



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

**RECUPERAÇÃO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES UTILIZADOS EM MOTORES
DIESEL USANDO PROPAN-2-OL**

MARILEIDE SANTOS FREIRE

CUITÉ- PB

2015

MARILEIDE SANTOS FREIRE

**RECUPERAÇÃO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES UTILIZADOS EM MOTORES
DIESEL USANDO PROPAN-2-OL**

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Química do Centro de Educação e Saúde (CES), em cumprimento as exigências parciais para obtenção do diploma de graduação em Química pela Universidade Federal de Campina Grande.

Orientador: Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos

CUITÉ- PB

2015

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

F866r Freire, Marileide Santos.

Recuperação de óleos lubrificantes utilizados em motores diesel usando propan-2-OL. / Marileide Santos Freire. – Cuité: CES, 2015.

59 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2015.

Orientador: Dr. José Carlos Oliveira Santos.

1. Óleo lubrificante. 2. Óleo - recuperado. 3. Solvente. 4. Análise térmica. I. Título.

CDU 665.765(043)

MARILEIDE SANTOS FREIRE

**RECUPERAÇÃO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES UTILIZADOS EM MOTORES
DIESEL USANDO PROPAN-2-OL**

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Química do Centro de Educação e Saúde (CES), em cumprimento as exigências parciais para obtenção do diploma de graduação em Química pela Universidade Federal de Campina Grande.

Aprovada em 26 / 02 / 2015

BANCA EXAMINADORA

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

Profa. Dra. Joana Maria de Farias Barros – UFCG
(Examinadora)

Profa. Dra. Denise Domingos da Silva – UFCG
(Examinadora)

DEDICATÓRIA

Dedico,

Aos meus pais, João e Maria, as minhas irmãs Marleide e Marilene e ao meu namorado Manoel Adriano que sempre estiveram ao meu lado me apoiando, mesmo nos momentos tive que se priva-los de minha companhia pelos estudos, agradeço a vocês por conceder-me a oportunidade de concretizar este sonho.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer antes de tudo e de todos, a Deus por ter me dado forças e discernimento para passar por todas as etapas de provação dessa jornada.

Aos meus pais João freire da silva e Maria da Silva Santos Freire, por estarem comigo em todos os momentos dessa caminhada, pelo incentivo e apoio no que estive ao seu alcance. As minhas irmãs Marleide e Marilene por todo carinho e compreensão o meu muito obrigado.

Ao meu namorado, amigo e incentivador, Manoel Adriano dos Santos Oliveira, por compreender a minha falta em alguns momentos, agradeço incansavelmente por estar comigo ao longo de todo curso, além de todo o apoio à conclusão deste trabalho.

Aos amigos que Deus colocou na minha vida ao longo de todo curso e que foram de suma importância na minha caminhada.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Carlos Oliveira Santos, pela oportunidade de poder realizar este trabalho, pela orientação, apoio e principalmente pelos conhecimentos transmitidos.

A todos os professores do curso de química que foram de suma importância para realização desse sonho.

Ao CES/UFMG, *campus* Cuité, pela disponibilização de seus laboratórios e viabilização deste trabalho.

Muito Obrigado!

“É impossível haver progresso sem mudança e, quem não consegue mudar a si mesmo, não muda coisa alguma.” (GEORGE BERNARD SHAW)

RESUMO

Os óleos lubrificantes são misturas complexas de hidrocarbonetos, obtidos a partir do processo de refino do petróleo, são substâncias de base mineral ou sintética responsáveis pela formação de uma película protetora, que impede o contato direto entre duas superfícies móveis. Os óleos lubrificantes representam uma pequena porcentagem dos derivados de petróleo, sendo um dos poucos que não é totalmente consumido durante o uso. A mistura lubrificante forma-se pela junção de aditivos ao óleo base, obtido na destilação do petróleo. Quando os óleos usados ou contaminados são lançados diretamente no ambiente ou quando queimados de forma inadequada, 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 de óleo base, matéria-prima que pode ser reutilizada para a obtenção de lubrificantes. O objetivo do presente trabalho foi avaliar o processo de recuperação de óleos lubrificantes automotivos usados em motores diesel através de extração por solvente polar propan-2-ol, foram determinadas propriedades físico-químicas como: densidade e Grau API; cinzas; índice de acidez; viscosidade cinemática, que foram caracterizadas com base em sua estabilidade térmica (TG/DTG) comparando os óleos lubrificantes recuperados e os óleos lubrificantes sem uso. Foram utilizados óleos lubrificantes de base mineral, SAE 20 W-40 API SJ e aditivados, usados em motores diesel monitorados por 5000 km e 10000 km. As amostras recuperadas apresentaram estabilidade térmica oxidativa maiores que as apresentadas pelo óleo sem uso, foi observado uma diminuição na viscosidade das amostras de óleos usados em relação ao óleo sem uso. O grau API indicou que os mesmos são classificados como Parafínicos Neutro Médio. Verificou-se que os óleos recuperados estão dentro dos padrões exigidos pela Portaria nº 130, de 30 de julho de 1999 da ANP, para serem reutilizados. Sendo assim, a recuperação dos óleos lubrificantes usados ou contaminados através da extração por solventes polares pode gerar um óleo lubrificante rerrefinado com qualidades suficientes para o reuso.

Palavras-chave: óleo lubrificante, óleo recuperado, solvente, análise térmica.

ABSTRACT

Lubricating oils are complex mixtures of hydrocarbons obtained from petroleum refining process are mineral based or synthetic substances responsible for the formation of a protective film that prevents direct contact between two moving surfaces. Lubricating oils represent a small percentage of oil products, one of the few that is not fully consumed during use. The lubricant mixture is formed by the junction of additives to the base oil, obtained from the distillation of petroleum. When used or contaminated oils are released directly into the atmosphere when burned or improperly, causing serious soil pollution problems, water and air. Recycling the lubricant applying means physico-chemical processes on the oil used, making possible to obtain the base oil, the raw material can be reused to obtain lubricants. The aim of this study was to evaluate the recovery process of automotive lubricating oils used in diesel engines through extraction by propan-2-ol polar solvent, were determined physicochemical properties such as density and API gravity; ashes; acid index; Kinematic viscosity, which were characterized based on their thermal stability (TGA / DTG) comparing the recovered lubricating oils and lubricating oils unused. Were used lubricating oils of mineral base, SAE 20W-40 API SJ and with additives, used in diesel engines monitored by 5000 km to 10.000 km. The recovered samples exhibited oxidative thermal stability greater than those presented in the oil unused, it was observed a decrease in the viscosity of oil samples used in connection with oil without use. The API gravity indicated that they are classified as paraffinic Neutral East. It was found that the oils are recovered within the standards required by Ordinance No. 130 of 30 July 1999 of the ANP, to be reused. Thus, the recovery of used or contaminated lubricant from the polar extraction solvent re-refined oils can generate a lubricating oil with sufficient qualities for reuse.

Keywords: lubricating oil, recovered oil, solvent, thermal analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Gráfico de Índice de viscosidade cinemática, cSt.....	21
Figura 2. Distribuição de tarefas de cada unidade. Ilustra a relação entre a SAE, API e ASTM no desenvolvimento de novos produtos.	27
Figura 3. Relação SAE e temperatura	30
Figura 4. Centrífuga	40
Figura 5. Evaporador rotativo.....	40
Figura 6. Tubos de ensaios com os sedimentos.....	41
Figura 7. Fluxograma de extração do óleo lubrificante básico	42
Figura 8. Curvas TG/DTG do óleo lubrificante mineral sem uso em atmosfera de ar sintético. .	49
Figura 9. Curvas TG/DTG do óleo lubrificante mineral usado, por 5.000km, em atmosfera de ar sintético.....	49
Figura 10. Curvas TG/DTG do óleo lubrificante mineral usado, por 10.000km, em atmosfera de ar sintético.	50
Figura 11. Curvas TG/DTG do óleo lubrificante mineral recuperado pelo solvente propano-2-ol, usado por 5.000km, em atmosfera de ar sintético.	51
Figura 12. Curvas TG/DTG do óleo lubrificante mineral recuperado pelo solvente propan-2-ol, usado por 10.000km, em atmosfera de ar sintético.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Especificações dos óleos lubrificantes básicos rerrefinados segundo a portaria nº 130, de 30 de julho de 1999.....	18
Tabela 2. Resultados das análises realizadas sobre as amostras de óleos usados e óleo sem uso	45
Tabela 3. Rendimentos da extração através dos solvente polar e usos submetidos aos óleos.....	45
Tabela 4. Valores de Densidade e Grau API em relação ao uso e ao solvente utilizado na extração.....	46
Tabela 5. Teores de cinza extraídas das amostras em relação ao uso e solvente utilizado .	47
Tabela 6. Índice de Acidez das amostras em relação ao uso e ao solvente usado.na extração	47
Tabela 7. Indicação do aspecto visual das amostras em relação ao uso e ao solvente utilizado na extração.....	48
Tabela 8. Viscosidade das amostras de óleo recuperadas em relação ao uso e ao solvente utilizado na extração	48
Tabela 9. Valores obtidos das análises termogravimétrica dos óleos lubrificantes sem uso e usado em atmosfera de ar sintético, e suas respectivas quilometragens.....	50
Tabela 10. Dados da análise termogravimétrica das amostras de óleos lubrificantes básicos recuperados pelo solvente propano-2-ol e por uso de 5.000km..	51
Tabela 11. Dados da análise termogravimétrica da amostra de óleo lubrificante básico recuperado pelo solvente propan-2-ol e por uso de 10.000km.....	52

LISTA DE SIGLAS

ANP- Agência nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente.

TG – Termogravimetria.

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).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral	16
2.2 Objetivos Específicos	16
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1. Óleos Lubrificantes.....	17
3.2. Especificações dos Óleos Lubrificantes Básicos.....	18
3.3. Propriedades Físico-Químicas dos óleos lubrificantes.....	19
3.3.1. Viscosidade	19
3.3.2. Índice de Viscosidade.....	20
3.3.3. Densidade.....	21
3.3.4. Índice de Acidez Total	22
3.3.5. Cinzas	22
3.3.6. Aparência.....	23
3.4. Composição e componentes dos óleos lubrificantes	23
3.4.1 Óleo Lubrificante Básico.....	23
3.4.2. Aditivos	25
3.5. Classificação dos Óleos Lubrificantes.....	26
3.6. Recuperação de Óleos Lubrificantes	31
3.6.1. Processo de Recuperação.....	33
3.6.1.1. Processo de Recuperação Ácido-Argila.....	34
3.6.1.2. Processo Evaporador de Filme.....	35
3.6.1.3. Desasfaltamento por Propano.....	36
4. METODOLOGIA.....	39
4.1. Materiais	39

4.2. Procedimento de Troca do Óleo Lubrificante Usado	39
4.2.1. Coleta do Óleo lubrificante a 5.000 Km	39
4.2.2. Coleta do Óleo lubrificante a 10.00 Km	39
4.3. Procedimento de Extração (Recuperação ou Refino).....	40
4.4 Caracterização Físico-Química	42
4.4.1.Densidade e Grau API.....	42
4.4.2.Cinzas.....	43
4.4.3 Índice de Acidez Total.....	43
4.4.2 Viscosidade Cinemática	44
4.5 Análise Térmica.....	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
5.1 Rendimentos da Extração	45
5.2 Densidade e Grau API	46
5.3. Teor de Cinzas	46
5.4.Índice de Acidez	47
5.5. Aspecto Visual.....	48
5.6. Viscosidade.....	48
5.7 Análise Térmica.....	49
6. CONCLUSÕES.....	54
7. REFERÊNCIAS	55

1. INTRODUÇÃO

Os óleos lubrificantes utilizados em motores são atualmente motivo de vários debates no cenário brasileiro. Em função do crescente consumo e da importância desse derivado do petróleo para o desenvolvimento do setor de transporte e da economia nacional, há também grande enfoque na influência que esses óleos lubrificantes podem causar a saúde da população e no meio ambiente, os impactos ambientais oriundos das atividades da troca de óleos lubrificantes automotivos nas oficinas e postos de gasolina são motivos de crescentes pesquisas no país tendo em vista a redução dos impactos causados por este derivado do petróleo.

Praticamente todos os equipamentos que trabalham com peças ou componentes que se movimentam utilizam fluido lubrificante para evitar o desgaste das peças e partes móveis, na maioria das vezes um óleo de origem mineral formulado a partir do petróleo. Esses óleos são de fundamental importância para o desenvolvimento das atividades humanas, visto que o número de máquinas e transportes que necessitam do uso desses óleos cresce a cada dia. Contudo com o uso normal ou por circunstâncias acidentais tais óleos lubrificantes acabam se degradando a ponto de não servir mais para suas finalidades, dando origem a um resíduo perigoso, rico em metais pesados, ácidos orgânicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e dioxinas. Porém apesar do risco que esses óleos representam ao meio ambiente, o óleo lubrificante usado ou contaminado é uma importante fonte de uma matéria-prima essencial que é o óleo lubrificante básico necessário para elaboração do óleo lubrificante acabado (GUIA BÁSICO, 2008).

O óleo lubrificante básico é o principal componente do óleo lubrificante e este corresponde a cerca de 80% a 85% do produto acabado. O óleo lubrificante acabado é aquele que está pronto para ser utilizado na finalidade para o qual foi elaborado, composto por óleo lubrificante básico (mineral, sintético ou uma mistura dos dois) normalmente este recebe adição de aditivos que melhoram suas características específicas, dentre essas características a mais importante para que o consumidor possa escolher o melhor produto para suas necessidades são: Viscosidade, índice de viscosidade e a densidade do produto (GUIA BÁSICO, 2008).

Os 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 aditivação e da vida útil do óleo, crescem as dificuldades no processo de regeneração do óleo básico após o uso. No entanto, vários processos tecnológicos

chamados de “rerrefino” são capazes de extrair do óleo lubrificante usado ou contaminado o óleo lubrificante básico com mesma qualidade do produto de primeiro refino, atendendo as especificações técnicas estabelecidas pela agência nacional do petróleo (ANP).

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.

É importante lembrar que apesar da estratégia econômica os óleos lubrificantes usados ou contaminados são resíduos perigosos para a saúde da população e do meio ambiente. Logo, necessitam ser devidamente manuseados, armazenados e destinados de modo que não afete negativamente o meio ambiente e que possa propiciar a máxima recuperação dos constituintes nele contido de forma prevista na resolução CONAMA nº 362 de 23 de junho de 2005.

Cabe destacar ainda que, outras duas regras expressas na resolução CONAMA nº 362/2005 devem sempre ser lembradas e observadas no licenciamento de atividades em que sejam gerados óleos lubrificantes usados ou contaminados, inclusive no que tange à exceção do § 2º do art. 3º:

Art. 12. Ficam proibidos quaisquer descartes de óleos usados ou contaminados em solos, subsolos, nas águas interiores, no mar territorial, na zona econômica exclusiva e nos sistemas de esgoto ou evacuação de águas residuais.

Art. 13. Para fins desta Resolução, não se entende a combustão ou incineração de óleo lubrificante usado ou contaminado como formas de reciclagem ou de destinação adequada.

Desta forma o presente trabalho visa contribuir de modo a minimizar esse problema ambiental e de saúde pública através do estudo do processo de recuperação de óleos lubrificantes utilizados em motores diesel através de extração por solvente polar (propan-2-ol) avaliando principalmente suas propriedades físico-químicas e estabilidade térmica.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar o processo de recuperação de óleos lubrificantes automotivos usados em motores diesel através de extração por solvente polar propan-2-ol avaliando principalmente sua estabilidade térmica.

2.2 Objetivos Específicos

- Recuperar o óleo lubrificante usado após 5.000 e 10.000km através de extração com propan-2-ol;
- Avaliar os resultados do processo de recuperação comparando as amostras de óleos usados e de óleos sem uso;
- Determinar algumas propriedades físico-químicas das amostras de óleo lubrificante sem uso, usado e o recuperado, tais como: densidade e Grau API; cinzas; índice de acidez; viscosidade cinemática;
- Estudar o processo de oxidação do óleo lubrificante sem uso, óleo lubrificante usado e óleo lubrificante recuperado em função da temperatura, sob atmosfera de ar;
- Estudar o perfil da decomposição térmica do óleo lubrificante sem uso, óleo lubrificante usado e óleo lubrificante recuperado através da termogravimétrica não-isotérmica.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Óleos Lubrificantes

O óleo lubrificante é o produto oleoso mais abundante obtido a partir do refino do petróleo bruto. Sua composição apresenta, basicamente, hidrocarbonetos (compostos orgânicos que contêm átomos de carbono e hidrogênio) e, em baixas concentrações, enxofre, nitrogênio e oxigênio. É um produto inflamável com nível médio de toxicidade, pouco volátil, sem material em suspensão, límpido, com cheiro forte e característico.

Os óleos lubrificantes são elaborados para lubrificar e aumentar a vida útil de peças e motores, formulado para cumprir a função principal de reduzir o atrito e o desgaste entre partes móveis de um motor através da formação de uma película que impede o contato direto entre as partes que se movem. É também função dos óleos lubrificantes, dependendo da aplicação para qual será elaborado, 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 a transferência de determinadas características físico-químicas a outros produtos. Suas variadas aplicações 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 a semilíquida, diferindo em viscosidade e em outras características conforme o uso a que se destinam (GUIA BÁSICO, 2008).

Apesar da grande variedade de óleos lubrificantes existentes no mercado, todos os lubrificantes têm uma importante característica em comum: são todos formados por um óleo lubrificante básico que pode receber aditivos específicos (anticorrosivos, antioxidantes, dispersantes, detergentes, melhoradores do índice de viscosidade, etc.), capazes de proporcionar as características necessárias para as diversas aplicações do óleo lubrificante acabado, sejam automotivas ou indústrias. 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).

3.2. Especificações dos Óleos Lubrificantes Básicos

A portaria nº 130 da ANP (Agencia nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), de 30 de julho de 1999 Art. 1º estabelece que a comercialização de óleos lubrificantes básicos rerefinados no país deverá observar as especificações constantes no regulamento técnico ANP nº 005 30 de Julho de 1999 conforme anexo I da mesma portaria e respectiva **Tabela 1**

Tabela 1 - Especificações dos óleos lubrificantes básicos rerefinados segundo a portaria nº 130, de 30 de julho de 1999.

CARACTERÍSTICAS	NEUTRO LEVE RR	NEUTRO MÉDIO RR	NEUTRO PESADO RR	METÓDO
Aparência	Límpida	Límpida	Límpida	Visual
Cor ASTM, máx.	3,0	4,0	4,5	ASTM D1500
Viscosidade Cinemática, cSt a 40°C	26 a 32	50 a 70	-	NBR 10441 ASTM D445
Viscosidade Cinemática, cSt a 100° C	-	-	9,6 a 12,9	NBR 10441 ASTM D445 NBR 14358
Índice de Viscosidade, min.	95	95	95	ASTM D2270
Índice de Acidez Total, mg KOH/g, máx.	0,05	0,05	0,05	NBR 14248 ASTM D974
Cinzas, % peso, máx.	0,02	0,02	0,02	NBR 9842 ASTM D482

Comprova-se a qualidade de lubrificantes somente após a aplicação e avaliação de seu desempenho em motores de bancada que simulam a realidade da operação em serviço seguido por testes de campo. Porém vários ensaios de laboratório foram desenvolvidos, e combinados, produzem as informações necessárias para acompanhar o desempenho do óleo. Esse conjunto de ensaios denomina-se “Especificação do Produto”. A verificação das propriedades físico-químicas dos óleos far-se-á mediante o emprego das Normas Brasileiras Registradas (NBR), dos métodos da *American Society for Testing and Materials* (ASTM). (Portaria nº 130 da ANP, 1999).

3.3. Propriedades Físico-Químicas dos óleos lubrificantes

De acordo com a ASTM (*American Society for Testing and Materials*) e das normas Brasileiras Registradas (NBR), temos as seguintes definições e características físico-químicas dos óleos (Portaria n° 129 da ANP, 1999).

3.3.1. Viscosidade

A viscosidade (η) é definida como a relação entre tensão de cisalhamento (τ) e o grau de cisalhamento (S) que por vezes é denominada viscosidade dinâmica (absoluta), cuja unidade no sistema internacional é o milipascal (mPa.s), outra unidade constantemente usada é o centipoise (cP), uma homenagem ao físico Poiseulle. A viscosidade é uma das características de fundamental importância em todos os estágios da fabricação dos óleos lubrificantes, visto que ela possui caráter essencial em todos os aspectos da lubrificação, a viscosidade é calculada conforme a Equação 1.

$$\eta = \frac{\tau}{S} \quad (\text{Eq. 1})$$

A viscosidade é a propriedade que determina o valor da resistência interna das moléculas de um fluido em escoar. É uma das características de maior importância do óleo lubrificante, e determinara as condições de manuseio do produto. O método de medição mais empregado atualmente é o de viscosidade cinemática (ν) de produtos líquidos, neste método é medido o tempo que um volume de líquido gasta para fluir (sob ação da gravidade) entre dois pontos de um tubo de vidro capilar devidamente calibrado, é definida como sendo a relação entre a viscosidade absoluta (η) e a massa específica (ρ). A unidade de viscosidade cinemática é expressa em centistokes (cSt) ou em mm^2/s , conforme o Sistema métrico Internacional de Unidades e é calculada conforme a Equação 2:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (\text{Eq. 2})$$

É interessante notar que a viscosidade dos óleos lubrificantes varia muito rápido com o aumento da temperatura, para produtos de petróleo, verificou-se que a relação entre viscosidade cinemática e temperatura segue a Equação de Walther para uma gama de óleos lubrificantes:

$$\text{Loglog}(\nu + 0,7) = A + B \cdot \log T \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde, ν = viscosidade cinemática em centistokes (cSt); T = temperatura em kelvin; A + B = constantes específicas para cada óleo.

É através dessa equação que *American Society for andmaterials* (ASTM) faz a base dos gráficos de viscosidade versus temperatura. As curvas permitem que os dados de viscosidade cinemática versus temperatura sejam representados graficamente como linhas retas, para óleos lubrificantes derivados do petróleo, sendo aplicáveis numa faixa de temperatura em que os lubrificantes sejam líquidos homogêneos.

A viscosidade é uma das principais características físicas a serem caracterizadas nos óleos lubrificantes, uma vez que ela determina a capacidade de carregamento de carga, bem como características como fluidez e fluxo de calor (CARRETEIRO e MOURA, 1998).

3.3.2. Índice de Viscosidade

Índice de Viscosidade é uma característica que indica a variação da viscosidade do óleo de acordo com a temperatura. Quanto maior o índice de viscosidade menor é a variação da viscosidade com a temperatura, característica esta desejável para os óleos que trabalham em aplicações sujeitas a variações de temperatura segundo Portaria nº 130 de julho de 1999.

A ABNT NBR 14358 prescreve os procedimentos A e B para o cálculo do índice de viscosidade de produtos de petróleo, como óleos lubrificantes e correlatos, a partir de suas viscosidades cinemáticas a 40°C e 100°C. NOTA: Os resultados obtidos com o cálculo do índice de viscosidade a partir das viscosidades cinemáticas a 40°C e a 100°C são praticamente os mesmos daqueles obtidos a partir das viscosidades cinemáticas determinadas a 37,78°C e a 98,89°C.

O método mais utilizado para expressar a relação da viscosidade com a temperatura é o empírico denominado índice de viscosidade ou IV, baseado em uma escala empírica como pode ser verificada na Equação 4.

$$IV = \frac{L-U}{L-H} \times 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

L = viscosidade a 40°C de um óleo de índice de viscosidade 0, tendo a mesma viscosidade a 100°C do óleo em estudo

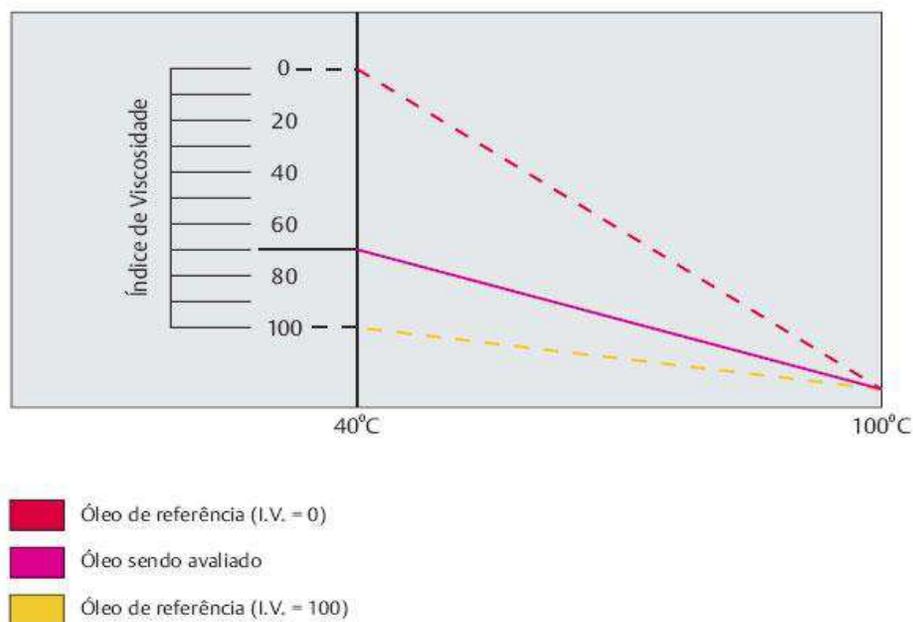
H = viscosidade a 40°C de um óleo de índice de viscosidade 100, tendo a mesma viscosidade a 100°C do óleo em estudo;

U = viscosidade a 40°C do óleo em estudo.

Na Norma ASTM existem tabelas para a determinação do IV(índice de viscosidade) partindo-se ou da viscosidade cinemática ou da viscosidade Saybolt a 40°C e a 100°C (ASTM D-2270).

Os padrões são duas séries de óleos: uma obtida de um cru que foi arbitrariamente considerada índice de viscosidade igual a 100 e outra de um cru, com índice arbitrário de viscosidade igual a zero. Os óleos hipotéticos, com seus valores arbitrários de referência são escolhidos de modo que ambos tenham a mesma viscosidade a 100°C do óleo cujo IV (índice de viscosidade) queremos determinar, para esse método foi desenvolvido um gráfico como mostra a (Figura 1).

Figura 1. Gráfico do índice de viscosidade cinemática, cSt.



Fonte: Óleo para carros, 2011.

3.3.3. Densidade

É a relação existente entre o peso de um determinado volume de matéria e o peso de igual volume de água medido a mesma temperatura. Na prática os métodos mais comumente utilizados para determinar a densidade utilizam hidrômetros ou picnômetros.

Um sistema de unidades muito usado na indústria de petróleo para representar a densidade é a que segue na Eq. 5:

$$API^{\circ} = \frac{141,5}{densidade} - 131,5 \quad (\text{Eq. 5})$$

Verifica-se, portanto que, quando aumentam os graus API, os valores respectivos da densidade diminuem (trabalhos práticos de lubrificação, 2005/2006).

Os produtos derivados de petróleo expandem-se quando aquecidos, isto é, aumentam de volume sem modificar o seu peso. Conhecendo-se a densidade relativa de cada produto, é possível diferenciar imediatamente quais os produtos de maior ou menor peso. Pode-se também ter uma ideia se o produto é de origem parafínica ou naftênica. Normalmente, os óleos lubrificantes parafínicos possuem densidades inferiores aos naftênicos, e estes, aos aromáticos. Devido à medição da densidade ser rápida e fácil de ser realizada, é largamente usada como meio de controle na refinação, pois produtos provenientes de um mesmo tipo de petróleo possuem pontos de ebulição e viscosidade bem definidos e também densidades características (IPIRANGA, s.d.).

3.3.4. Índice de Acidez Total

Indica a eficiência do processo de neutralização dos resíduos ácidos resultantes do tratamento do óleo. 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.

3.3.5. Cinzas

Normalmente a quantidade de cinzas presente nos óleos lubrificantes pode ser resultante da presença de compostos metálicos solúveis em água, assim como de outros metais tais como poeira e ferrugem ou até partículas carbonáceas. O resultado é expresso em porcentagem. A determinação da quantidade de cinzas resultante da queima completa de uma amostra indica a quantidade de matéria inorgânica presente. Em óleos acabados, esse valor é representado principalmente pela parte mineral dos aditivos e permite avaliar, até certo ponto, o grau de detergência dos óleos automotivo é preciso lembrar, entretanto, a possibilidade de existir no óleo aditivos detergentes que não deixam cinzas. (CARRETEIRO e BELMIRO, 2006).

3.3.6. Aparência

De um óleo é uma indicação visual da pureza do óleo. Permite verificar a presença de contaminantes visíveis.

3.4 Composição e Componentes dos Óleos Lubrificantes

3.4.1 Óleo Lubrificante Básico

Estes óleos são a base para a elaboração de uma enorme gama de produtos derivada do petróleo dentre eles os mais conhecidos são os lubrificantes. Os óleos básicos podem ser constituídos segundo sua constituição química em parafínicos e naftênicos.

Os óleos básicos naftênicos são utilizados para a fabricação de óleos isolantes que serão utilizados em transformadores, graxas lubrificantes, fluídos de corte, óleos para compressores e óleos para amortecedores, podendo também ser utilizados como plastificantes de borracha, devido ao seu baixo ponto de fluidez, baixo índice de viscosidade e elevado poder de solvência.

Os óleos básicos parafínicos são utilizados principalmente na elaboração de lubrificantes automotivo, por apresentar um melhor comportamento da viscosidade frente a variações de temperatura. Eles servem de base também para a fabricação de lubrificantes marítimos, ferroviários, óleos industriais, graxas lubrificantes e produtos farmacêuticos, como o óleo mineral (CARRETEIRO e MOURA, 1998).

Existem dois tipos de óleos lubrificantes básicos:

Os óleos lubrificantes básicos minerais - são produzidos diretamente a partir do refino de petróleo.

Óleos lubrificantes básicos sintéticos - são produzidos através de reações químicas, a partir de produtos geralmente extraídos do petróleo (GUIA BÁSICO, 2008).

De acordo com Carreteiro e Moura (1998), os óleos minerais são obtidos do petróleo e, conseqüentemente, suas propriedades relacionam-se à natureza do óleo cru que lhes deu origem e ao processo de refinação empregado. Estes são compostos de parafinas (alcanos), naftalenos (cicloparafinas) e aromáticos.

Óleos básicos sintéticos são óleos obtidos por síntese química, os principais óleos sintéticos em uso atualmente podem ser classificados em cinco grupos:

1. Ésteres de ácidos dibásicos: são superiores aos óleos de petróleo na sua relação viscosidade-temperatura e menos voláteis. Quanto ao poder lubrificante, estabilidade térmica e resistência à oxidação são comparáveis a um bom lubrificante de petróleo. Não é corrosivo para metais, porém tem um acentuado efeito solvente para borrachas, vernizes e plásticos. Empregados como lubrificantes de motores a jato, óleos hidráulicos especiais e óleos para instrumentos delicados.

2. Ésteres de organofosfatos: tem um poder lubrificante muito alto e não são inflamáveis como os óleos de petróleo. Sua volatilidade é baixa e sua relação viscosidade-temperatura é ligeiramente melhor que a dos óleos de petróleo. Sua resistência a oxidação é boa, mas sua estabilidade só é satisfatória até 150°C. Alguns ésteres de organofosfatos têm tendência de hidrolisar podendo formar ácidos fosfóricos corrosivos. São usados como fluidos hidráulicos, em que a resistência ao calor é importante, e como lubrificantes a baixa temperatura.

3. Ésteres de silicatos: estes compostos possuem qualidades de baixa volatilidade e relação viscosidade-temperatura que os colocam entre os melhores sintéticos. Entretanto sua estabilidade térmica e hidrolítica deixam a desejar. Depósitos abrasivos podem ser formados a temperaturas superiores a 200°C. Em presença de água, os silicatos se decompõem formando um gel e sílica abrasiva. São usados como fluidos de transferência de calor, fluidos hidráulicos de alta temperatura e como constituintes de graxas especiais de baixa volatilidade.

4. Silicones: estes óleos encontram campo particularmente em aplicações que requerem a mínima variação possível da viscosidade com a temperatura, essa relação viscosidade-temperatura do silicone é superior não apenas à dos óleos minerais, mas à de todos os outros sintéticos. Sua volatilidade é muito baixa, a resistência a oxidação é muito alta e são muito boas suas estabilidades térmicas e hidrolítica. São usados para munhões de aço contra mancais de zinco, bronze, náilon, cromo ou cádmio.

5. Compostos de ésteres de poliglicol: são usados como lubrificantes em diversas aplicações e também como fluidos hidráulicos especiais. Esses compostos têm excelente relação viscosidade-temperatura e superamos óleos minerais em baixa volatilidade, estabilidade térmica, resistência à inflamação e poder lubrificante. Entretanto, perdem na resistência à oxidação, mas os produtos de sua oxidação não tendem a formar borra. Os ésteres de poliglicol podem ser melhorados por aditivos antioxidantes. Existem compostos em diferentes viscosidades, solúveis ou não em água.

As vantagens dos óleos lubrificantes básicos sintéticos sobre os óleos lubrificantes básicos minerais é possuir uma maior estabilidade térmica, melhor resistência a oxidação, mais resistência a altas temperaturas, melhores propriedades a baixas temperaturas e menor volatilidade. No entanto, os óleos lubrificantes básicos apresentam um menor custo e são mais fáceis de serem “recicláveis” sendo a melhor opção para determinadas aplicações. É importante destacar que os óleos lubrificantes básicos minerais são considerados uma matéria-prima nobre e correspondem a uma pequena fração do petróleo. No Brasil, quase todo óleo lubrificante básico consumido é de origem mineral (GUIA BÁSICO, 2008).

Os óleos minerais parafínicos são constituídos, predominantemente, de alcanos. Já os óleos minerais naftênicos são constituídos, predominantemente, de compostos cíclicos não aromáticos (cicloalcanos) e os óleos minerais aromáticos são constituídos, predominantemente, de compostos aromáticos. Os óleos básicos minerais aromáticos são inadequados para fins de lubrificação devidos, principalmente, ao baixo índice de viscosidade (IV), baixa resistência a oxidação e alta toxicidade (CARRETEIRO e BELMIRO, 2006).

3.4.2. Aditivos

São substâncias que adicionados aos óleos básicos minerais ou sintéticos melhoram algumas características já existentes e podem ainda fornecer propriedades completamente novas. Cujas finalidades é adequar o lubrificante acabado, para que este desempenhe todas as funções que os motores internos exigem.

Os principais tipos de aditivos normalmente usados em lubrificantes básicos para formar um óleo lubrificante acabado são de acordo com o GUIA BÁSICO (2008): antioxidantes; anticorrosivos; antiespumantes; detergente; dispersante; melhoradores de índice de viscosidade; rebaixadores de ponto de fluidez.

As principais funções desempenhadas pelos aditivos e as substâncias usadas:

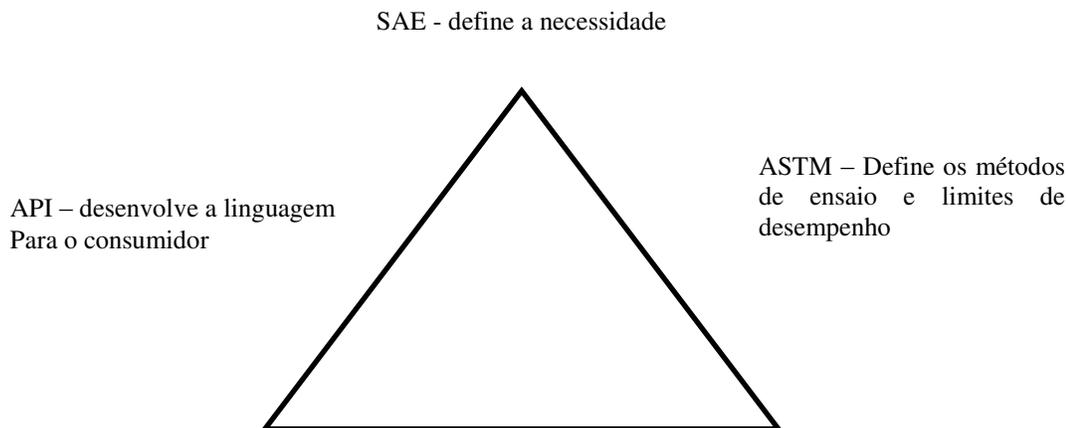
- Antioxidantes – Reduzir a oxidação do lubrificante, que tendem a sofrer esse tipo de deterioração quando entra em contato com o ar, mesmo dentro do motor. As substâncias usadas para compor esses aditivos são os ditiosulfatos, fenóis e aminas.

- Anticorrosivos – neutraliza os ácidos que se formam durante a oxidação e provocam a corrosão de superfícies metálicas. As substâncias usadas para compor os mesmos são os ditiofosfatos de zinco e bário e sulfonatos.
- Antiespumantes – Evita a formação de espumas que tendem a se formar devido a agitação dos lubrificantes e prejudicam a eficiência do produto. As substâncias usadas para compor esse aditivo são siliconas e polímeros sintéticos.
- Detergentes e Dispersantes – Reduz a formação de laca, impede 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 estes aditivos são sulfonatos, fosfonatos e fenolatos.
- Melhoradores de índice de viscosidade – O uso deste aditivo faz com que a viscosidade do óleo varie menos com a variação da temperatura. Vários polímeros possuem essas propriedades de modificar o índice de viscosidade, tais como, copolímeros de olefinas, copolímero de estireno e butadieno entre outros, porém um dos mais usados são os polimetacrilatos.
- Rebaixadores de ponto de fluidez – Impedir que os óleos “engrossem” ou congelem, mantendo sua fluidez sob baixas temperaturas.

3.5. Classificação dos Óleos Lubrificantes

Em função das necessidades das indústrias automobilísticas três entidades nos Estados Unidos, SAE (*Society of Automotive Engineers*), API (*American Petroleum Institute*) e ASTM (*American Society for Testing and Materials*), construíram um grupo de trabalho para desenvolverem em conjunto, novas especificações, acompanhamento do desempenho, atualização e criação de novos métodos de análises (Figura 2). Se o grupo concorda com que uma nova categoria seja necessária, faz uma solicitação oficial a ASTM para que possam 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. Distribuição de tarefas de cada unidade. Ilustra a relação entre a SAE, API e ASTM no desenvolvimento de novos produtos.



Fonte: Rugeet *al*, 1994.

De acordo com Kimura (2010), a classificação dos lubrificantes surgiu de uma necessidade que os engenheiros das fábricas de automóveis e os petroleiros tinham em padronizar seus produtos para serem melhores identificados pelo consumidor. As siglas que formam essa classificação atualmente são baseadas em normas de acordo com seu uso, qualidade e destinação. O produto é classificado após testes específicos que determinam as funções, composições, características físicas, entre outros requisitos.

Atualmente existem diversos órgãos reguladores que classificam óleos lubrificantes, dentre eles:

SAE – *Society of Automotive Engineers*: É a classificação mais antiga para lubrificantes automotivos para motor e transmissão, definindo faixas de viscosidade e não levando em conta os requisitos de desempenho. Sua criação começou no início de 1900 quando os grandes produtores de carros começaram a surgir nos EUA e Europa e foi oficializada em 1905, tendo como 1º presidente Andrew Riker e como o 1º vice – presidente, Henry Ford, quem se tornaria mais tarde um marco na história.

API - *American Petroleum Institute*: Seu começo pode ser rastreado a partir da 1ª Guerra Mundial, quando o Congresso e indústrias de petróleo e gás natural americanas trabalharam juntas para se fortalecerem. A API foi oficialmente estabelecida em 20 de março de 1919 e elaborou, em conjunto com a ASTM (*American Society for Testing and Materials*), especificações que definem níveis de desempenho que os óleos lubrificantes devem atender.

ACEA – Association des Constructeurs Européens d'Automobile: Associa alguns testes da classificação API, ensaios de motores europeus (Volkswagen, Peugeot, Mercedes Benz, etc.) e ensaios de laboratório.

JASO – Japanese Automobile Standards Organization: Define especificação para a classificação de lubrificantes para motores dois tempos (FA, FB e FC, em ordem crescente de desempenho).

A qualidade dos óleos lubrificantes automotivos é definida pelo seu comportamento e desempenho em motores normais da série, em motores especiais de testes e através de provas de laboratório com a finalidade de definir o comportamento em condições reais de serviço. Apesar de existirem diversos órgãos reguladores de óleos lubrificantes no Brasil, os sistemas de classificação de serviços dos óleos automotivos mais utilizados e aceitos, são os sistemas SAE e API (IPIRANGA, s.d.).

3.5.1. Classificação API

Esta classificação foi criada pelo Instituto Americano do Petróleo (*American Petroleum Institute*), ela diferencia os óleos pela aplicação e desempenho através de duas letras. A primeira, que pode ser “C” (*Compression Ignition ou Commercial*) ou “S” (*Spark Ignition ou Service*), isto é, trata-se de óleos encontrados em postos de gasolina ou em outros pontos de venda está letra identifica respectivamente aplicação em motores de ciclo Diesel ou ciclo Otto (gasolina, álcool, GNV). A segunda letra segue a sequência alfabética e indica o nível de desempenho do lubrificante; quanto mais próxima do “Z” for, maior desempenho terá o óleo (GUIA BÁSICO, 2008).

É importante ressaltar que a resolução da ANP nº 10/2007 estabelece que o nível de desempenho mínimo a ser comercializado no Brasil é o CF, e também, que a API já considera como obsoletos os níveis de CA a CG.

Os óleos lubrificantes utilizados em motores usam a classificação API:

- Gasolina – SE; SF; SG; SH; SI; SJ; SL e SM.
- Diesel – CC; CD; CE; CF-4; CG-4; CH-4 e CI-4.

A classificação API que define o nível de aditivação. Uma sequência de testes e nos laboratórios e em campo feita em motores é definida e recebe um nome, por exemplo, API SJ.

A sequência de testes determina os padrões de condições que os componentes internos do motor devem apresentar após rodar com o lubrificante em teste. Estes padrões levam em conta o nível de proteção, desgaste dos componentes, limpeza, contaminação, entre outros. Quanto mais alta a classificação, maior o poder de proteção do óleo lubrificante. Um SJ, por exemplo, é melhor que um SH e assim por diante, empregar um óleo de categoria mais avançada só traz benefícios ao motor que irá trabalhar com melhores índices de lubrificação e terá menores chances de ocorrer problemas, como formação de borra nos dutos.

Para motores a diesel, a lógica é a mesma, mas a nomenclatura é a diferente, os óleos mais comuns são CD, CE, CF-4, CG-4 e CH-4, sendo este último o mais moderno (Classificação dos óleos lubrificantes – parte 2).

As classificações da API são feitas a partir de testes padronizados, sob condições operacionais controladas denominadas “sequências de testes”. Em cada uma dessas sequências é avaliado o desempenho do óleo lubrificante nas várias partes de um motor sob condições variadas de funcionamento, como temperatura, rotação, carga, tipo de combustível e outros parâmetros, sendo as mesmas rigidamente controladas dentro dos padrões de testes estabelecidos para cada sequência.

Para classificar os lubrificantes de acordo com seu desempenho, os resultados obtidos em cada sequência de testes, são comparados com padrões, que determinam os requisitos mínimos estabelecidos, quanto a formação de borra, vernizes, desgaste, corrosão e oxidação do óleo. Estes requisitos mínimos são quantificados na forma de atribuição de notas, para cada sequência, sendo que cada categoria de serviço API tem um número mínimo de pontos a serem atingidos nestas sequências para poderem ser classificadas dentro de um determinado nível de desempenho. Os níveis API de desempenho determinam a qualidade mínima na qual um determinado óleo se enquadra. Isso significa dizer que quando um óleo atinge a mais alta classificação API, este óleo atende os níveis inferiores a ela.

O sistema API divide a classificação em uma série “S”, para níveis de desempenho associados com óleos utilizados em veículos de passeio leve, geralmente movido a gasolina ou a álcool e uma série “C”, que relacionada com os veículos comerciais movidos geralmente por motores a diesel. Os óleos especialmente formulados para motores a gasolina ou álcool, nem sempre são apropriados para lubrificar os motores a diesel e vice-versa (IPIRANGA, s.d.).

3.5.2. Classificação SAE

Criada pela Sociedade dos Engenheiros Automotivos dos Estados Unidos (*Society of Automotive Engineers*), classifica os óleos lubrificantes única e exclusivamente por sua viscosidade por meio da atribuição de um número que, quanto maior este número indicará um lubrificante mais viscoso. Nesse sistema, os lubrificantes são divididos em três categorias altas temperaturas (“verão”), baixas temperaturas (“inverno”) e multiviscosos (“ano todo”), como mostra a Figura 3;

- Óleos de Verão: SAE 20, 30, 40, 50, 60

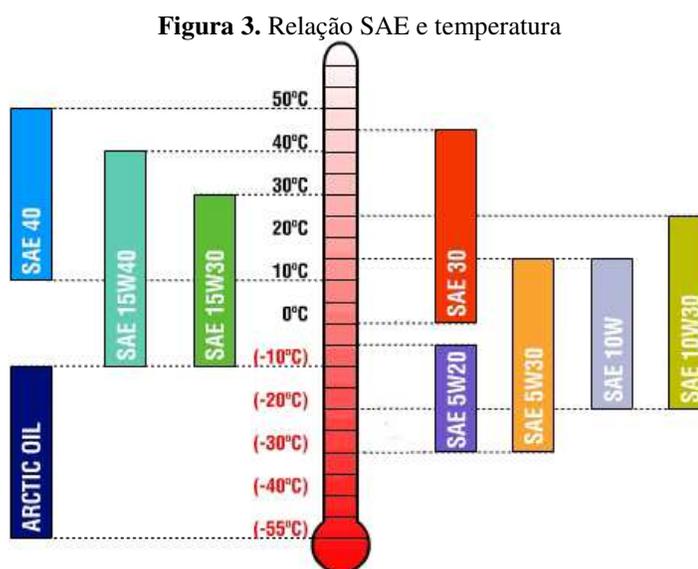
- Óleos de Inverno: SAE 0W, 5W, 10W, 15W, 20W, 25W

- Óleos multiviscosos (inverno e verão): SAE 20W-40, 20W-50, 15W-50

Obs.: a letra “W” vem do inglês “winter” que significa inverno.

Por esse sistema, os lubrificantes são classificados através dos indicadores de 0 W a 25W, para viscosidade em baixas temperaturas, indicadores de 20 a 60, para viscosidade em altas temperaturas e com códigos duplos compatíveis com os anteriores (por exemplo SAE 20W-40, 20W-50, 15W-50), no caso de lubrificantes multiviscosos (GUIA BÁSICO, 2008).

Um óleo classificado como multiviscoso, significa que sua viscosidade medida a baixa temperatura está dentro da faixa estabelecida para uma classificação de um grau de viscosidade com a letra “W” e cuja viscosidade a 100°C está dentro da faixa estabelecida para uma classificação sem a letra “W” (IPIRANGA, s.d.).



Fonte: Óleo para carros, 2011.

Para cada motor, os fabricantes testam os diferentes tipos de óleos (como os da figura acima), e verifica aquele que melhor se adéqüe nas condições de trabalho exigidas pelo motor (ÓLEO PARA CARROS, 2011).

O uso de lubrificantes inadequados pode causar sérios danos aos motores e mecanismos, podendo aumentar a poluição do meio ambiente (GUIA BÁSICO, 2008).

3.6. 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 (PARK *et al.*, 2009). 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.

A introdução dos aditivos aos lubrificantes tem como finalidade agregar a estas importantes características, como dispersância ou dispersividade, detergência, inibidora, antidesgaste, antioxidante, anticorrosiva, antiespumante, modificar a viscosidade, emulsionar, baixar o ponto de fluidez etc. A quantidade de aditivos recomendada pelos fornecedores varia, em média, de 0,5 a 28% em volume. Para formular esses aditivos, várias substâncias químicas são adicionadas ao óleo básico para que o lubrificante apresente um bom desempenho. Além disso, o óleo 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 vêm sendo amplamente usadas para caracterizar óleos lubrificantes e também em outros derivados de petróleo (PARK *et al.*, 2009; TSAI, 2011).

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 (GHOUTI e ATOUM, 2009).

No caso dos lubrificantes, uma alternativa para a sua destinação depois de usados é a incineração devido ao seu grande poder calorífero, no entanto, por se tratar de um material de origem não renovável (óleos 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 perde a eficiência, a reciclagem pode ser a alternativa mais viável não apenas do ponto de vista tecnológico bem como econômico e ecológico (HAMAD, 2005; KANOKKANTAPONG *et al.*, 2009).

Alguns dos processos utilizados na reciclagem são de natureza física, isto é, utilizam apenas as diferentes propriedades físicas dos componentes para separá-los. Outros empregam reações químicas para obter produtos e a purificação dos mesmos (HAMAD, 2005; RINCÓN *et al.*, 2007; LAM, 2010; MAJANO e MINTOVA, 2010; AL-ZAHRANI e PUTRA, 2013). Os processos empregados são:

- Sedimentação: consiste em deixar o óleo base num funil de separação de dois litros, sem agitação por um período de 48 horas.
- Filtração: consiste em fazer passar o óleo através de certos materiais que retêm as partículas sólidas. Os aparelhos filtrantes variam largamente em função do princípio 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. Neste processo retira-se gases dissolvidos, bem como água e misturas de solventes que podem estar presentes no lubrificante.
- Extração com solvente: é um processo bastante empregado, pois pode ser utilizado para qualquer tipo de óleo parafínico. 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 ácido 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 faixa de destilação a mistura que constitui o óleo usado. É especialmente empregue para reduzir a quantidade de derivados asfálticos.

Alguns trabalhos têm sido feitos sobre a determinação de metais (SILVEIRA *et al.*, 2006; SILVEIRA *et al.*, 2010) e outros contaminantes (KANOKKANTAPONG *et al.*, 2009; GUAN *et al.*, 2011; MENZEL *et al.*, 2012) em óleos lubrificantes. Porém, um trabalho que recupere óleos lubrificantes usados e faça sua caracterização química e físico-química relacionando estas propriedades com aqueles encontrados em óleos lubrificantes novos ainda não foi relatado. 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.

3.6.1. Processo de Recuperação

Há vários processos de recuperação do óleo lubrificante usado ou contaminado. Rerrefino é a denominação dada aos processos industriais destinados a remoção de contaminantes, produtos

de degradação e aditivos dos óleos lubrificantes usados ou contaminados, conferindo-lhes características de óleos básicos, conforme legislação específica.

Portanto, é essencial lembrar que embora já existam inúmeras técnicas de rerrefino e conceitualmente possam ser implementadas diversas outras, todas devem ter em comum as seguintes características:

- Flexibilidade para atender as diferentes composições do óleo usado ou contaminado;
- Extração da máxima quantidade do óleo básico possível;
- Fornecimento de óleo básico dentro das especificações estabelecidas pelo órgão regulador da indústria do petróleo.

As tecnologias conhecidas para a recuperação de óleos lubrificantes usados ou contaminados são: Ácido- Argila com Termocraqueamento; Desasfaltamento à propano (PDA); utilizando alto vácuo e alta temperatura e Extração por solventes, outras tecnologias ainda estão em desenvolvimento. De acordo com a resolução ANP n° 19, de 18.6.2009, são as principais tecnologias de rerrefino do óleo lubrificante usado ou contaminado:

3.6.1.1. Processo de recuperação Ácido - Argila.

Este processo de recuperação 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. A operação de decantação e desidratação já foi descrita, antecede o pré-tratamento térmico. Um avanço tecnológico desse processo foi à 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 mm de Hg, temperatura de 35°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: a Redução de 50% no consumo de ácido sulfúrico; a Redução em torno de 1% no consumo de argila ativada; a Redução de 40% na quantidade do ácido residual formado; a aumento de 4% no rendimento do processo.

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 e cal. A mistura é aquecida para promover a adsorção dos produtos indesejáveis e conseqüentemente a clarificação e neutralização. A mistura óleo, terra e cal passam por filtro prensa para separar a terra e a cal. Esta torta é usada na indústria cimenteira ou cerâmica. No final é obtido o óleo básico mineral rerrefinado com as mesmas características do óleo básico virgem (GUIMARÃES, 2006).

3.6.1.2. Processo Evaporador de Filme

Este método foi desenvolvido e patenteado pela Pflauser&CoLtda, dos Estados Unidos. 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. Destilação Flash – uma vez desidratado, o óleo é bombeado para o forno onde é aquecido a 280° C e transferido para o vaso de flash e amento (separação por expansão brusca) a uma pressão de 15 mm de Hg. 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 mm de Hg, 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, 2005).

A empresa Lwart é a maior empresa de rerrefino do Brasil e opera com o processo de destilação em evaporador de película (TFE- *Thin Film Evaporator*) sendo os destilados produzidos tratados por etapa de clarificação/ neutralização por ácido- argila. O resíduo de destilação a vácuo denominado de borra neutra pode ser encaminhada para indústrias cimenteiras ou usadas na composição de asfaltos (CERQUEIRA, 2004).

3.6.1.3. Desasfaltamento por Propano

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

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

Quando se colocam em contato duas fases de composições diferentes, pode ocorrer a transferência de componentes de uma fase a outra e vice-versa. Esta transferência entre as fases ocorre até que o estado de equilíbrio seja atingido.

Uma mistura líquida pode, às vezes, ser separada pelo contato com um segundo solvente líquido. Os componentes da mistura são solúveis, em diferentes graus, no solvente. No caso ideal, o componente a ser extraído é solúvel no solvente, e os outros componentes são insolúveis. Então, o soluto é o único componente transferido da mistura inicial para a fase do solvente. Depois do contato entre a carga e o solvente, as duas fases líquidas imiscíveis e de diferentes densidades formadas são denominadas de extrato (a fase mais rica em solvente que acolhe o soluto) e refinado (a fase mais pobre em solvente de onde foi extraído o soluto). Removendo-se o solvente do extrato e do refinado obtém-se o produto extraído e o produto refinado. A esse processo damos o nome de extração.

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).

Os critérios para a escolha do solvente ideal para o processo de extração podem ser agrupados em classes, cada qual com sua importância relativa para cada processo. Estes critérios estão relacionados à:

Separabilidade do Solvente - O solvente deve ser capaz de provocar a formação de uma fase separada da fase rica em co-solvente, além de ser facilmente separável daquela fase. Cinco critérios estão relacionados a esta capacidade:

1. Solubilidade: o solvente ao ser adicionado à carga deve provocar a formação de duas fases. Solvente e soluto devem ser miscíveis, enquanto que solvente e co-solvente devem ser praticamente imiscíveis.
2. Densidade: a densidade do solvente deve ser bem diferente da densidade do co-solvente para que seja possível a separação das fases formadas, até mesmo por decantação (eliminando o uso de outros dispositivos de separação).
3. Tensão interfacial: as fases formadas pela adição do solvente se apresentam sob a forma contínua e dispersa. A fase dispersa, seja ela refinada ou extrato, deve apresentar elevada tensão interfacial, de forma a provocar o rápido coalescimento das gotas formadas.
4. Estabilidade e reatividade química: o solvente não deve reagir com as outras substâncias do sistema, nem deve ser quimicamente instável.
5. Viscosidade: a transferência de matéria é favorecida por baixas viscosidades (bombeamento turbulento).

Performance do Solvente - Considerando-se como performance a capacidade do solvente de extrair o soluto da carga, três fatores adquirem importância:

1. Coeficiente de distribuição do soluto nas duas fases: definido como a relação da concentração do soluto na fase extrato para a da fase refinado, este coeficiente indica a tendência de distribuição do soluto nestas fases. Se a relação for superior a um, melhor será a recuperação do soluto pelo solvente.
2. Seletividade: traduz a capacidade de o solvente extrair o soluto sem extrair o co-solvente, sendo expressa pela relação entre os coeficientes de distribuição do soluto e do co-solvente. Se a relação for superior a 1, maior será a eficácia do solvente para a extração do soluto.
3. Capacidade: quantidade de solvente necessária para tratar a carga. Quanto menor for esta quantidade, melhor será a extração em termos de processo e de custo.

Aceitabilidade do Sistema: Entre os outros critérios que afetam a escolha do solvente, pois influem no custo do processo e na operação, temos:

1. Corrosividade: quanto menor for a corrosão provocada pelo solvente, menor será o custo operacional.
2. Pressão de vapor: quanto menor for a pressão de vapor, menor será a pressão de operação e menores serão as perdas de produto.
3. Inflamabilidade e toxicidade: quanto menos inflamável e tóxico for o solvente, menores serão os riscos associados à sua utilização.
4. Recuperabilidade: após extrair o soluto da carga, o solvente deve ser facilmente separado deste para ser reutilizado. Esta separação normalmente é feita por destilação (flash ou fracionada), exigindo adequada volatilidade relativa.
5. Custo e disponibilidade: fatores decisivos para a escolha de um solvente quando ocorrer mais de uma possibilidade de uso.

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais

O solvente orgânico usado foi o (propan-2-ol) da marca Panreac. Os óleos lubrificantes são de base mineral e sua classificação de viscosidade é: SAE 20 W- 40 (multiviscoso), os óleos foram adquiridos no comércio local. Os óleos lubrificantes usados foram fornecidos por Postos de Combustíveis da Cidade de Cuité – PB, retirados de veículos específicos em motores a diesel. Um dos óleos em estudo foi submetido a uso por 5000 km em motor diesel de veículo modelo caminhonete. A outra amostra de óleo foi submetida a um período maior de uso cerca de 10.000 km rodados no mesmo veículo modelo caminhonete em motor diesel. Antes do processo de recuperação, o óleo foi tratado em um evaporador rotativo a 60°C sob vácuo para eliminar a água e os hidrocarbonetos leves. Muitos tipos decompostos encontrados nos óleos lubrificantes usados são indesejáveis para sua formulação e modificam seus parâmetros de solubilidade dos componentes do óleo no solvente. As propriedades químicas e físico-químicas dos óleos usados e dos óleos recuperados foram determinadas.

4.2. Procedimento de troca do óleo lubrificante usado

4.2.1. Coleta do óleo lubrificante a 5.000 km

O óleo foi coletado em uma oficina mecânica, com o motor ainda quente para facilitar o escoamento do mesmo, após o procedimento de retirada do óleo usado, foi colocado um óleo novo e anotado a quilometragem do veículo, o óleo foi coletado em uma embalagem usada do próprio óleo lubrificante, com o devido cuidado para não haver contaminação, em seguida foi levado ao laboratório para recuperação.

4.2.2. Coleta do óleo lubrificante a 10.000 km

O processo de coleta a 10.000 km aproximadamente seguiu a mesma metodologia apresentada no item 4.2.1.

4.3. Procedimento de Extração (Recuperação ou Rerrefino)

Este processo de extração do óleo base foi realizado no laboratório de química orgânica do CES/UFCG – Cuité. Para realizar a extração, foram utilizados béqueres, bastão de vidro, tubos de ensaio, balança semi-analítica (marca Bioprecisa, modelo JH 2012), centrífuga (marca CentriBio, modelo 80-2B, ver **Figura 4**) e evaporador rotativo (marca Quimis, ver **Figura 5**), além do solvente polar propan-2-ol e dos óleos lubrificantes coletados.

Figura 4. Centrífuga usada nos experimentos



Fonte: Arquivo pessoal

Figura 5. Evaporador rotativo usado nos experimentos



Fonte: Arquivo pessoal.

Inicialmente colocou-se aproximadamente 40g do óleo lubrificante usado e 120g do solvente em proporção em massa de 3:1 solvente/óleo, em seguida foram agitadas homogeneizando a mistura para obter-se misturas adequadas, observou-se a sedimentação de partículas. Em seguida, as misturas foram submetidas a processo de centrifugação. Após centrifugação a 800 rpm por 15 min, o sedimento (aditivos, impurezas, partículas carbonáceas e etc.) foi separado da mistura do solvente e do óleo e depositou-se no fundo dos tubos de ensaio (**Figura 6**), obtendo-se duas fases da mistura, uma composta por solvente com óleo base e na outra os sedimentos. Em seguida transferiu-se a fase solvente com óleo para o balão do evaporador rotativo, onde procedeu-se a separação do solvente e óleo base usando temperatura de 60°C; O solvente foi recuperado e o óleo base extraído e armazenado em garrafas plásticas devidamente limpas e secas; o óleo extraído foi submetido à caracterização por meio de análises. O sedimento que ficou nos tubos de ensaio e no béquer foi armazenado para que outros trabalhos fossem realizados posteriormente.

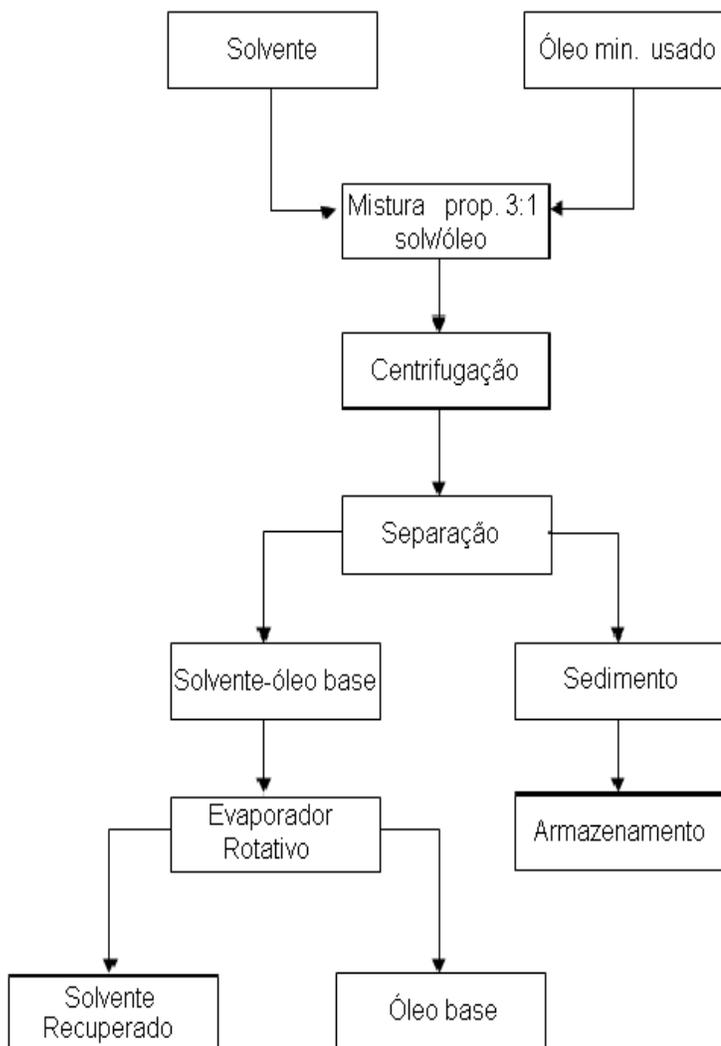
Figura 6. Tubos de ensaios com os sedimentos



Fonte: Arquivo pessoal.

O fluxograma apresentado na **Figura 7** mostra as etapas da recuperação dos óleos usados através da extração por solventes polar, começando pelas matérias-primas; o óleo mineral usado e o solvente; terminando com o solvente e o óleo base recuperado. O solvente recuperado pode ser usado em outras extrações e o óleo base mineral rerefinado, seguiu para caracterização e posterior readitivação para que possa ser usado a seguir.

Figura 7. Fluxograma de extração do óleo lubrificante básico



4.4 Caracterização Físico-Química

4.4.1 Densidade e Grau API

A densidade foi medida usando um densímetro digital marca Mettler Toledo, modelo DA-110M, usando a norma ASTM D4052 (<http://www.astm.org/Standards/D4052.htm>). A partir da densidade relativa calculou-se o grau API e para chegar aos resultados, utilizou-se a seguinte Equação:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d} - 131,5$$

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. O Grau API é uma forma de expressar a densidade do petróleo, através de um índice adimensional. O grau API é maior quando o petróleo é mais leve. Petróleos com grau API maior que 30 são considerados leves; entre 22° e 30° API, são médios; abaixo de 22° API, são pesados; com grau API igual ou inferior a 10°, são petróleos extrapesados. Quanto maior o grau API, maior o valor do petróleo no mercado (NÓBREGA, 2009).

4.4.2 Cinzas

A determinação de cinzas dos óleos lubrificantes foi realizada de acordo com a norma ASTM D482 <http://www.astm.org/Standards/D482.htm>.

Iniciou-se este procedimento pesando-se os cadinhos, colocou-se cerca de 2g da amostra nos cadinhos, em seguida levou-se para a mufla onde se elevou a temperatura gradualmente de 550 – 600°C, após atingir a temperatura ideal calcinou-se a amostra por 4 horas; em seguida as amostras foram retiradas, sendo colocadas em dessecador para esfriar e em seguida ser pesada. Após a pesagem da amostra foram realizados cálculos. Esta análise foi realizada em triplicata no laboratório de Biocombustíveis e Química Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande – Centro de Educação e Saúde – Cuité.

4.4.3. Índice de Acidez Total

O Índice de Acidez Total de um lubrificante é a quantidade de base expressa em miligramas de hidróxido de potássio, necessária para neutralizar todos os componentes ácidos presentes em um grama da amostra. O índice de acidez será determinado de acordo com a norma ASTM D-664 (<http://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D664-01.htm>).

Esta análise foi realizada no Laboratório de Biocombustível e Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande – Centro de Educação e Saúde – Cuité.

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:

$$\text{índice de acidez} = (a \cdot f \cdot M \cdot e) / P$$

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.

4.4.2 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. A viscosidade cinemática é o produto desse tempo pela constante de calibração do viscosímetro.

A viscosidade cinemática foi determinada em um viscosímetro do tipo ISL modelo TVB 445, na temperatura de 40°C. Os ensaios seguirão a norma ASTM D 445 (ANAND *et al.*, 2010; <http://www.astm.org/Standards/D445.htm>).

O índice de viscosidade será analisado obedecendo a ASTM D2270 (<http://www.astm.org/Standards/D2270.htm>), onde pode ser realizado o cálculo do índice de viscosidade a partir da viscosidade cinemática utilizando um software aprovado pela norma vigente.

4.5. Análise Térmica

A Termogravimetria (TG) foi utilizada para estudar o perfil da decomposição térmica dos óleos lubrificantes usados em relação aos óleos lubrificantes recuperados, sob condições não-isotérmicas. As curvas TG/DTG foram obtidas na UFPB/LACOM, em um analisador térmico simultâneo, marca TA Instrumentos, modelo SDT-2960, utilizando atmosfera oxidante (ar), com fluxo de 110 mL min⁻¹, na razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, massa de 10,0 ± 0,5 mg, intervalo de temperatura de 25 a 800 °C, utilizando-se cadinhos de alumina.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das análises realizadas sobre as amostras dos óleos usados e o óleo sem uso se encontram na **Tabela 2**.

Tabela 2. Resultados das análises realizadas sobre as amostras de óleos usados e óleo sem uso.

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

Os resultados obtidos nas amostras de óleo usado, do óleo sem uso são comparados com os limites estabelecidos pela portaria nº 130 de 30 de julho de 1999, da ANP apresentados na **Tabela 1**, observou-se que os valores para as amostras dos óleos usados estão acima dos limites estabelecidos, no entanto, os óleos sem uso estão dentro dos limites estipulados. Verificou-se uma diminuição nas viscosidades das amostras de óleos usados em relação ao óleo sem uso, provavelmente resultado do desgaste dos aditivos presentes no óleo sem uso.

5.1 Rendimentos da Extração

Os rendimentos obtidos a partir da extração feita através do solvente polar: propan-2-ol, nos óleos utilizados por 5.000km e 10.000km, estão apresentados na **Tabela 3**.

Tabela 3. Rendimentos da extração através do solvente polar e usos submetidos aos óleos.

Amostras	Propan-2-ol
Óleo usado a 5.000km	30,58%
Óleo usado a 10.000km	22,06%

De acordo com os resultados verificou-se que o solvente propan-2-ol mostrou um pequeno rendimento na extração, esse fato deve-se por este 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.

5.2 Densidade e Grau API

Os valores das densidades relativas e do Grau API obtidos a partir das amostras de óleo extraídas encontram-se na **Tabela 4**. Determinou-se de acordo com a norma ASTM D1510.

Tabela 4. Valores de Densidade e Grau API em relação ao uso e ao solvente utilizado na extração.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Grau API
Óleo a 5.000km recuperado	0,89	28,25
Óleo a 10.000km recuperado	0,90	26,28

Conforme os valores encontrados nas densidades relativas e grau API pode-se verificar comparando esses valores com a literatura que os óleos resultantes da extração estão dentro do padrão para óleo base de lubrificante automotivo, já que esses óleos são óleos parafínicos neutro médio. Verificamos que o óleo a 10.000km encontra-se no limiar do intervalo para ser definido como neutro médio, uma vez que os óleos recuperados estão na faixa de $33 >^{\circ}\text{API} > 27$, confirmando que se trata de óleo parafínico neutro médio, esse valor abaixo do intervalo pode caracterizar alguma contaminação por água.

5.3. Teor de Cinzas

Os valores encontrados para o teor de cinzas das amostras extraídas por solvente e suas respectivas quilometragens em uso serão apresentados na **Tabela 6**.

Tabela 5. Teores de cinza extraídas das amostras em relação ao uso e ao solvente utilizado.

Propriedade	Amostra	propan-2-ol
Cinzas (%)	5.000 Km	0,004
	10.000 Km	0,005

Se comparado os resultados obtidos com a tabela de especificações de óleo base rerrefinado, divulgada pela portaria nº130 de 1999 da ANP (**Tabela 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 e nas amostras rerrefinadas, pode-se constatar que houve uma redução importante dos valores encontrados para os óleos usados e para os rerrefinados, o que caracteriza que o processo foi eficiente na remoção de possíveis partículas carbonáceas e contaminantes em geral.

5.4.Índice de Acidez

Os resultados encontrados para Índice de Acidez das amostras extraídas estão apresentados na **Tabela 6**.

Tabela 6. Índice de Acidez das amostras em relação ao uso e ao solvente usado na extração.

Propriedade	Amostras	Propan-2-ol
Índice de Acidez (mg KOH/g)	5.000 Km	0,0398±0,001
	10.000 Km	0,0396±0,000

Verificou-se que 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 apresentados na **Tabela 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, pode-se perceber que houve uma redução na quantidade de substâncias ácidas presentes nas amostras recuperadas.

5.5. Aspecto Visual

Tabela 7. Indicação do aspecto visual das amostras em relação ao uso e ao solvente utilizado na extração.

Propriedade	Amostras	propan-2-ol
	5.000km	Escuro/opaco
Aspecto visual	10.000km	Escuro/opaco

Neste processo de recuperação do óleo lubrificante não foi realizada a etapa de clarificação, logo todas as amostras recuperadas obtiveram um aspecto escuro característico dos óleos usados, diferindo do óleo novo que possui aspecto límpido. Porém o fato de apresentar aspecto não é prioritário em se tratando de óleos lubrificantes, pois o que interessa é a eficiência do mesmo em lubrificar. A cor é normalmente usada para padronizar um produto ou diferenciar um fabricante do outro.

5.6. Viscosidade

Os valores encontrados para a viscosidade das amostras de óleos recuperados estão apresentados na **Tabela 8**.

Tabela 8. Viscosidade das amostras de óleo recuperadas em relação ao uso e ao solvente utilizado na extração.

Propriedade	Amostras	Solvente (propan-2-ol)
Viscosidade (cSt)	Óleo a 5.000km	59,3
	Óleo a 10.000km	67,5

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 (Tabela1). 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.

5.7 Análise Térmica

As curvas TG foram obtidas em condições não-isotérmicas. Na **Tabela 9** observam-se os dados extraídos das curvas TG das amostras de óleo lubrificante novo e dos óleos lubrificantes usados, em atmosfera de ar, nas diferentes quilometragens de uso.

Figura 8. Curvas TG/DTG do óleo lubrificante mineral sem uso em atmosfera de ar sintético.

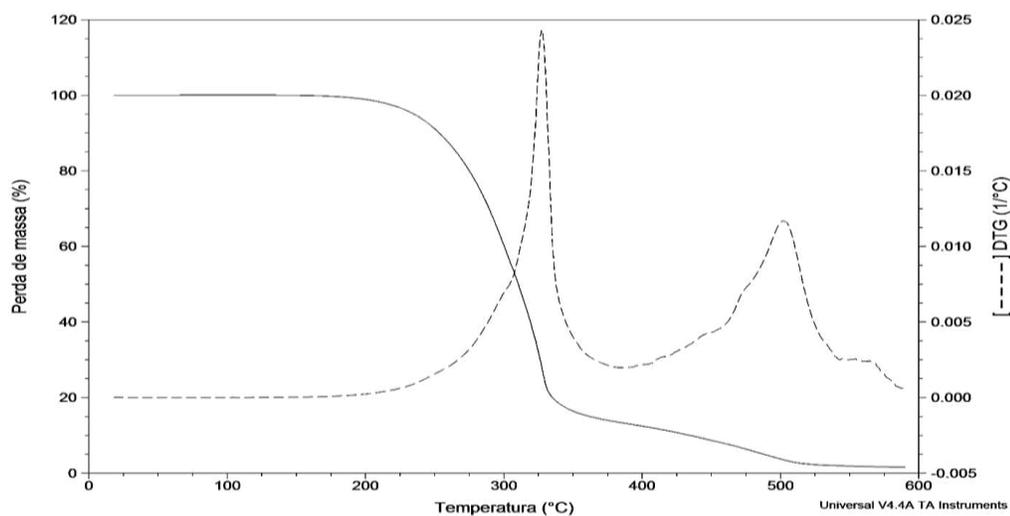


Figura 9. Curvas TG/DTG do óleo lubrificante mineral usado, por 5.000km, em atmosfera de ar sintético.

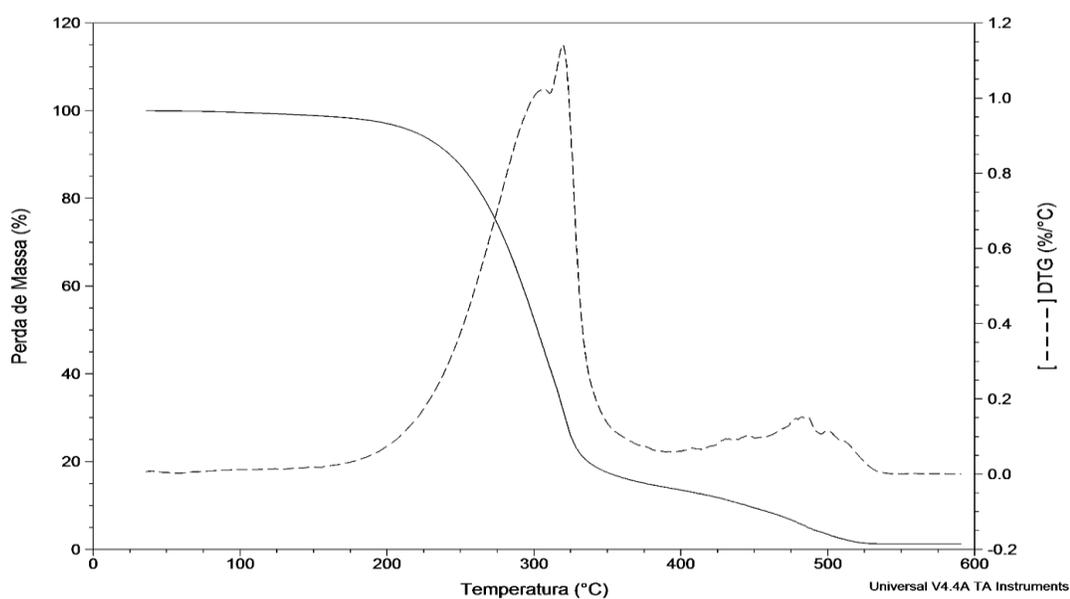
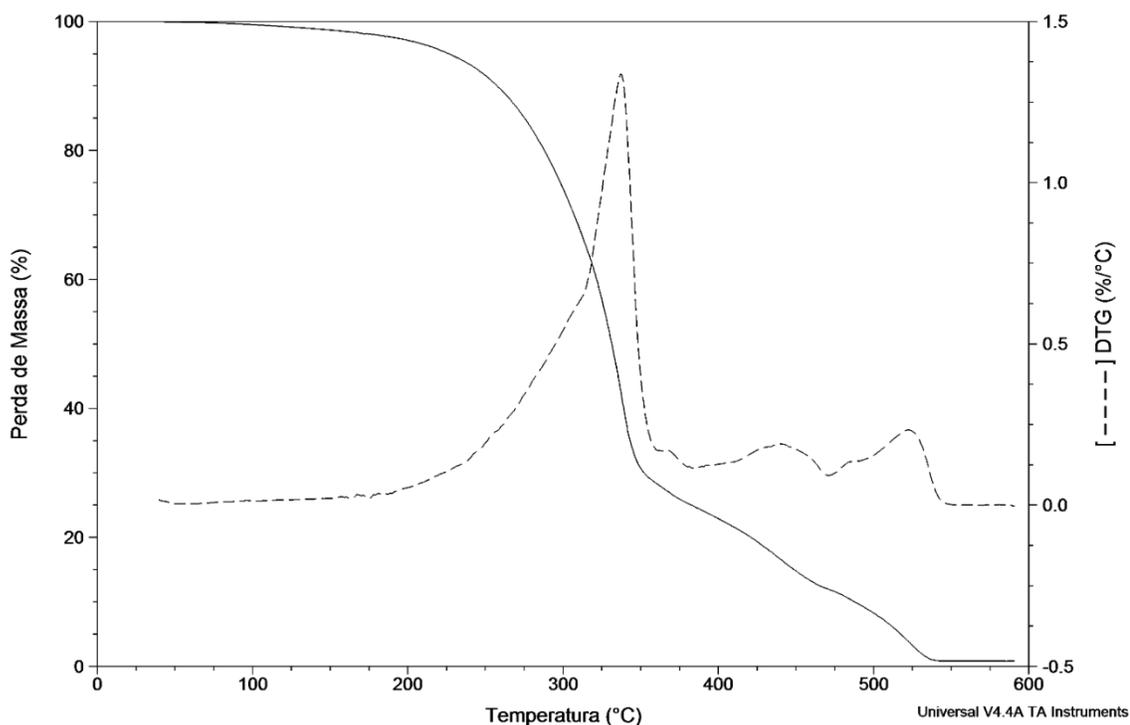
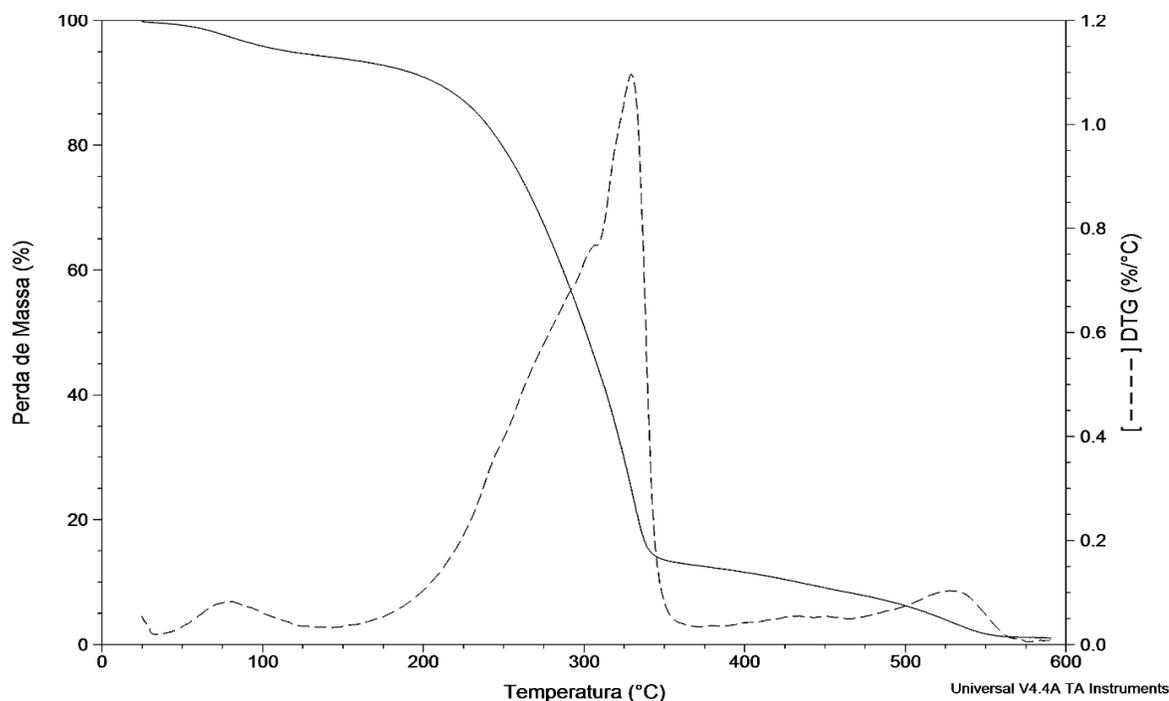


Figura 10. Curvas TG/DTG do óleo lubrificante mineral usado, por 10.000km, em atmosfera de ar sintético.**Tabela 9.** Valores obtidos das análises termogravimétrica dos óleos lubrificantes sem uso e usado em atmosfera de ar sintético, e suas respectivas quilometragens.

	Amostra	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	% m
1° etapa	Óleo sem uso	168,5	349,62	83,27
	Óleo usado 5.000km	166,10	344,31	80,17
	Óleo usado 10.000km	152,38	374,50	73,14
2° etapa	Óleo sem uso	349,62	536,15	14,52
	Óleo usado 5.000km	344,31	534,21	17,29
	Óleo usado 10.000km	374,50	470,91	13,08
3° etapa	Óleo sem uso	----	----	----
	óleo usado 5.000km	----	----	----
	Óleo usado 10.000km	470,91	546,87	11,14

Podemos observar que apenas a amostra do óleo usado a 10000 km apresenta uma degradação térmica oxidativa com três etapas, indicando uma possível formação de compostos de alto peso molecular durante o processo térmico.

Figura 11. Curvas TG/DTG do óleo lubrificante mineral recuperado pelo solvente propan-2-ol, usado por 5.000km, em atmosfera de ar sintético.



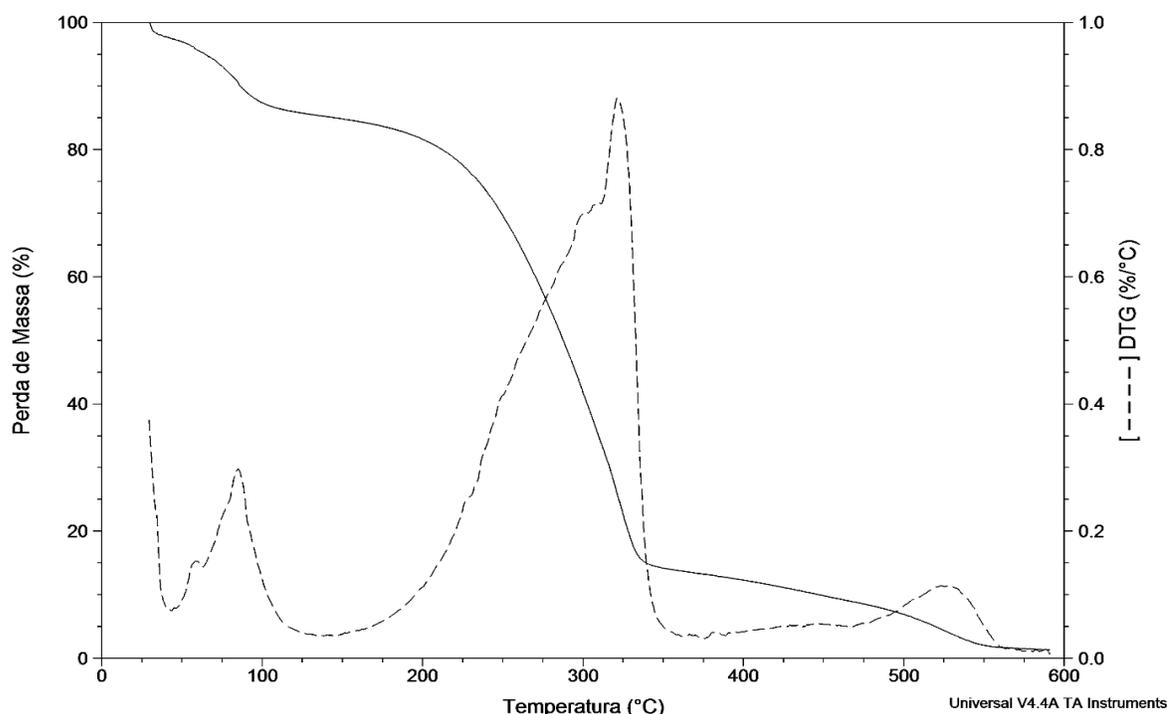
Na **Tabela 10** temos os dados extraídos a partir das curvas de TG/DTG para as amostras de óleo lubrificante básico recuperado pelo solvente propan-2-ol, após 5.000km de uso.

Tabela 10. Dados da análise termogravimétrica das amostras de óleos lubrificantes básicos recuperados pelo solvente propan-2-ol e por uso de 5.000km.

Amostra		$T_{inicial}(^{\circ}C)$	$T_{final}(^{\circ}C)$	% m
1° etapa	Recuperado por propan-2-ol	149,54	360,86	80,87
2° etapa	Recuperado por propan-2-ol	360,86	575,11	11,87
3° etapa	Recuperado por propan-2-ol	----	----	----

De acordo com os dados extraídos das curvas TG/DTG observou-se que nas análises termogravimétricas das amostras de óleo recuperado pelo solvente propan-2-ol e por um uso de 5.000km, geralmente ocorreu em duas etapas. Confrontando-se os dados das tabelas acima, verificou-se que as amostras recuperadas pelo solvente possuem maior estabilidade térmica do que a amostras de óleo novo e usado por 5.000km.

Figura 12. Curvas TG/DTG do óleo lubrificante mineral recuperado pelo solvente propan-2-ol, usado por 10.000km, em atmosfera de ar sintético



Na **Tabela 11** estão apresentados os dados extraídos das curvas de T/G/DTG das amostras de óleo lubrificante básico recuperado pelos seus respectivos solventes, após 10.000km de uso.

Tabela 11. Dados da análise termogravimétrica da amostra de óleo lubrificante básico recuperado pelo solvente propan-2-ol e por uso de 10.000km.

	Amostra	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	% m
1° etapa	Óleo recuperado	44,37	127,15	11,72
2° etapa	Óleo recuperado	127,15	354,05	70,97
3° etapa	Óleo recuperado	354,05	568,29	12,83

Observou-se que nas análises termogravimétricas da amostra do óleo recuperado pelo solvente polar propan-2-ol e por um uso de 10.000km e a amostra do óleo usado por 10000km, a degradação ocorreu em três etapas e verificou-se ainda que a amostra recuperada apresentou uma etapa inicial com temperaturas baixas, caracterizando possíveis resíduos de solvente na amostra.

De acordo com os dados extraídos das curvas TG/DTG observou-se que houve, em alguns casos das amostras recuperadas, uma primeira etapa onde a temperatura inicial menores que nas

demais amostras de óleos usados a 5000km e 10000km, este fato se deve por 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.

Todas as amostras recuperadas por solvente possuem maior estabilidade térmica do que o óleo sem uso. Isto se deve ao fato de que o óleo sem uso possui uma quantidade maior de material oxidável quando está sendo usado, já o óleo recuperado, quando passa pelo processo de extração elimina todo esse material oxidado, deixando o óleo rerefinado com uma maior tolerância ao aumento da temperatura. Analisando a etapa determinante da degradação térmica verificou-se que a amostra recuperada pelo solvente propan-2-ol apresentou uma estabilidade térmica em torno de 150° C.

6. CONCLUSÕES

O óleo lubrificante usado ou contaminado por ser um resíduo tóxico, a legislação ambiental atual torna obrigatório o recolhimento e destinação final adequada de todo óleo lubrificante usado, dando prioridade a regeneração por meio do rerrefino, de modo que este não venha afetar negativamente o meio ambiente.

O processo de rerrefino de óleos lubrificantes para motores de combustão interna, através da extração por solvente orgânico polar propan-2-ol, mostrou-se bastante viável. Uma vantagem no processo de recuperação do óleo básico, usando solvente é o aspecto ambiental, pois não gera grandes quantidades de produtos agressivos ao meio ambiente.

Os óleos lubrificantes recuperados pelo processo de extração apresentaram características que atendem aos requisitos de uso para um óleo básico rerrefinado.

7. REFERÊNCIAS

- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim Mensal do Monitoramento dos Combustíveis Líquidos Automotivos**. Ano 12. Dezembro 2013. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?dw=69498>>. Acesso em: novembro de 2014.
- AL-ZAHRANI, S. M.; PUTRA, M. D. Used lubricating oil regeneration by various solvent extraction techniques. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*19(2): p. 536-541, 2013.
- ANAND, K.; RANJAN, A.; MEHTA, P.S. Estimating the viscosity of vegetable oil and biodiesel fuels. *Energy&Fuels* 24: p. 664-672, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS– *NBR 10.004*. Classificação de Resíduos Sólidos. 2004.
- ASTM D1500. *Standard test method for ASTM color of petroleum products (ASTM Color Scale)*. Disponível em:<<http://www.astm.org/Standards/D1500.htm>>. Acesso em: Fev. 2014.
- ASTM D4052. **Standard test method for density, relative density, and API gravity of liquids by digital density meter**. Disponível em:< <http://www.astm.org/Standards/D4052.htm>> . Acesso em: Fev. 2014.
- ASTM D445. **Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity)**. Disponível em <http://www.astm.org/Standards/D445.htm>. Acesso em: Fev. 2014.
- ASTM D482. **Standard test method for ash from petroleum products**. Disponível em <http://www.astm.org/Standards/D482.htm>. Acesso em: Fev. 2014.
- ASTM D664. **Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration**. Disponível em:<<http://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D664-01.htm>>. Acesso em: Fev. 2014.
- CARRETEIRO R. P.; MOURA, C. R. S.. **Lubrificante e Lubrificação**. 2ª edição. Rio de Janeiro: Makron Books, 493p, 1998.
- CARRETEIRO, R. P.; BELMIRO, P. N A. **Lubrificantes & Lubrificação Industrial**. Rio de Janeiro: Interciência, 2006;
- DUNN, R. O. Oxidative stability of biodiesel by dynamic mode pressurized differential scanning calorimetry (PDSC). *American Society of Agricultural Engineers* 49(5): p. 1633-1641, 2006.
- ELBASHIR, N. O., AL-ZAHRANI, S. M.; ABSAEED, A. E.; A method of predicting effective solvent extraction parameters for recycling of used lubricating oils. Elsevier, **Chemical engineering and processing**. 2002.

FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados**: definição, constituição, especificações, características de qualidade. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GHOUTI, M. A.; ATOUM, L. Virgin and recycled engine oil differentiation: A spectroscopic study. **Journal of Environmental Management** 90(1): p. 187-195,2009.

GUAN, L.; FENG, X.L.; XIONG,G.; XIE, J.A. Application of dielectric spectroscopy for engine lubricating oil degradation monitoring. **Sensors and Actuators A: Physical** 168(1): p. 22-29, 2011.

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

GUIMARÃES, J. **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.E. Used lubricating oil recycling using hydrocarbon solvents. **Journal of Environmental Management** 74(2): p. 153-159, 2005.

IONASHIRO, M. G. **Fundamentos da termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editora, 2004, 13-15 p.

IPIRANGA. **Apostila de lubrificação automotiva**. (sem data). Disponível em: <http://www.lacarolamentos.com.br/catalogos/_SAIBA_MAIS/lubrificantes/lubri_auto.pdf>. Acesso em: 22 setembro. 2014.

KANOKKANTAPONG, V.; KIATKITTIPONG, W.; PANYAPINYOPOL, B.; WONGSUCHOTO, P.;PAVASANT, P. Used lubricating oil management options based on life cycle thinking. **Resources, Conservation and Recycling** 53(5): p. 294-299, 2009.

KIMURA, R. K. **Uso da técnica de análise de óleo lubrificante em motores diesel estacionários, utilizando-se misturas de biodiesel e diferentes níveis de contaminação do lubrificante**. 129 F. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2010.

LAM, S. S.; RUSSELL, A. D.; CHASE, H. A. Microwave pyrolysis, a novel process for recycling waste automotive engine oil.**Energy** 35(7):p. 2985-2991, 2010.

LIMA, L. M. R.; SANTOS, J. C. O.; SOUZA, A. G. Thermal and kinetic study of lubricating lithium greases, **Journal of Engineering and Applied Sciences** 2(4): p. 718-721, 2007.

LOPES, E. H. O. **Degradação termo-oxidativa de óleos lubrificantes. Caracterização termoanalítica e reológica** / Eddy Herbert de Oliveira Lopes. – Campina Grande, 2007.

LORENZETT, D. B.; ROSSATO, M. V. A gestão de resíduos em postos de abastecimento de combustíveis. **Revista Gestão Industrial** 6(2): p. 110-125, 2010.

LWART, L. Centro de Informação; São Paulo. Disponível em: <<http://www.lwart.com.br>>. Acesso em: novembro de 2014.

MAJANO, G.; MINTOVA, S. Mineral oil regeneration using selective molecular sieves as sorbents. *Chemosphere* 78(5): p. 591-599, 2010.

MENZEL, K.; LINDNER, J.; NIRCHL, H. Removal of magnetite particles and lubricant contamination from viscous oil by High-Gradient Magnetic Separation technique. *Separation and Purification Technology* 92: p. 122-127, 2012.

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.

ÓLEO PARA CARROS. **O que significa as siglas nas embalagens de óleo lubrificante**. 2011. Disponível em: <<http://oleoparacarros.com.br/o-que-significam-as-siglas-nas-embalagens-de-oleo-lubrificante/>>. Acesso em: 15. dez. 2014.

PARK, S. W.; LEE, J. Y.; YANG, J. S.; KIM, K. J.; BAEK, K. Electrokinetic remediation of contaminated soil with waste-lubricant oils and zinc. *Journal of Hazardous Materials* 169 (1-3): p. 1168-1176, 2009.

PEREZ, J. M. **Oxidative properties of lubricants using thermal analysis**, *Thermochimica Acta*, 357-358, 47-56, 2000.

PETROBRÁS DISTRIBUIDORA S.A. **Lubrificantes, fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro, 1999.

PETROBRÁS DISTRIBUIDORA S.A. **Processos de Refinação**. Manual BR Petrobrás. Rio de Janeiro: Petrobrás, 1996. Disponível em: <http://www.lacarolamentos.com.br/catalogos/_SAIBA_MAIIS/lubrificantes/lubri_auto.pdf>. Acesso em: 22 set. 2014.

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

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 362/2005: **Óleos lubrificantes usados ou contaminados, Diretrizes para o licenciamento ambiental**. Disponível em: <<http://www.sindirrefino.org.br/upload/manuaisetreinamentos/00001499.pdf>> acesso em: dezembro de 2014.

RINCÓN, J.; CAÑIZARES, P.; GRACÍA, M. T. Regeneration of used lubricant oil by ethane extraction. *The Journal of Supercritical Fluids* 39 (3): 315-320, 2007.

RUNGE, P.R.F.; DUARTE, G. N.; GEMPERLÉ, R. **Lubrificação Automotiva**. São Paulo: Triboconcept Edições Técnicas, 1994, 384 p. 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*, 29 (6): p. 1193-1201, 2006.

SILVEIRA, E. L. C.; COELHO, R. C.; MOITA NETO, J. M.; MOURA, C. V. R.; MOURA, E. M. Determinação de metais em óleos lubrificantes provenientes de motores de ônibus urbano utilizando a FAAS. *Química Nova*, 33(9): p.1863-1869, 2010.

TRABALHOS PRÁTICOS DE LUBRIFICAÇÃO – **TPL1- Medição da viscosidade e da densidade de um óleo lubrificante a várias temperaturas**, J. Castro e J. Seabra, Porto e FEUP, Janeiro de 2005.

TSAI, W. T. An analysis of used lubricant recycling, energy utilization and its environmental benefit in Taiwan. *Energy* 36(7): p. 4333-4338, 2011.

WENDLANT, W. W.; **Thermal Analysis**, 3rd ed., John Willey: New York, 1986.