



PRPG | Pré-Reitoria de Pós-Graduação
PIBIC/CNPq/UFPG-2009

RECUPERAÇÃO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES USADOS USANDO SOLVENTE POLAR: 1-BUTANOL

Isaac Pereira Diniz¹, Reutemann Alves Almeida², José Carlos Oliveira Santos³

RESUMO

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. 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 através de extração por solvente polar (1-butanol) com base em suas propriedades físico-químicas. Os óleos lubrificantes (SAE 20-50W), aplicados em motores a gasolina passaram por um processo de recuperação com o solvente 1-butanol. 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 análises de IV indicaram os produtos da reação de oxidação. As curvas térmicas indicaram uma redução na temperatura inicial à medida que o óleo era degradado.

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

RECUPERATION OF USED LUBRICATING OILS USING POLAR SOLVENT: 1-BUTANOL

ABSTRACT

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. 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 (1-butanol) 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 1-butanol. 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 thermal curves indicated a reduction in the initial temperature to measure that the oil was degraded.

Keywords: lubricating oil, thermal analysis, environment.

¹ Aluno do Curso de Lic. em Química, Unidade Acadêmica de Educação, UFCG, Cuité, PB, E-mail: isaac.quimica@gmail.com

² Químico Industrial, Mestrando em Engenharia Química, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, UFCG, Campina Grande, PB, E-mail: reutemann@ufcg.edu.br

² Físico-Químico, Prof. Doutor, Unidade Acadêmica de Educação, UFCG, Cuité, PB, E-mail: josecos@ufcg.edu.br

INTRODUÇÃO

Óleos lubrificantes, sintéticos ou não, são derivados de 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 potencialmente carcinogênico), resinas e lacas (SOUZA, 2000). Além dos produtos de degradação do óleo básico, estão presentes no óleo usados os aditivos que foram acrescentados ao básico nos processos de formulação de lubrificantes e que ainda não foram consumidos, metais de desgaste dos motores e das máquinas lubrificadas e contaminantes diversos, tais como água, combustível, poeira e outras impurezas. O óleo lubrificante usado pode ainda conter produtos químicos que, por vezes, são inescrupulosamente adicionados ao óleo e seus contaminantes característicos (SANTOS, 2004).

Desta forma, quando os óleos usados são lançados diretamente no ambiente (em meio hídrico, nas redes de esgotos e solo) ou quando queimados de forma não controlada, provocam graves problemas de poluição do solo, das águas e do ar. Quando lançados no solo, os óleos usados 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.

Quando lançados nas redes de drenagem de águas residuais poluem os meios receptores hídricos e provocam também estragos importantes nas estações de tratamento de águas residuais. O óleo usado contém elevados níveis de hidrocarbonetos (BORIN, 2004) e de metais (HSU, 2004 & EKANEM, 1997), sendo o mais representativos: ferro, chumbo, zinco, cobre, cromo, níquel e cádmio. A queima indiscriminada do óleo lubrificante usado, sem tratamento prévio de desmetalização, gera emissões significativas de óxidos metálicos além de outros gases tóxicos, como dioxina e óxidos de enxofre.

Os óleos lubrificantes estão entre poucos derivados de petróleo que não são totalmente consumidos durante o uso. Fabricantes de aditivos e formuladores desse tipo de óleo vêm trabalhando no desenvolvimento de produtos com maior vida útil, o que tende a reduzir a produção de óleos usados. No entanto, com o aumento da aditivização e da vida útil do óleo, crescem as dificuldades no processo de regeneração do óleo básico após o uso. Por outro lado, se olharmos para os perigos que o óleo usado pode causar ao meio ambiente, uma solução para as dificuldades encontradas seria facilmente justificada. Alguns desses perigos: 1 L de óleo usado pode poluir 1 milhão de L de água; a queima de 5 L de óleo polui a mesma quantidade de ar que uma pessoa respira durante 3 anos; 1 L de óleo pode formar uma película de 500m². Além disso, o re-refino restabelece as condições do óleo lubrificante básico, cuja qualidade é tão boa, ou até melhor que o básico de primeiro refino. Os óleos re-refinados voltariam ao mercado gerando empregos, economizando divisas e evitando o aumento da poluição ambiental (REIS, 2004)

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, 1998). Os aditivos, dependendo da necessidade, podem ser aplicados individualmente ou em conjunto com o óleo básico. Tudo isso fez necessário devido a 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, 1998 & HAMAD, 2005).

A introdução dos aditivos aos lubrificantes tem como finalidade agregar a estes importantes características, como dispersância ou dispersividade, detergência inibidora, antidesgaste, antioxidantes, anticorrosiva, antiespumante, modificar a viscosidade, emulsionar, baixar o ponto de fluidez, adesividade etc. (BORIM, 2004; GONÇALVES, 1988 & HAMAD, 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 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 usados. Para alcançar tais metas, algumas técnicas (SANTOS, 2006) vêm sendo amplamente usadas para caracterizar óleos lubrificantes e também outros derivados de petróleo.

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 a obtenção de lubrificantes. A reutilização do óleo fica condicionada ao grau e ao tipo de contaminação. Os agentes contaminantes mais comuns encontrados nos óleos são; compostos leves (baixo ponto de ebulição), compostos solúveis e compostos insolúveis. Dentro dos compostos leves os mais comuns são; a água, gasolina e diesel. No caso dos compostos solúveis destacam-se todos os compostos oxidados e aditivos previamente incorporados (antioxidantes, detergentes, dispersantes, etc.) enquanto que os compostos insolúveis compreendem os hidrocarbonetos oxidados, partículas e óxidos metálicos (EKANEM, 1997).

Segundo pesquisas recentes a frota automóvel mundial é responsável por 67% do total da emissão de chumbo para a 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. No caso dos lubrificantes, uma alternativa para a utilização depois de usados é a incineração devido ao seu grande poder calorífico, no entanto, por se tratar de um material de origem não renovável (óleo base), a mesma não deve ser utilizada por ser altamente poluente. Tendo em conta o fato de que durante a sua utilização o lubrificante não é consumido, mas sim os seus aditivos é que perdem a eficiência, a reciclagem pode ser alternativa mais viável não apenas do ponto de vista tecnológico bem como econômico e ecológico (BRESSAM, 2006).

Alguns dos processos utilizados na reciclagem são de natureza física. Isto é, utilizam apenas as diferentes propriedades físicas dos componentes para separá-los. Outros há que empregam reações químicas para obter produtos e a purificação dos mesmos. Segundo VOGEL (2005) os processos empregados podem ser assim descritos:

- Sedimentação: Consiste em deixar o óleo base num funil de separação de 2 litros, sem agitação por um período de 48 horas.
- Filtração: consiste em fazer passar o óleo através de certos materiais que retém as partículas sólidas. Os aparelhos filtrantes variam largamente em função do principio de operação, custo e desempenho.
- Centrifugação: a purificação centrífuga é um processo mecânico pelo qual a separação das impurezas dos líquidos é acelerada, fazendo-se girar a altas velocidades periféricas.
- Desgasificação e desidratação térmica: consiste em aquecer o óleo numa câmara de vácuo com temperatura controlada. Nesse processo retiram-se gases dissolvidos, bem como a água e misturas de solventes que podem estar presentes no lubrificante.
- Extração com solvente: é um processo bastante empregue, pois pode ser utilizado para qualquer tipo de óleo parafínicos. Consiste em separar por diferença de solubilidade compostos parafínicos e naftênicos de compostos indesejáveis como a borra, resinas e compostos asfálticos.
- Tratamento ácido: é o emprego de ácido sulfúrico no tratamento de óleos usados. O ácido ataca os hidrocarbonetos insaturados produzindo ésteres. Este tratamento possibilita a deposição de borra após uma etapa de decantação.
- Tratamento básico: é o emprego de hidróxido de potássio no tratamento de óleos usados. A base possibilita a separação pela solubilização em água.
- Neutralização: processo que visa neutralizar o excesso de acido ou base presente no meio. Nesta etapa regula-se o pH da solução em aproximadamente 7.
- Hidroacabamento: consiste na hidrogenólise, onde o hidrogênio atua sob alta pressão sobre hidrocarbonetos instáveis.
- Destilação fracionada: consiste em separar por faixas de destilação a mistura que constitui o óleo usado. É especialmente empregue pra reduzir a quantidade de derivados asfálticos.

Muitos trabalhos têm sido feitos sobre a determinação de metais (SILVEIRA, 2006; ELBASHIR et al., 2002 & ROCHER, 2004) e outros contaminantes (BURGUERA, 2005) em óleos lubrificantes. Porém, um trabalho que determine recupere óleos lubrificantes usados e faça sua caracterização relacionada estas propriedades com aqueles encontrados em óleos lubrificantes novos ainda não foi relatado.

Portanto o objetivo deste trabalho foi de avaliar o processo de recuperação de óleos lubrificantes automotivos usados em motores a gasolina através de extração por solvente polar (1-butanol) com base em suas propriedades físico-químicas.

MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Combustíveis do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba.

Material

O solvente orgânico usado foi o 1-butanol. Os óleos lubrificantes eram de base sintética e de classificação SAE 20-50W adquirido no comércio local. Os óleos lubrificantes usados foram fornecidos por postos de combustíveis da cidade de Campina Grande-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. Muitos tipos de compostos encontrados nos óleos lubrificantes usados são indesejáveis para sua formulação e modificam seus parâmetros de solubilidade dos compostos do óleo no solvente. Algumas das propriedades químicas e físico-químicas dos óleos usados e dos óleos recuperados foram determinadas.

Extração

Misturou-se aproximadamente 10g do óleo lubrificante usado e do solvente (1-butanol) 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.

Composição Química

As determinações de enxofre foram realizadas em um espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersiva (EDX), marca Shimadzu, modelo EDX-800. Para a determinação do elemento enxofre na matriz orgânica (óleos lubrificantes), as amostras foram aplicadas diretamente em uma lâmina para análise. Por esse método foram obtidos resultados quantitativos. A calibração do espectrômetro foi feita com a utilização de sais puros do respectivo elemento.

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} .

Caracterização Físico-Química

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:

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

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

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

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.

O índice de acidez e a viscosidade foram determinados segundo a norma ASTM-445 (BOOK, 1992). Para a realização da determinação da viscosidade utilizou-se um viscosímetro marca Brookfield, modelo LVDVII, usando diferentes taxas de cisalhamento.

Análise Térmica

Para a verificação da dependência do perfil termogravimétrico das amostras dos óleos lubrificantes automotivos em função do tempo de uso e do fator de recuperação, as amostras foram aquecidas até 800 °C, a razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} , usando-se a atmosfera inerte (nitrogênio) com fluxo de 110 mL/min, em um analisador térmico marca TA Instruments.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise do rendimento da extração

Através dos experimentos de extração usando o 1-butanol, pode-se observar uma diferença no valor do rendimento entre as amostras recuperadas.

Tabela 1. Rendimento das amostras de 5000 km e 10000 km depois de recuperadas com o 1-butanol.

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

Quando os solventes são adicionados ao óleo lubrificante usado eles dissolvem o óleo e floculam contaminadores tais como: metais, cinzas e outros. A proporção solvente/óleo que obteve melhores resultados foi a 1/1 para o 1-butanol.

Caracterização físico-química

Densidade e Grau API

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.

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.

Os lubrificantes por serem mais leves que a água, possui densidades inferiores a 1,0. Os resultados obtidos nestes experimentos estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Densidade das amostras dos óleos lubrificantes

Amostras	Características	Densidade (g/cm ³)
Óleo sem uso	—	0,87
Óleo usado por 5.000 km	—	0,94
Óleo usado por 10.000 km	—	0,85
Óleo recuperado com 1-butanol	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

Pode-se observar uma diferença nos valores das densidades das amostras, ou seja, o óleo recuperado com o 1-butanol apresentou uma maior densidade devida sua massa ser mais elevada. Os óleos sem uso, e os óleos usados apresentaram densidade semelhante aos óleos recuperados com o solvente 1-butanol.

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 ilustrados na Tabela 3.

Tabela 3. 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 1-butanol	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

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.

Cor

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. Para óleos do mesmo tipo, quase sempre o mais claros possui menor viscosidade. A Tabela 4 mostra a variação da cor para uma das amostras dos óleos lubrificantes analisados.

Tabela 4. 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 1-butanol	Proporção 1/1 (5000 km)	—
	Proporção 15/1 (5000 km)	—
	Proporção 1/1 (10000 km)	—
	Proporção 15/1 (10000 km)	—

Não foi possível observar a cor dos óleos usados e recuperados por serem bastante escuros, 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.

Estudo Reológico

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 (BAIR et al., 2001). O parâmetro fundamental a ser investigado no estudo reológico é a viscosidade.

A Figura 1 ilustra o comportamento reológico do óleo lubrificante automotivo sem uso. Pode-se observar um comportamento Newtoniano, devido à existência de uma relação linear entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento.

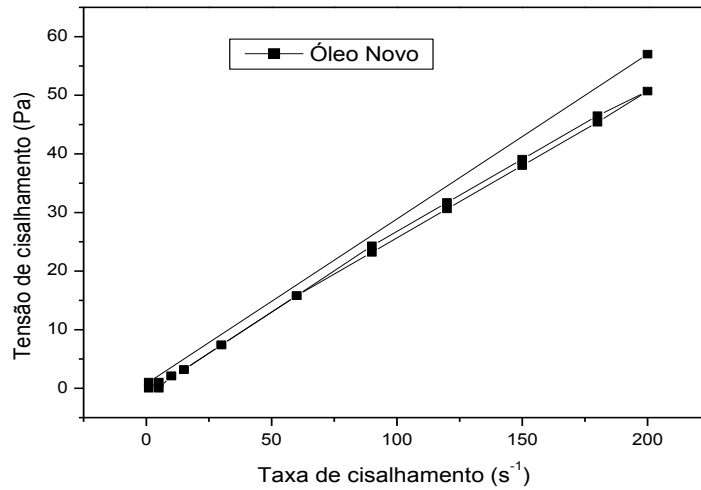


Figura 1. Comportamento reológico do óleo lubrificante novo.

A Figura 2 apresenta o comportamento reológico do óleo lubrificante usado após 5000 km e 10000 km. O que se observa é que o óleo a 5000 km apresenta 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 (PEREIRA et al, 2002). Esse comportamento indica a formação de uma rede tridimensional entre as moléculas quebradas durante o cisalhamento.

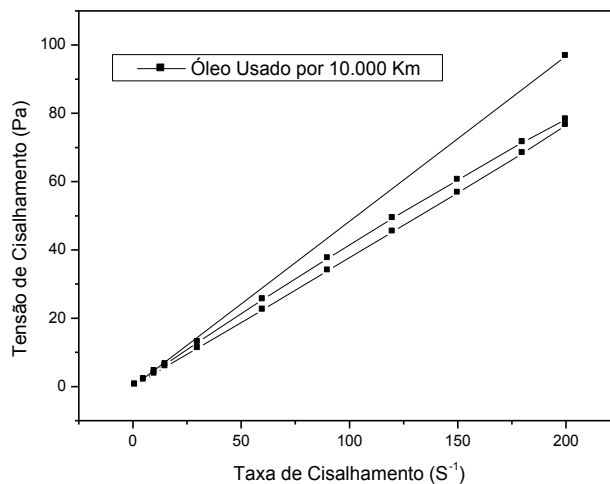
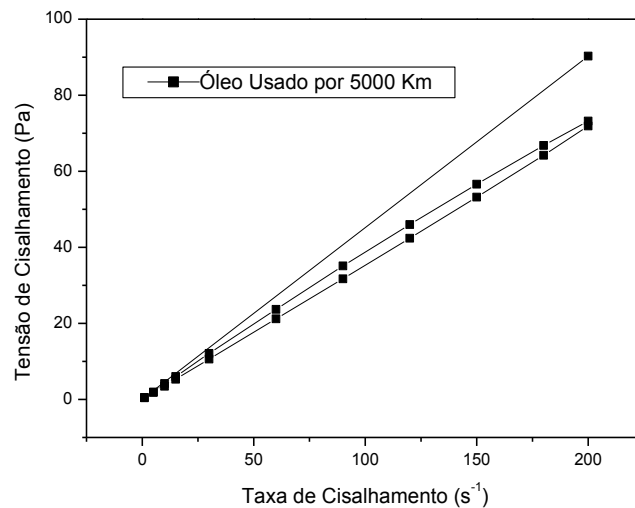


Figura 2. Comportamento reológico do óleo usado após 5000 km e 10000 km

A Figura 3 apresenta o comportamento reológico do óleo lubrificante de 5000 km recuperado com o solvente 1-butanol, nas proporções 1/1 e 15/1. O que se observa é que o óleo a 5000 km apresenta uma baixa viscosidade, apresentando um pouco de tixotropia.

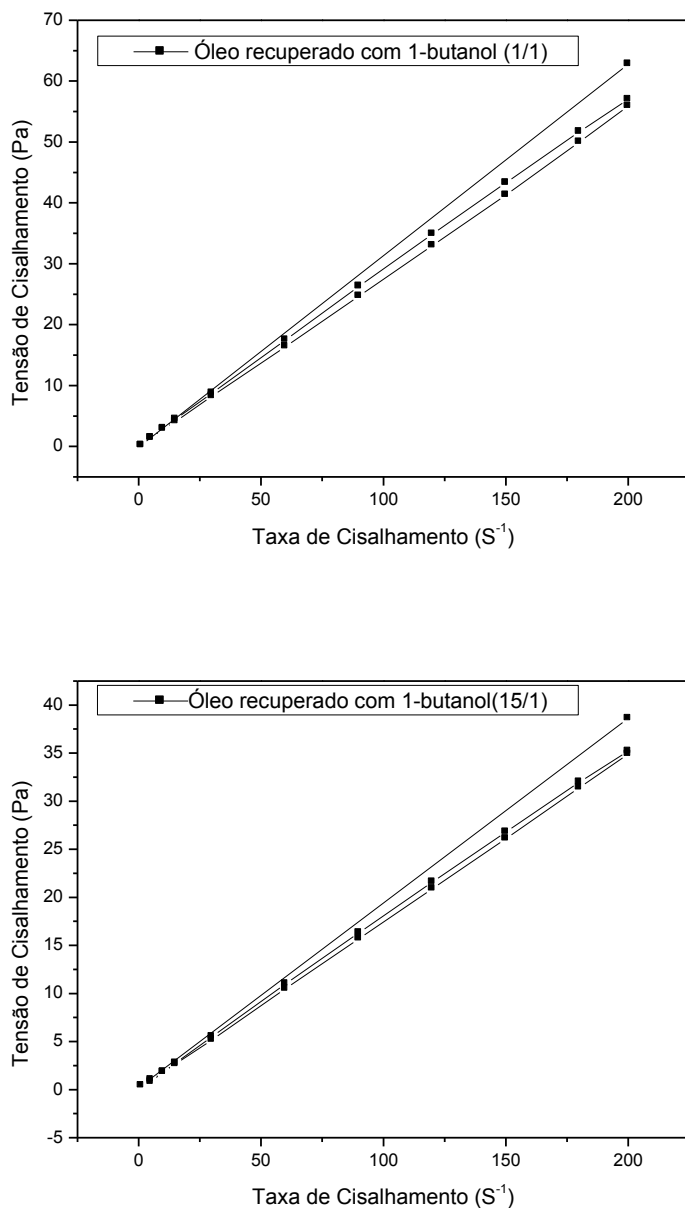


Figura 3. Comportamento reológico do óleo recuperado com o solvente 1-butanol após 5000 km, proporção 1/1 e 15/1.

A Figura 4 apresenta o comportamento reológico do óleo lubrificante de 10.000 km recuperado com o solvente 1-butanol, proporção 1/1 e 15/1. O que se observa é que o óleo apresenta viscosidade um pouco baixa, assim fazendo com que apresente uma baixa tixotropia.

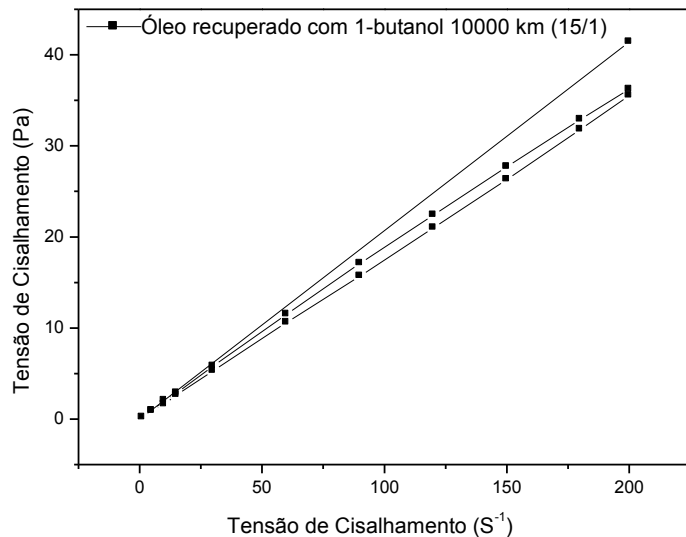
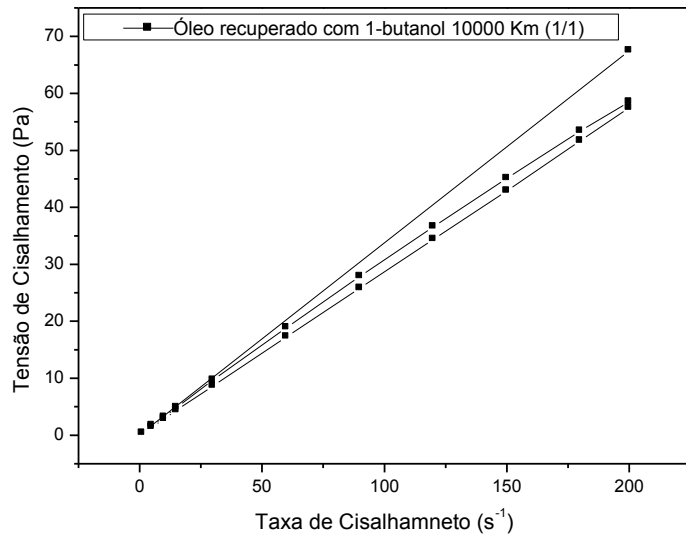


Figura 4. Comportamento reológico do óleo recuperado com o solvente 1-butanol após 10000 km, proporção 1/1 e 15/1.

A Tabela 5 apresenta os valores da viscosidade para as amostras analisadas.

Tabela 5. 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 1-butanol	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. O óleo usado após 5000 km e 10000 km apresenta 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 maior.

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.

Não foi possível a realização da análise para as determinações de enxofre das amostras, pois, o equipamento não estava disponível, para execução de amostras líquidas, no momento só estava disponibilizado para amostras em pó.

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. A Figura 5 ilustra os espectros do óleo lubrificante sem uso utilizado nesta análise. Com base no espectro na região do infravermelho do lubrificante, pode-se verificar que a banda observada a 1458 cm^{-1} está associada a variedades entre compostos orgânicos oxigenados. A banda de estiramento C-H para o grupo CH_2 aparece a 2846 cm^{-1} .

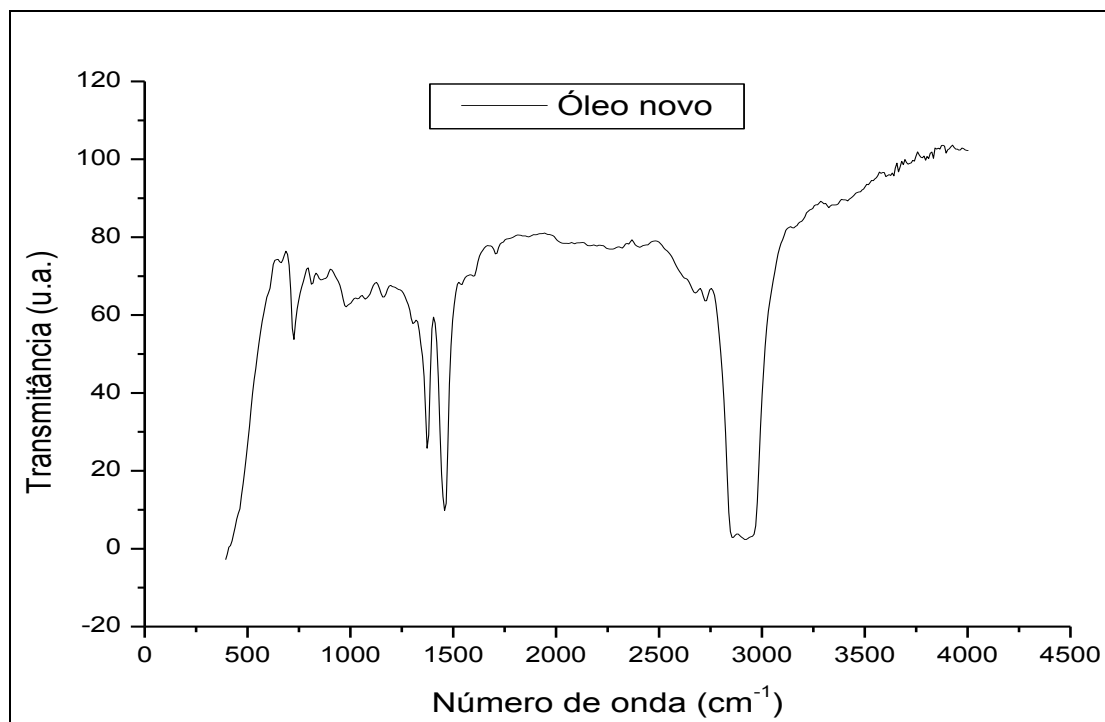


Figura 5. Espectro na região do infravermelho do óleo lubrificante novo.

A Figura 6 ilustra de forma comparativa os espectros do óleo lubrificante usado após 5000 km. Com base nos espectros na região do infravermelho do lubrificante, pode-se verificar que este espectro indica que os óleos analisados apresentam significativas mudanças nas regiões espectrais dos grupos C-O e C=O. As bandas observadas a 1601 , 1374 e 1467 cm^{-1} estão associadas a variedades entre compostos orgânicos oxigenados. As bandas observadas a 1712 cm^{-1} sugerem a deformação axial de C-O de alcoóis, a banda observada a 1594 cm^{-1} tem origem na deformação axial da ligação C=O. A banda de estiramento C-H para o grupo CH_2 aparece a 2888 cm^{-1} .

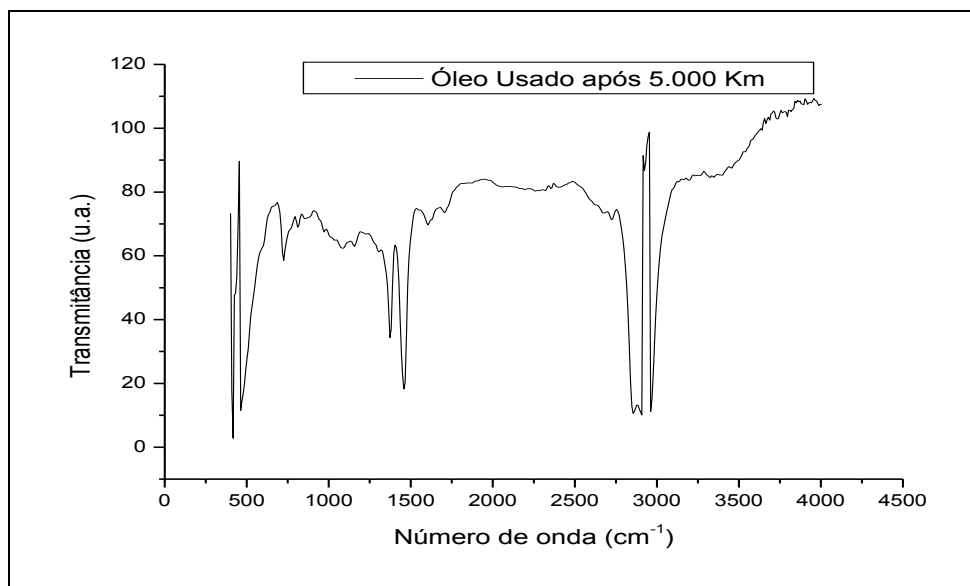


Figura 6. Espectro na região do infravermelho do óleo lubrificante usado após 5000 km.

A Figura 7 ilustra de forma comparativa os espectros do óleo lubrificante usado após 10000 km.

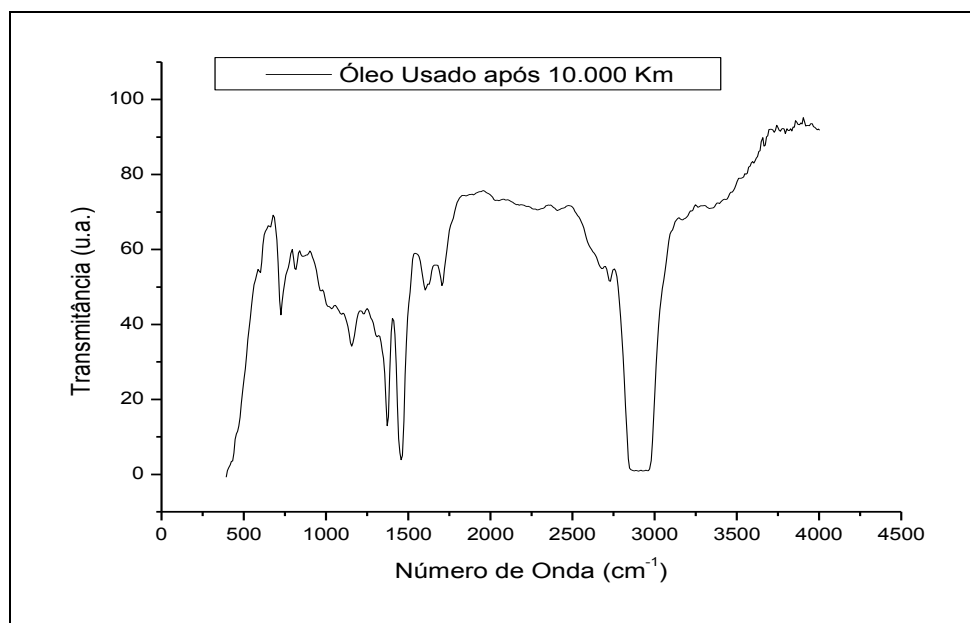


Figura 7. Espectro na região do infravermelho do óleo lubrificante usado após 10000 km.

Com base nos espectros na região do infravermelho do lubrificante, pode-se verificar que este espectro indica que os óleos analisados apresentam significativas mudanças nas regiões espectrais dos grupos C-O e C=O. As bandas observadas a 723, 821 e 1158 cm^{-1} estão associadas a deformação de c-h assimétrico para os grupos CH_2 e CH_3 . As bandas observadas a 1378, 1470 estão associados a variedades entre compostos orgânicos oxigenados. As bandas observadas a 1600 cm^{-1} indicam a provável ligação C-C. A banda observada a 1705 sugere a deformação axial de C-O de álcoois. A banda de estiramento C-H para o grupo CH_2 aparece a 2726 cm^{-1} .

A Figura 8 ilustra os espectros do óleo lubrificante usado após 5000 km e 10000 km recuperados com o solvente 1-butanol proporção 1/1.

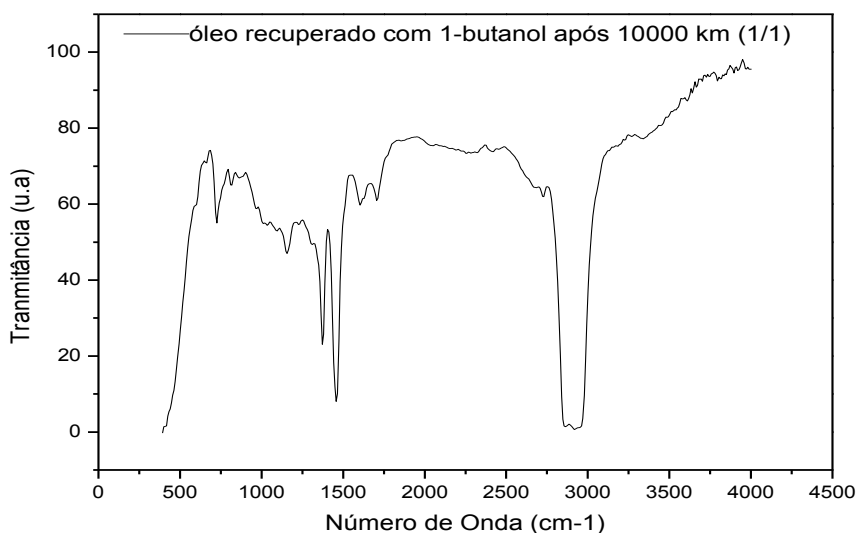
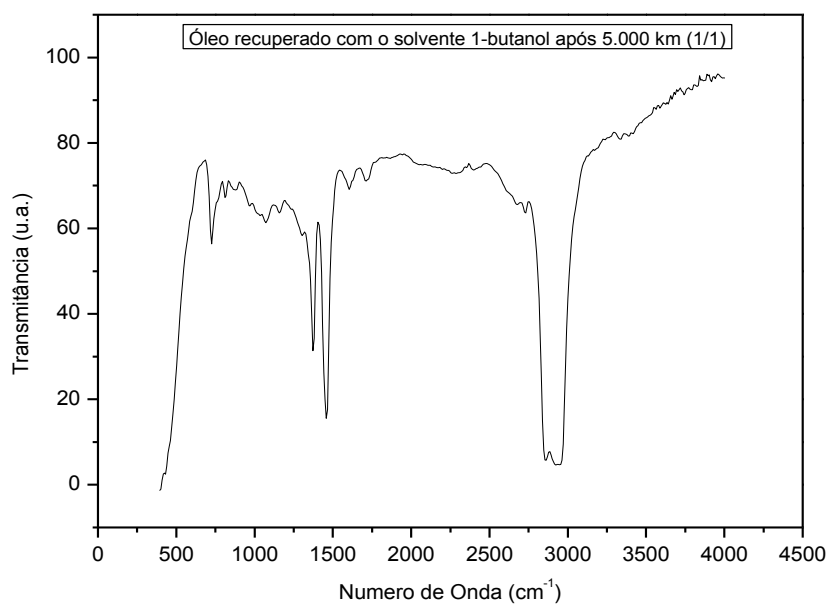


Figura 8. Espectro na região do infravermelho do óleo lubrificante recuperado com o solvente 1-butanol após 5000 km e 10000 km, proporção 1/1.

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. O estudo dos fatores experimentais que podem influenciar as curvas termogravimétricas não-isotérmicas dos óleos lubrificantes e seu comportamento térmico foi realizado para escolher as condições analíticas para a obtenção das curvas TG/DTG para os óleos sem uso, e recuperados. As curvas TG/DTG ilustradas nas Figuras 9 a 12 mostram o comportamento dos óleos lubrificantes analisados.

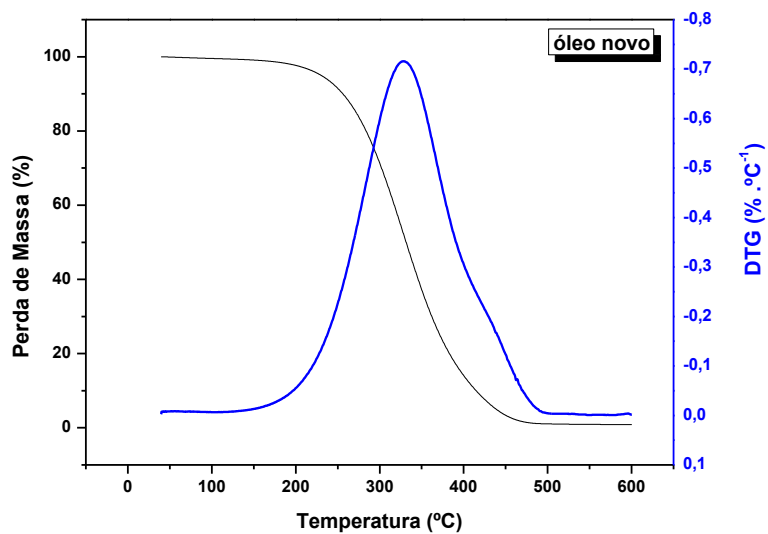


Figura 9. Curvas TG/DTG dos lubrificantes sem uso sob a atmosfera inerte (nitrogênio)

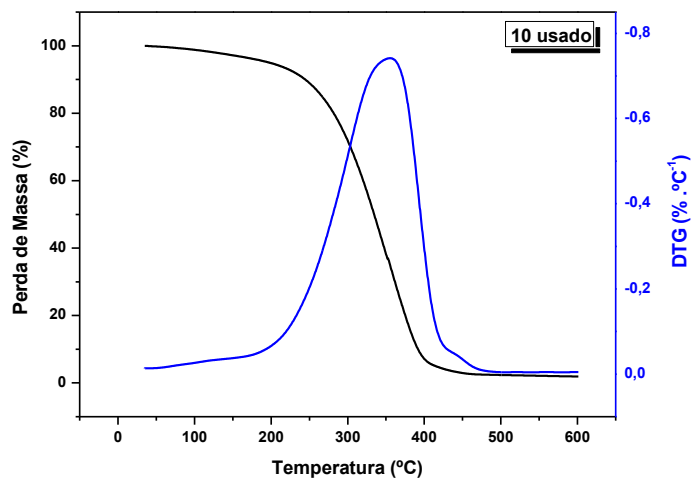
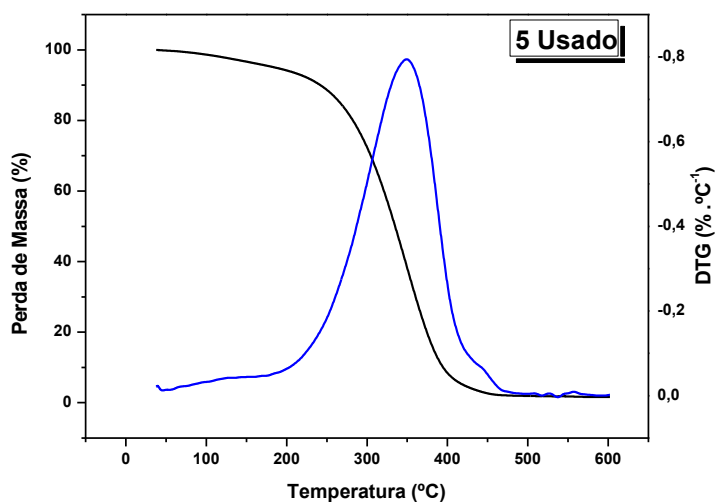


Figura 10. Curvas TG/DTG do lubrificante usado após 5000 km e 10000 km sob a atmosfera de nitrogênio

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. Já as amostras de óleo lubrificante submetidas a uso por 5000 e 10000 km, apresentam uma decomposição em temperatura mais baixa correspondente a decomposição das impurezas de baixa volatilidade contidas nestes óleos.

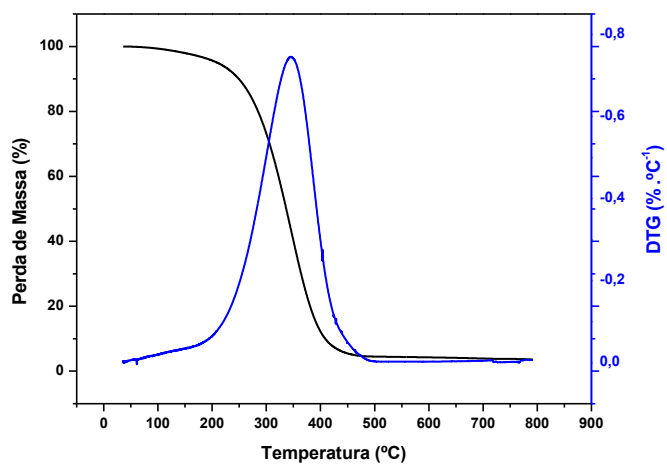
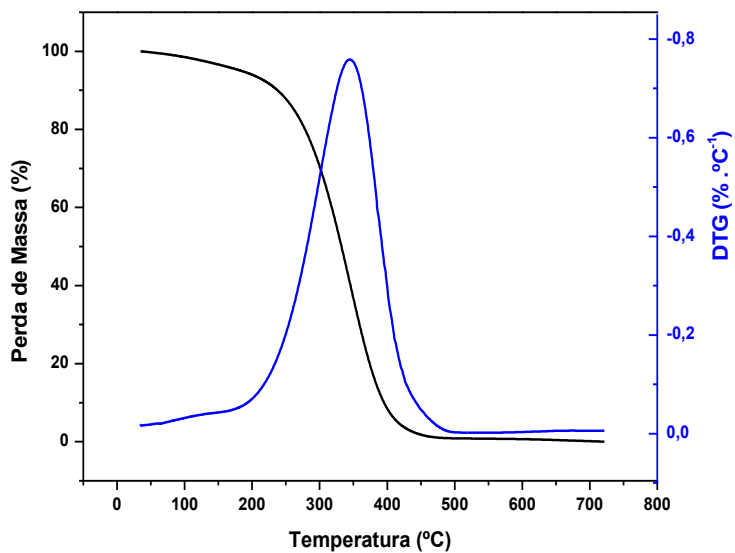


Figura 11. Curvas TG/DTG dos lubrificantes recuperado após 5000 km na proporção 1/1 e 15/1 sob a atmosfera inerte (nitrogênio).

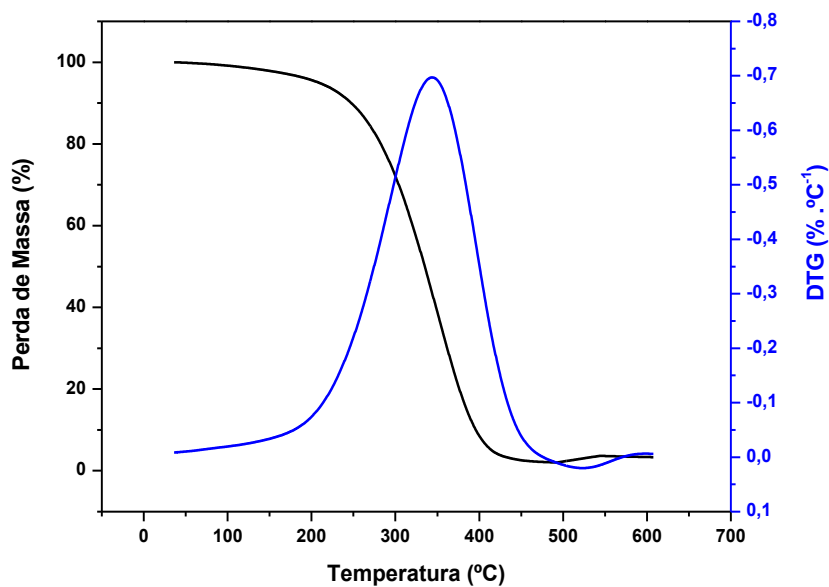
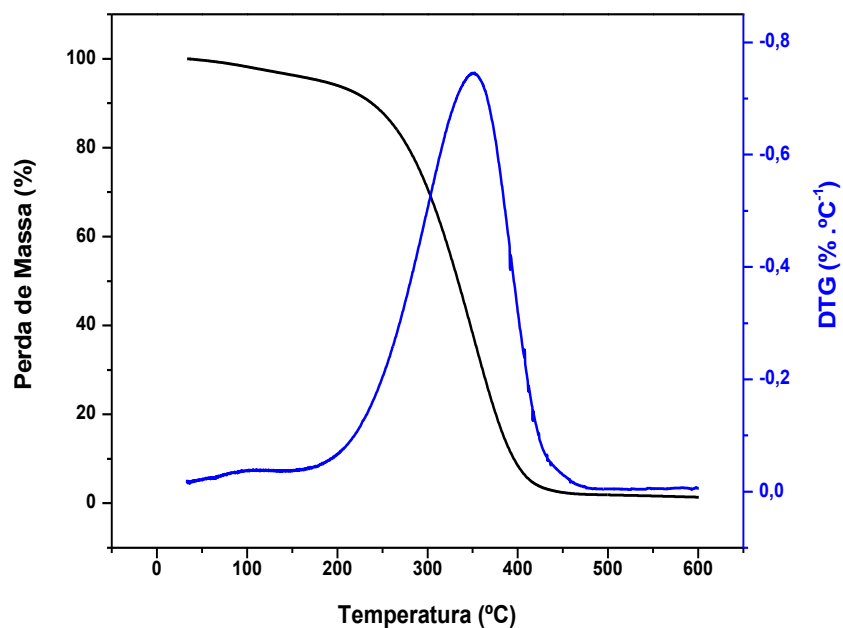


Figura 12. Curvas TG/DTG dos lubrificantes recuperado após 10.000 km na proporção 1/1 e 15/1 sob a atmosfera inerte (nitrogênio)

A Tabela 6 apresenta os valores extraídos das curvas TG/DTG das amostras analisadas. 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.

Tabela 6. Dados termogravimétricos do óleo sem uso, do óleo usado e do óleo recuperado em atmosfera de nitrogênio a razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Amostras	T _{inicial} (°C)	T _{pico} (°C)	T _{final} (°C)	Perda de massa (%)
Óleo sem uso	126,18	499,65	328,92	98,28
Óleo usado por 5.000 km	47,60	532,32	347,62	98,01
Óleo usado por 10.000 km	45,83	490,83	352,01	97,44
Óleo recuperado com 1-butanol 1/1 (5000 km)	57,43	496,36	346,25	98,66
Óleo recuperado com 1-butanol 15/1 (5000 km)	42,29	505,45	346,88	95,52
Óleo recuperado com 1-butanol 1/1 (10000 km)	44,95	503,19	339,66	97,49
Óleo recuperado com 1-butanol 15/1 (10000 km)	35,24	493,47	351,39	98,05

CONCLUSÕES

A proporção solvente/óleo que obteve melhores resultados foi a 1/1 para o 1-butanol. O maior rendimento em termos de óleo recuperado foi 83,37% para o 1-butanol.

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.

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, daí a importância do processo de recuperação destes óleos lubrificantes.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq/UFMG pela bolsa de Iniciação Científica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.
- 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.
- BURGUERA, J. L.; BURGUERA, M.; ANTON, R. E.; CARRERO, P. Determination of aluminum by electrothermal atomic absorption spectroscopy in lubricating oils emulsified in a sequential injection analysis system. **Talanta**, v. 68, n. 2, p. 179-186, 2005.
- EKANEM, E. J; LORI, J. A; THOMAS, S. A; The determination of wear metals in used lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry using sulphanic acid as ashing agent. **Talanta**, v. 44, n. 11, p. 2103-2108, 1997.
- ELBASHIR, N. O.; AL-ZAHRANI, S. M.; ABDUL MUTALIB, M. I.; ABASAEED, A. E. **Chemical Engineering and Processing**, v. 41, n. 1., p. 765-769, 2002.
- GONÇALVES, I. M; MURILO, M; GONZALEZ, A. M. Determination of metals in used lubricating oils by AAS using emulsified samples. **Talanta**, v. 47, n. 4, p. 1033-1044, 1998.
- 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.
- HSU, S. M. Boundary lubricating films: formation and lubrication mechanism. **Tribology International**, v. 38, n. 3, p. 305-312, 2005
- ROCHER, V; AZIMI, S; MOILLERON, R; CHEBBO, G. Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area. **Science of the Total Environment**, v. 337, n. 1, p. 223-229, 2004.
- SANTOS, J. C. O. **Estudo termoanalítico e cinético da degradação térmica de óleos lubrificantes automotivos**. 2004. 174f. Tese (Doutorado em Química), Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
- 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.
- SOUZA, M. S. M. Métodos analíticos para lubrificantes e isolantes. **Revista Química e Derivados**, n. 382, p. 20-28, 2000.
- VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1991. 351p.