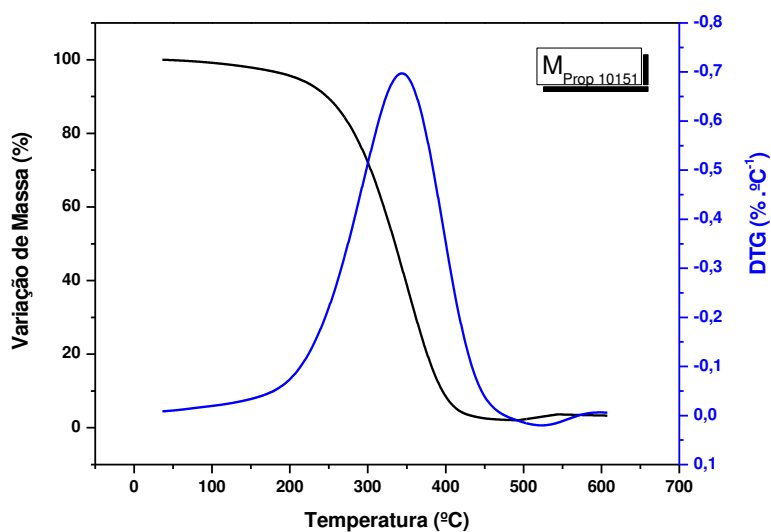


Figura 21. Curvas TG/DTG dos lubrificantes $M_{prop10151}$ sob atmosfera de nitrogênio

As amostras de óleo lubrificante submetidas a uso e recuperadas com o solvente 2-propanol por 5000 e 10000 km, apresentaram uma decomposição

em temperatura mais baixa correspondente a decomposição das impurezas de baixa volatilidade contidas nestes óleos (SILVEIRA et al, 2006). A Tabela 11 mostra os dados termogravimétricos do óleo sem uso, do óleo usado e do óleo recuperado em atmosfera de nitrogênio a razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Tabela 11. Dados termogravimétricos dos óleos analisados

Amostras	T_{inicial} (°C)	T_{pico} (°C)	T_{final} (°C)	Perda de massa (%)
M ₁	126,18	499,65	328,92	98,28
M ₅	47,60	532,32	347,62	98,01
M ₁₀	45,83	490,83	352,01	97,44
M _{prop511}	57,43	496,36	346,25	98,66
M _{prop5151}	42,29	505,45	346,88	95,52
M _{prop1011}	44,95	503,19	339,66	97,49
M _{prop10151}	35,24	493,47	351,39	98,05

Com base nesta Tabela, verifica-se que os óleos sem uso sob condições inertes é o mais estável, pois, apresenta maior temperatura de início de degradação térmica.

Os óleos recuperados utilizando o solvente 2-propanol na proporção 1/1, apresenta uma maior estabilidade térmica do que os óleos recuperados com o solvente 2-propanol na proporção 1/1.

5. CONCLUSÕES

- O solvente hexano proporcionou resultados melhores ao purificar o óleo usado do que o 2-propanol.
- A proporção solvente/óleo que obteve melhores resultados foi a 1/1 para o 2-propanol e 15/1 para o hexano.
- O maior rendimento em termos de óleo recuperado foi 83,37% para o 2-propanol e 98,76% para o hexano.
- A partir dos resultados obtidos pode-se perceber que os óleos usados após 5000 km e 10000 km podem ser reutilizados em motores, mas para isto se faz necessário passar por um processo de recuperação.
- De um modo geral, o processo de recuperação de óleos lubrificantes usados é significativo, pois pode-se restabelecer algumas propriedades do óleo original, tornando o produto apto a entrar na cadeia produtiva novamente.

7. REFERÊNCIAS

AZEVEDO, J.B; CARVALHO, L.H; FONSECA, V. M. Efeito da desintegração em motor automotivo nas propriedades termogravimétricas de óleos lubrificantes minerais e sintéticos. In: **3º CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO E GÁS**. Anais. Salvador 2005, p. 2.

AZEVEDO, J.B; CARVALHO, L.H; FONSECA, V. M. Propriedades reológicas de óleos lubrificantes minerais e sintéticos com degradação em motor automotivo. In: **3º CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO E GÁS**. Anais. Salvador 2005, p. 5.

AZEVEDO, J. Caracterização da degradação de óleos lubrificantes minerais em diferentes quilometragem de uso. In: **17º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIENCIAS DOS MATERIAIS**. Anais. Foz do Iguaçu 2006, p. 12.

BRESSANI, F. A.; SILVA, H. O.; NÓBREGA, J. A. COSTA, L. M.; NOGUEIRA, A. R. A. Digestão de óleo lubrificante encapsulado em forno de microondas com radiação focalizada por adição de amostra ao reagente pré-aquecido. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 1210-1214, 2006.

CARDOSO, E. L. **Determinação de contaminantes em óleos lubrificantes usados e em esgotos contaminados por esses lubrificantes**. São Paulo, v. 29, n 6. 2006.

GMP. GUIA DE MONITORAMENTO PERMANENTE DA RESOLUÇÃO CONAMA. **GMP362**: Gerenciamento de óleos lubrificantes usados ou contaminados, 2007.

MAGALHÃES, J. M; DONOSO, F. F; MELO, P. L. R. **Re-refino brasil: A reciclagem de óleos usados**. 2006.

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.

SANTOS, J. C. O. **Estudo termoanalítico e cinético da degradação térmica de óleos lubrificantes automotivos**. 174f. Tese (Doutorado em Química), Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2004.

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; LIMA, L. N.; SOUZA A. G. Thermal, spectroscopic and rheological study of mineral base lubricating oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 639-643, 2007.

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; SOBRINHO, E. V.; FERNANDES JUNIOR, V. J. Thermoanalytical and rheological characterization of automotive mineral lubricants after thermal degradation. **Fuel**, v. 83, n. 17, p. 2393-2399, 2004.

SILVEIRA, E. L. C.; CALAND, L. B.; MOURA, C. V. R.; MOURA, E. M. Determinação de contaminantes em óleos lubrificantes usados e em esgotos contaminados por esses lubrificantes. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1193-1197, 2006.