



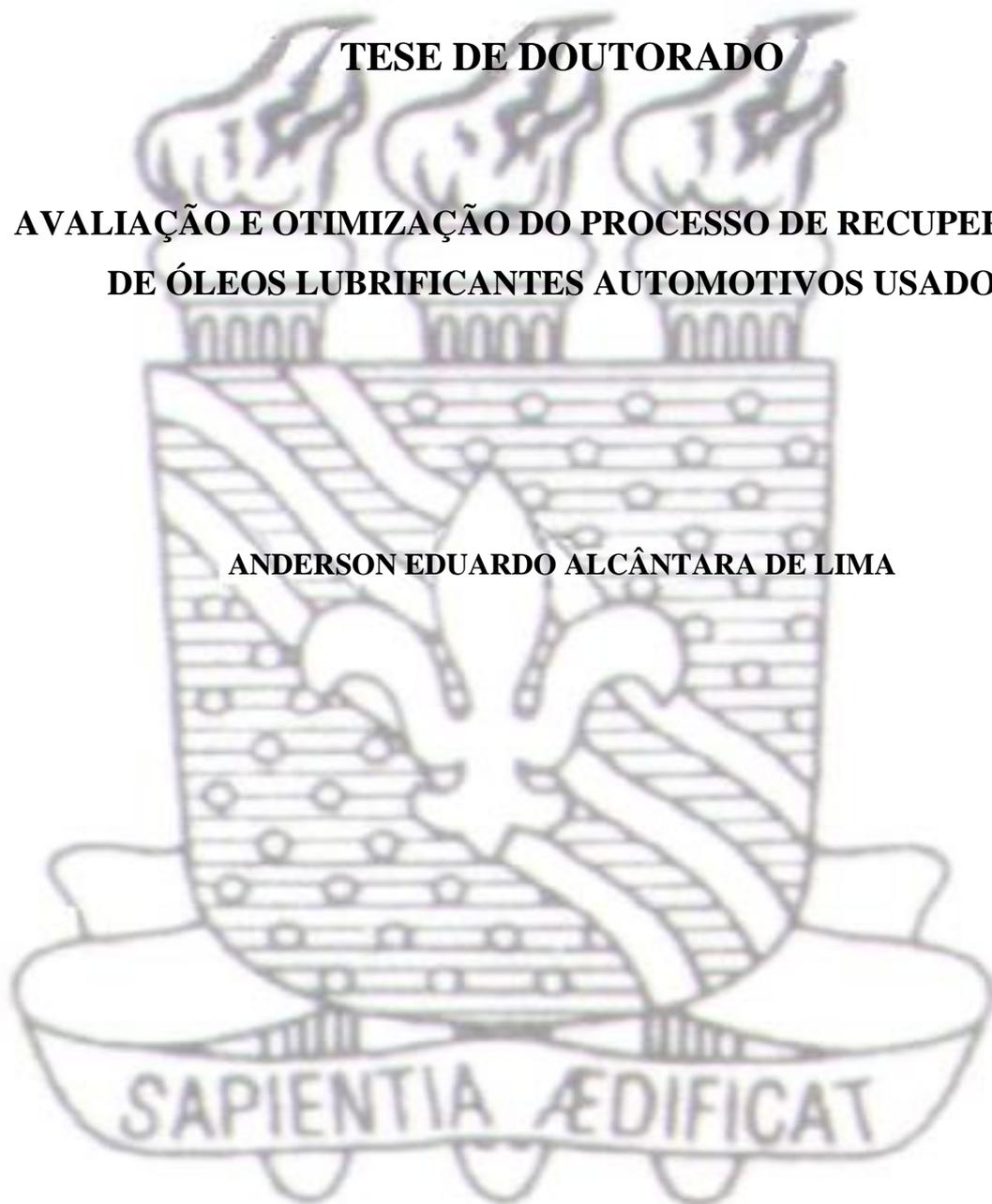
UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

**AVALIAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO
DE ÓLEOS LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS USADOS**

ANDERSON EDUARDO ALCÂNTARA DE LIMA



João Pessoa – PB - Brasil

Outubro/2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

AVALIAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS USADOS

ANDERSON EDUARDO ALCÂNTARA DE LIMA*

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pos-Graduação em Química do DQ/CCEN, Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Raul Rosenhaim

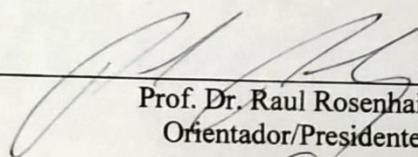
*Bolsista (CAPES)

João Pessoa – PB - Brasil

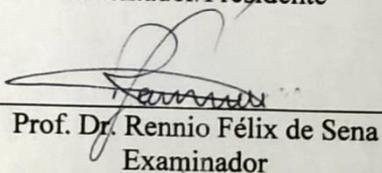
Outubro/2016

Avaliação e otimização do processo de recuperação de óleos lubrificantes automotivos usados.

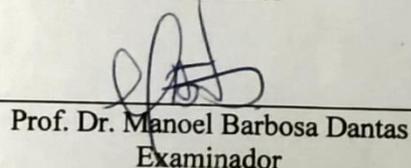
Tese de doutorado apresentada pelo aluno Anderson Eduardo Alcantara de Lima e aprovada pela banca examinadora em 18 de outubro de 2016.



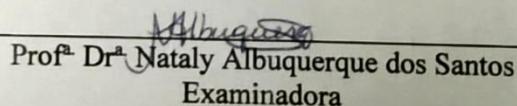
Prof. Dr. Raul Rosenhaim
Orientador/Presidente



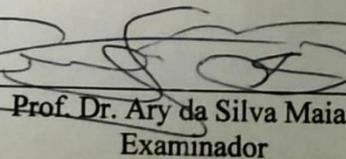
Prof. Dr. Rennio Félix de Sena
Examinador



Prof. Dr. Manoel Barbosa Dantas
Examinador



Profª Drª Nataly Albuquerque dos Santos
Examinadora



Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Examinador

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo que tem realizado em minha vida, pela proteção, por iluminar meus caminhos, me mostrar o lado bom da vida, eterna gratidão.

A minha família por sempre ter me apoiado, aos meus irmãos, ao meu pai (*in memoriam*) tenho certeza que ele está orgulhoso, e em especial a minha mãe, pelo seu amor, ensinamentos e orientações nos diversos momentos de minha vida, te amo mãe, sou eternamente grato por tudo.

Ao meu amor eterno amor, minha esposa, namorada, amiga, conselheira, toda gratidão pelo carinho, paciência e dedicação, pessoa fundamental em minha vida. Quando minha pesquisa insistia em não dar certo, ela vinha e mostrava por outro ângulo, com aquele olhar de engenheira e tudo se encaminhava, o importante mesmo é saber com quem contar em momentos difíceis, te amo meu amor, gratidão eterna.

Tenho plena consciência que não realizei minha pesquisa sozinho, nem conseguiria, muitas foram as contribuições de meus amigos, seja em um incentivo, um bom dia, um aperto de mão, um abraço, um “*Relaxa, no final tudo vai dar certo*”. Gratidão a Pedro, Hebert e João, que sempre estiveram em todas as etapas deste meu projeto, tornando-se fundamentais para o mesmo. Ao pessoal da “*Argila*”, Denaise, Gracy, Léo, Zé, Macho, Gratidão a vocês pela consultoria. A solícita e parceira Laís, sempre disposta a ajudar e contribuir, você foi fundamental, gratidão. Alex, com toda calma e paciência do mundo sempre estava pronto para ajudar, gratidão. A Ângela por momentos descontraídos, minha gratidão a você, ajudou muito. Meu parceiro Marco Aurélio, mesmo não estando na pesquisa sempre ajudou, desde quando eu era IC, gratidão. Marcos Pequeno, sua ajuda foi essencial, você nem imagina, estamos juntos, gratidão a você “BB”. Prof.^a Ieda pelo apoio, a senhora foi fundamental desde que entrei na família LACOM, gratidão. O Casal Rebeca e Eduardo, vocês foram importantes demais, valeu pelo apoio. Prof.^a Marta Maria e Prof. José Carlos, muito obrigado pelo projeto e ajuda, foram fundamentais. Ao Prof. Rênnio por disponibilizar seu laboratório para realização de análises, foi fundamental, gratidão. A Arthur, “Chewie”, pelas traduções, sempre disposto a contribuir, valeu parceiro, que a força esteja conosco, gratidão.

Ao Prof. Dr. Antônio Gouveia, por me direcionar e ajudar sempre que precisei, pela compreensão, paciência e sempre acreditar em meu trabalho, gratidão;

Ao Prof. Dr. Raul Rosenhaim, pessoa fundamental em minha vida acadêmica, agradeço pelas orientações e experiências compartilhadas, sem suas contribuições esta pesquisa não teria sido concluída, ajudou quando mais precisei, gratidão;

A Dr^a Evaneide, pelos cafés, momentos descontraídos e apoio, sua contribuição foi fundamental, gratidão. A Doutora Maria Alice, pelas consultas, linda demais, gratidão;

Aos Professores membros da banca, Nataly Albuquerque, Rênio Felix, Ary Maia, Ilda Toscano e Manoel Barbosa, pela disponibilidade e contribuição a tese, gratidão.

Ao pessoal do Vôlei de Praia, Arnayra, Sófacles, Cleibson, João, Tainá e Laís, aqueles momentos nos deram forças para prosseguir, valeu, gratidão.

Enfim, a todos da família LACOM.

A CAPES pela bolsa.

*“Esperei com paciência no **Senhor**, e ele se inclinou para mim, e ouviu o meu clamor”*
Salmo 40.1

Título: Avaliação e otimização do processo de recuperação de óleos lubrificantes automotivos usados

Autor: *Anderson Eduardo Alcântara de Lima*

Orientador: *Prof. Dr. Raul Rosenhaim*

Resumo

Várias alternativas de reciclagem têm sido utilizadas ao redor do mundo para recuperação de óleo lubrificante usado. O processo de extração por solvente é capaz de remover cerca de 10-14% dos contaminantes, o que corresponde aproximadamente a quantidade de aditivos e impurezas encontradas normalmente no óleo lubrificante usado. O presente estudo teve como objetivo avaliar e otimizar o processo de recuperação de óleos lubrificantes automotivos usados em motores diesel através de extração por solvente polar (1-butanol, 2-propanol e metil-etil-cetona) e clarificação por argila natural, bem como, caracterizar física e quimicamente as amostras de lubrificantes e argilas, nova, usada e recuperadas. Os resultados permitiram concluir que as melhores faixas de extração são proporções de 1:6; 1:4,7 e 1:6 para os solventes IPP, MEC e BUT respectivamente, a uma temperatura de 30 °C. O solvente MEC teve um rendimento mais elevado de extração (84%), seguida de BUT (80%) e IPP (78%). O processo de clarificação com argila natural por coluna de filtração foi eficiente e possibilitou a recuperação das argilas, evitando geração de resíduos. Através das caracterizações físicas e químicas das amostras de lubrificante, verificou-se a redução e/ou eliminação de impurezas e aditivos. As caracterizações de IV permitiram monitorar os produtos de oxidação, aditivos e hidrocarbonetos característicos, em todo o processo. A estabilidade oxidativa, método PetroOXY, indicou que as amostras recuperadas são mais estáveis quando comparada ao LUB0. A determinação de metais mostrou que a etapa de clarificação foi eficaz na eliminação dos mesmos. As caracterizações por DRX, IV e TG, sugeriram que não houve modificações significativas nas estruturas das argilas. Desta forma, o processo de rerrefino utilizando solvente e argila, proporcionou a obtenção de um produto com qualidade que pode ser comercializado no país de acordo com a Portaria ANP nº130, foi possível ainda, a recuperação dos agentes envolvidos, argilas e solventes.

Palavras-chaves: rerrefino, planejamento experimental, lubrificante

Title: Evaluation and optimization of automotive's used lubricant oil recovery process

Author: Anderson Eduardo Alcântara de Lima

Advisor: Prof. Dr. Raul Rosenhaim

Abstract

Several recycling alternatives have been used around the world to recover the used lubricating oil. The process of solvent extraction is able to remove approximately 10-14% of contaminants, which corresponds approximately to the amount of additives and dross, typically found in used lubricating oil. This study had as objective to evaluate and optimize the recovery process of lubricating oils used in automotive diesel engines by polar solvent extraction (1-butanol, 2-propanol and methyl ethyl ketone) and clarification by natural clay, as well as characterizing physically and chemically the lubricating oil and clay samples, new, used, and recovered. The results allowed to conclude that the best extraction ranges are of 1: 6; 1: 4.7 and 1: 6 ratios for the IPP solvents, MEC and BUT respectively at the temperature of 30 ° C. The MEC solvent had a higher yield extraction (84%), followed by BUT (80%) and IPP (78%). The clarification process with natural clay by filtration column was efficient and allowed the recovery of clays, avoiding waste generation. Through the physical and chemical characterization of samples lubricant, there was a reduction and/or elimination of impurities and additives. The IR determinations allowed to monitor the oxidation products, additives and characteristic hydrocarbons in the whole process. The oxidative stability, PetroOXY method, indicated that the recovered samples are more stable compared the LUB0. The determination of metals showed that the clarification step was effective in the removal. The characterization by XRD, IR and TG, have suggested that there were not significant changes in the structures of clays. Thus, the process and re-refining using solvent and clay, afforded a product with quality that can be commercialized in the country, according to the current legislation, was possible further recovery of the agents involved, clays and solvents.

Keywords: re-refining, experimental planning, lubricant

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Fases da oxidação primária de hidrocarbonetos: Início da reação em cadeia radical.....	26
Equação 2 - Fases da oxidação primária de hidrocarbonetos: Propagação da reação em cadeia de radicais.....	26
Equação 3 - Fases da oxidação primária de hidrocarbonetos: Ramificação de cadeia.....	26
Equação 4 - Fases da oxidação primária de hidrocarbonetos: Terminação da reação em cadeia radical.....	26
Equação 5 - Equação polinomial geral utilizada para descrever os modelos.....	35

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Esquema de formulação de lubrificante automotivo.....	20
Figura 2 -	Processo simplificado de obtenção de óleo básico.....	22
Figura 3 -	Fluxograma das etapas de execução deste estudo.....	33
Figura 4 -	Demonstrativo de escala de cor ASTM.....	38
Figura 5 -	Curvas de contorno do processo de extração com solvente 2-propanol (IPP) para as respostas RD (a), TAN (b) e CZ (c).....	46
Figura 6 -	Curvas de contorno do processo de extração com solvente metil-etil-cetona (MEC) para as respostas RD (a), TAN (b) e CZ (c)....	47
Figura 7 -	Curvas de contorno do processo de extração com solvente 1-butanol (BUT) para as respostas RD (a), TAN (b) e CZ (c).....	48
Figura 8 -	Aparência e cor das amostras após serem submetidas a etapa de clarificação.....	53
Figura 9 -	Espectros de infravermelho das amostras de lubrificantes (novo, usado e recuperados) para monitoramento de produtos de oxidação.....	56
Figura 10-	Espectros de infravermelho das amostras de lubrificantes (novo, usado e recuperados) para monitoramento de aditivos.....	58
Figura 11 -	Curvas de análise TG/DTG das amostras dos lubrificantes, novo, usado e recuperados.....	61
Figura 12 -	Difratogramas de raios X das amostras ARG1(a) e ARG2 (b): antes do processo de clarificação (I), após a clarificação (II) e após ser recuperada (III).....	67
Figura 13 -	Curvas de análise TG/DTG da amostra ARG1(a,b) e ARG2 (c,d): antes do processo de clarificação (I), após a clarificação (II) e após ser recuperada (III).....	68
Figura 14 -	Espectros de infravermelho das amostras ARG1 (a) e ARG2 (b), antes do processo de clarificação (I), após a clarificação (II) e após ser recuperada (III).....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Comparação das características dos óleos básicos minerais parafínicos e naftênicos.....	21
Tabela 2 -	Tipos, funções e componente de aditivos utilizados em lubrificantes automotivos.....	24
Tabela 3 -	Percentual mínimo de coleta de óleo lubrificante usado por regiões no Brasil.....	28
Tabela 4 -	Níveis codificados e não codificados das variáveis independentes.....	35
Tabela 5 -	Níveis codificados e não codificados das variáveis independentes.....	36
Tabela 6 -	Rendimento (RD), número total de acidez (TAN) e teor de cinzas (CZ) das extrações (solvente:lubrificante) de acordo com o planejamento experimental.....	43
Tabela 7 -	Coefficiente de regressão (b), o coeficiente de determinação (R^2) e valor F -teste dos modelos polinomiais de segunda ordem e predição para as respostas rendimento de extração (RD), número de acidez total (TAN) e teor de cinzas (CZ).....	45
Tabela 8 -	Cor ASTM do LUBR clarificado pelo método de contato de acordo com o delineamento experimental.....	49
Tabela 9 -	Cor ASTM do LUBR clarificado com argilas (ARG1, ARG2), de acordo com o delineamento experimental.....	50
Tabela 10 -	Verificação da eficiência das argilas após seu primeiro através da cor ASTM do LUBR clarificado pelo método de coluna de filtração.....	51
Tabela 11 -	Caracterização físico química dos lubrificantes: novo, usado e recuperados de acordo com a portaria ANP nº 130.....	52
Tabela 12 -	Resultados termogravimétricos das amostras dos lubrificantes, novo, usado e recuperados.....	62
Tabela 13 -	Resultado das concentrações de metais determinados por absorção atômica nas amostras dos lubrificantes, novo, usado e recuperados.....	63

Tabela 14 - Dados do tempo de indução oxidativa das amostras dos lubrificantes, novo, usado e recuperados.....	65
Tabela 15 - Resultados termogravimétricos das amostras ARG1 e ARG2: antes do processo de clarificação (I), após a clarificação (II) e após ser recuperada (III).....	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANOVA	Análise de Variância
APROMAC	Associação de Proteção ao Meio Ambiente de Cianorte
ARG1	Argila 1
ARG2	Argila 2
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BUT	1-Butanol
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CZ	Teor de Cinzas
DTG	Termogravimetria Diferencial
DRX	Difração de Raios-X
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
IPP	2-Propanol
IV	Infravermelho
LACOM	Laboratório de Combustíveis e Materiais
LCA	Laboratório de Carvão ativado
LD	Limite de Detecção
LUB0	Lubrificante novo
LUB10	Lubrificante usado
LUBR	Lubrificante recuperado na etapa de extração
LUBIPP	Lubrificante recuperado por extração com solvente 2-propanol
LUBRIPPARG1	Lubrificante recuperado extração com solvente 2-propanol e clarificado com argila 1
LUBRIPPARG2	Lubrificante recuperado extração com solvente 2-propanol e clarificado com argila 2
LUBRMEC	Lubrificante recuperado por extração com solvente metil-etil-cetona
LUBRMECARG1	Lubrificante recuperado extração com solvente metil-etil-cetona e clarificado com argila 1
LUBRMECARG2	Lubrificante recuperado extração com solvente metil-etil-cetona e clarificado com argila 2

LUBRBUT	Lubrificante recuperado por extração com solvente 1-butanol
LURBUTARG1	Lubrificante recuperado extração com solvente 1-butanol e clarificado com argila 1
LUBRBUTARG2	Lubrificante recuperado extração com solvente 1-butanol e clarificado com argila 2
MEC	Metil-etil-cetona
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MME	Ministério de Minas e Energia
NBR	Norma Brasileira
PA	Pró-análise
PAHS	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
PANP130	Portaria ANP nº 130/1999
PC	<i>Personal Computer</i>
RD	Rendimento
RPM	Rotações Por Minuto
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
TAN	Número de Acidez Total
TDA	Desasfaltamento Térmico
TFE	Evaporação por Filme
TG	Termogravimetria
UFPB	Universidade Federal da Paraíba
ZDDP	Dialquiditiofosfato de Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	OBJETIVOS.....	19
2.1	<i>Objetivo geral.....</i>	19
2.2	<i>Objetivos específicos.....</i>	19
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	20
3.1	<i>Óleo lubrificante.....</i>	20
3.1.1	<i>Óleo lubrificante básico.....</i>	21
3.1.2	<i>Aditivos.....</i>	23
3.2	<i>Óleo lubrificante usado.....</i>	24
3.2.1	<i>Gerenciamento brasileiro do óleo lubrificante usado.....</i>	27
3.2.2	<i>Processos de rerrefino de óleos lubrificantes usados.....</i>	29
3.4	<i>Planejamento de experimentos.....</i>	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1	MATERIAIS.....	33
4.1.1	<i>Lubrificante.....</i>	34
4.1.2	<i>Solventes.....</i>	34
4.1.3	<i>Argilas.....</i>	34
4.2	MÉTODOS.....	34
4.2.1	<i>Pré-tratamento da amostra do óleo lubrificante usado.....</i>	34
4.2.2	<i>Procedimento experimental da recuperação do óleo lubrificante por solvente.....</i>	35
4.2.3	<i>Obtenção do óleo lubrificante recuperado por extração do solvente polar (LUBR).....</i>	36
4.2.4	<i>Procedimento de clarificação do LUBR.....</i>	36
4.2.4.1	<i>Método clarificação do LUBR por contato.....</i>	36
4.2.4.2	<i>Método de clarificação do LUBR por coluna de filtração.....</i>	37
4.2.5	<i>Recuperação das argilas utilizadas no processo de clarificação do LUBR por coluna.....</i>	37
4.2.6	<i>Caracterização das amostras de lubrificante.....</i>	38
4.2.6.1	<i>Caracterização segundo Portaria ANP nº 130.....</i>	38
4.2.6.1.1	<i>Cor ASTM.....</i>	38

4.2.6.1.2	<i>Viscosidade cinemática 40 e 100 °C</i>	38
4.2.6.1.3	<i>Índice de viscosidade</i>	39
4.2.6.1.4	<i>Número de acidez total (TAN)</i>	39
4.2.6.1.5	<i>Teor de cinzas</i>	39
4.2.6.1.6	<i>Micro resíduo de carbono</i>	39
4.2.6.1.7	<i>Ponto de fluidez</i>	40
4.2.6.1.8	<i>Densidade relativa a 20 °C</i>	40
4.2.6.2	<i>Espectroscopia infravermelho</i>	40
4.2.6.3	<i>Estabilidade térmica</i>	40
4.2.6.4	<i>Estabilidade oxidativa</i>	41
4.2.6.5	<i>Espectrofotometria de absorção atômica (Determinação de metais)</i>	41
4.2.7	<i>Caracterização físico química das argilas</i>	41
4.2.7.1	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	42
4.2.7.2	<i>Espectroscopia infravermelho</i>	42
4.2.7.3	<i>Estabilidade térmica</i>	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	<i>Delineamento experimental utilizado na recuperação do óleo lubrificante por solvente</i>	43
5.1.1	<i>Análise do modelo e efeito das variáveis independentes nas respostas (RD, TAN, CZ)</i>	43
5.1.2	<i>Influência dos solventes (IPP, MEC, BUT) e parâmetros de extração na recuperação do LUB10</i>	46
5.2	<i>Processo de clarificação do lubrificante recuperado por extração de solvente (LUBR)</i>	49
5.2.1	<i>Método de contato</i>	49
5.2.2	<i>Método coluna de filtração</i>	50
5.3	<i>Recuperação das argilas utilizadas no processo de clarificação por coluna</i>	51
5.4	<i>Caracterização físico química das amostras de lubrificante</i>	51
5.4.1	<i>Caracterização segundo Portaria ANP nº 130</i>	51
5.4.2	<i>Espectroscopia infravermelho – Determinação de compostos de oxidação e aditivos</i>	56
5.4.3	<i>Análise térmica (TG/DTG)</i>	60

5.4.4	<i>Determinação de metais por espectrofotometria de absorção atômica.....</i>	62
5.4.5	<i>Petrooxy – Estabilidade oxidativa.....</i>	65
5.5	<i>Caracterização física e química das argilas utilizadas no processo de clarificação por coluna.....</i>	66
5.5.1	<i>Difração de raios X (DRX).....</i>	66
5.5.2	<i>Estabilidade térmica.....</i>	67
5.5.3	<i>Espectroscopia infravermelho.....</i>	69
6	CONCLUSÕES.....	70
7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

1. INTRODUÇÃO

Óleos lubrificantes são derivados de petróleo largamente utilizados para fins automotivos e industriais, promovem a redução do atrito e asseguram mais eficiência em termos de consumo de combustível e potência (AL-ZAHRANI; PUTRA, 2013). Esses consistem principalmente de dois materiais, óleo base e os aditivos químicos. Aditivos atuam como detergente, dispersantes, antioxidantes, antidesgaste, modificador de viscosidade e abaixador de ponto de fluidez. Após o período de uso recomendado pelo fabricante, o óleo lubrificante começa a perder suas propriedades iniciais não sendo mais adequado para as finalidades originais. A decomposição dos aditivos e as interações entre componentes resultantes do desgaste do motor, são as principais causas de contaminação do óleo lubrificante (AL-GHOUTI; AL-ATOUM, 2009; SILVA et al., 2014; SILVEIRA et al., 2010; YANG et al., 2016)

Óleo lubrificante usado, quando despejado de forma inapropriada, causam poluição ao meio ambiente, podendo atingir os lençóis freáticos. Já quando queimados de forma errada, gera emissões significativas de óxidos metálicos, além de gases tóxicos, como dioxina e óxidos de enxofre (PARK et al., 2009).

Algumas opções podem ser consideradas para o descarte seguro de lubrificantes usados, como a reciclagem, craqueamento térmico e incineração de forma legal e segura. A reciclagem mostra-se como a alternativa ambientalmente e economicamente correta (USMAN; KAYODE-SOTE, 2011). Várias alternativas são utilizadas para recuperação de óleo lubrificante usado, cada uma com suas vantagens e desvantagens (JAFARI; HASSANPOUR, 2015). Entre os processos de recuperação, o de extração de óleo base com solventes polares e acabamento por adsorção por materiais naturais, mostra-se mais atrativo, por ser um processo simples e apropriado. (AL-ZAHRANI; PUTRA, 2013; EMAM; SHOAIB, 2013; RINCÓN; CAÑIZARES; GARCÍA, 2005).

O processo de extração por solvente é capaz de remover cerca de 10-14% dos contaminantes, o que corresponde a aproximadamente a quantidade de aditivos e impurezas encontradas normalmente no óleo lubrificante usado. Neste processo, dois parâmetros são fundamentais para o sucesso da recuperação, a proporção (solvente:lubrificante usado) e a temperatura de extração, onde estes devem ser escolhidos a fim de remover impurezas e aditivos e diminuir a perda de óleo base (ELBASHIR et al., 2002).

A utilização do método de planejamento experimental fatorial em estudos que abrangem muitas variáveis, vem sendo inserida tanto nas pesquisas científicas como na indústria, pois se apresenta de forma importante, tornando possível o planejamento e a realização de maneira

organizada de uma quantidade mínima necessária de experimentos, economizando tempo e recursos financeiros (ARAÚJO et al., 2014).

Pelo exposto, é altamente relevante que óleos lubrificantes usados sejam recuperados através de uma tecnologia mais limpa, proporcionando proteção ao meio ambiente, evitando o desperdício e promovendo o uso inteligente dos recursos naturais. Desta forma, o presente estudo tem como objetivo recuperar amostras de lubrificantes automotivos usados, em duas etapas, extração do óleo lubrificante base por solvente e clarificação utilizando argilas sem tratamento químico, e através de um planejamento experimental fatorial, otimizar todo processo, indicando as melhores condições em termos de proporção lubrificante usado:solvente e temperatura de extração para cada solvente, já na etapa de clarificação, indicar o método mais eficiente e recuperar as argilas utilizadas no processo e por fim, caracterizar física e quimicamente as amostras de óleo lubrificante e argila, nova, usada e recuperadas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar e otimizar o processo de recuperação de óleos lubrificantes automotivos usados em motores diesel através de extração por solvente polar (1-butanol, 2-propanol e metil-etil-cetona) e acabamento por argila natural.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o efeito dos diferentes solventes no processo de rerrefino utilizando um delineamento fatorial completo 2^2 , com as variáveis proporção lubrificante: solvente e temperatura de extração;
- Avaliar os métodos de clarificação utilizando argilas naturais;
- Recuperar as argilas envolvidas na etapa de clarificação para reutilização;
- Caracterizar as amostras de lubrificante, novo, usado e recuperado por: cor ASTM, viscosidade cinemática (40 e 100 °C), índice de viscosidade, número de acidez total, teor de cinzas, micro resíduo de carbono, densidade, ponto de fluidez, espectroscopia infravermelho, estabilidade térmica (TG/DTG), espectrofotometria de absorção atômica, estabilidade oxidativa (Petrooxy);
- Caracterizar as amostras de argilas antes, durante e após o processo de clarificação por: espectroscopia infravermelho, difração de raios X (DRX), estabilidade térmica (TG/DTG).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

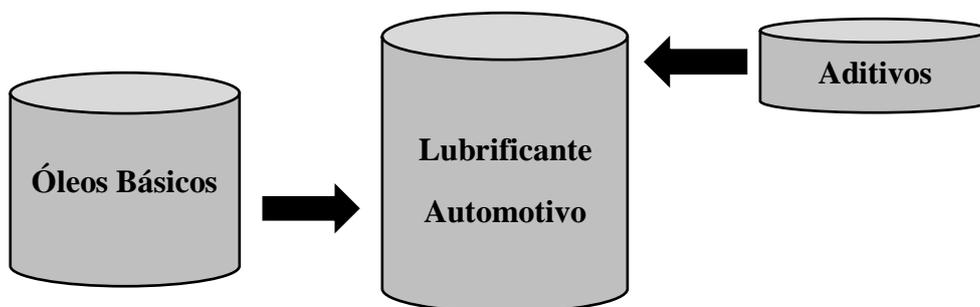
3.1 Óleo lubrificante

Óleos lubrificantes, mineral ou sintético, são derivados de petróleo, empregados em fins automotivos ou industriais, constituídos por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos. A composição química dos óleos lubrificantes depende do petróleo bruto que os originou (ALMEIDA, 2011; SILVEIRA et al., 2010).

Com a evolução tecnológica, automóveis e equipamentos modernos trabalham sob condições severas de carga, velocidade e temperatura, exigindo lubrificantes de qualidade que favoreçam os mecanismos submetidos às diferentes condições de trabalho (CAVALCANTE, 2012). O óleo lubrificante, tem a função de diminuir o atrito, resfriar, proteger contra corrosão, formar uma película delgada entre duas superfícies móveis, entre outras (BELMIRO; CARRETEIRO, 2006).

Estudos mostram que um barril de 150 kg de petróleo bruto contém normalmente apenas 1,9 kg de óleo lubrificante de base de qualidade (SIDDIQI; ANADON, 2011; SINAGĀ et al., 2010). Sua elaboração para fins automotivos é uma mistura adequada de diferentes óleos básicos oriundos após o processo de refinação. Lubrificantes modernos tem o óleo de base como principal componente de sua composição (71 – 96 %), recebendo ainda aditivos em sua formulação, de modo a atender aos requisitos necessários às diferentes aplicações a que se destinam (Figura 1) (MOHAMMED et al., 2013; PEREZ, 2000; SCAPIN et al., 2009)

Figura 1 – Esquema de formulação de lubrificante automotivo.



Fonte: Autor, 2016

3.1.1 Óleo lubrificante básico

Óleos lubrificantes básicos são hidrocarbonetos derivados de petróleo e suas propriedades se relacionam com o processo de refinação empregado. Consistem de uma mistura de moléculas contendo de 18 a 40 átomos de carbono e podem ser classificados em parafínicos, naftênicos e aromáticos, podendo ainda conter pequenas porcentagens de enxofre, nitrogênio ou oxigênio. A classificação desses óleos se baseia no tipo de hidrocarboneto predominante, sendo os básicos minerais divididos em óleos básicos parafínicos e óleos básicos naftênicos. Óleos básicos naftênicos tem como principal característica baixo ponto de fluidez, permitindo assim a sua utilização na formulação de óleos para lubrificação em condições de baixas temperaturas como, por exemplo, óleos para compressores de refrigeração. Os óleos básicos provenientes de petróleos com características parafínicas e com cadeias ramificadas, são os mais adequados para formulação dos lubrificantes utilizados nos motores de combustão interna. As principais características entre os óleos básicos, parafínicos e naftênicos, são apresentados na Tabela 1 (ALMEIDA, 2011; BELMIRO; CARRETEIRO, 2006; GUIMARÃES, 2006; SILVEIRA et al., 2010).

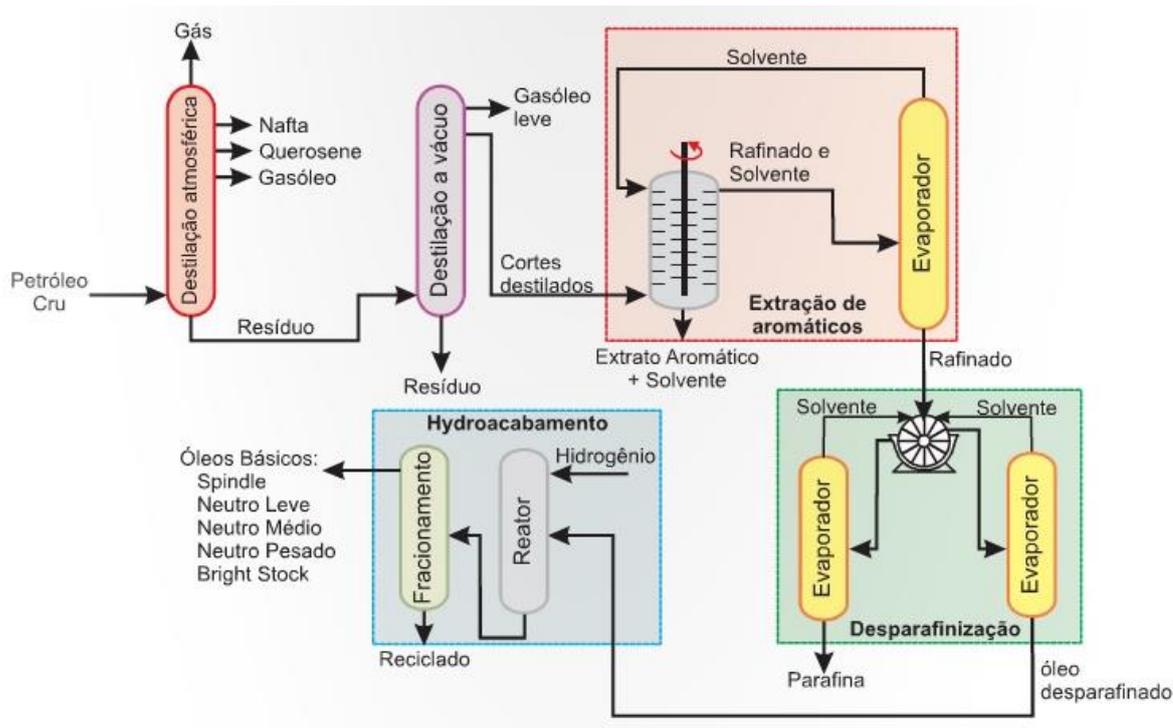
Tabela 1 - Comparação das características dos óleos básicos minerais parafínicos e naftênicos.

Propriedades	Parafínicos	Naftênicos
Índice de viscosidade	Alto	Baixo
Ponto de fluidez	Alto	Baixo
Volatilidade	Baixa	Alto
Resistencia a oxidação	Boa	Média
Resíduo de carbono	Alto	Baixo

Fonte: (BELMIRO; CARRETEIRO, 2006)

Os óleos lubrificantes básicos são obtidos através do fracionamento a vácuo do óleo cru reduzido. O processo de obtenção em uma refinaria é constituído por uma série de etapas visando separar os componentes desejáveis de lubrificação a partir da maior parte do óleo bruto (Figura 2).

Figura 2 – Processo simplificado de obtenção de óleo básico



Fonte: (ZAMBONI, 2008)

A rota convencional para obtenção de óleos lubrificantes de base parafínica consiste nas seguintes etapas de processamento: destilação atmosférica e a vácuo, desasfaltação da fração residual, desaromatização, desparafinação e hidroacabamento. O número de frações destiladas depende do tipo de petróleo e das necessidades do refinador, normalmente até quatro cortes são retirados. No caso dos petróleos de base parafínica, os cortes lubrificantes produzidos são: os destilados spindle, o destilado leve, médio e pesado. Esses dão origem aos óleos básicos. Para obtenção de óleos básicos naftênicos e óleos isolantes, utiliza-se a rota de hidrotreamento (BOVINGTON, 2010; CERQUEIRA, 2007; MELO, 2015).

Segundo Almeida (2011), uma classificação importante para os óleos lubrificantes básicos é quanto a sua origem, que podem ser de base mineral ou sintética. Em geral, os básicos sintéticos têm como vantagens sobre os básicos minerais, maior estabilidade térmica e à oxidação, menor volatilidade e preferível a baixas temperatura. Por outro lado, os básicos minerais são muito mais baratos do que os sintéticos, mais versáteis, mais facilmente “recicláveis” e são a melhor opção para determinados tipos de aplicação. É importante destacar que são considerados uma matéria-prima nobre e correspondem a apenas uma pequena fração do petróleo. No Brasil, quase todo óleo lubrificante básico consumido é de origem mineral.

A Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece através da Portaria ANP nº 129/99 (BRASIL, 1999a), todas as especificações de óleos lubrificantes básicos de origem nacional ou importado para comercialização em território nacional. De acordo com a Resolução ANP nº 16/2009 (BRASIL, 2009), o óleo lubrificante acabado, ou seja, pronto para ser utilizado, é um produto formulado a partir de óleo lubrificante básico ou de misturas de óleos lubrificantes básicos, podendo ou não conter aditivos.

3.1.2 Aditivos

O setor de lubrificantes automotivos, vem desenvolvendo e implementando produtos avançados para aumentar a eficiência de combustível e durabilidade do motor e, ao mesmo tempo, manter ou aumentar os intervalos de troca de lubrificante (QU et al., 2014). Atualmente, lubrificantes possuem várias propriedades e são formulados e sintetizados para aplicação em várias unidades mecânicas e operações. Lubrificantes novos são compostos de uma ampla variedade de óleos de base e aditivos essenciais (SHAHNAZAR; BAGHERI; ABD HAMID, 2016). Os aditivos são eficazes para manter o desempenho integral do lubrificante e ser capaz de permitir alterar características particulares, por exemplo, fricção, desgaste, oxidação, formação de espuma e a corrosão (BOVINGTON, 2010).

Segundo Belmiro e Carreiro (2006), eles podem ser divididos em dois grupos: aqueles que modificam certas características físicas (índice de viscosidade, abaixadores do ponto de fluidez e antiespumantes) e aqueles cujo efeito final é de natureza química (antioxidantes, detergentes/dispersantes, antiferrugem, anticorrosivos, antidesgastantes, etc). A Tabela 2 apresenta os tipos de aditivos normalmente misturados ao óleo lubrificante básico para formar um óleo lubrificante acabado.

Tabela 2 – Tipos, funções e componente de aditivos utilizados em lubrificantes automotivos.

Tipo de aditivo	Componentes principais	Funções
Melhorador de índice de viscosidade	Polialquimetacrilatos, Copolímeros de Olefinas	Reduzir a tendência de variação da viscosidade com a variação de temperatura
Abaixador de ponto de fluidez	Polimetacrilatos, Poliacrilamidas	Impedir que os óleos congelem, mantendo sua fluidez sob baixas temperaturas
Antiespumante	Siliconas, Polímeros sintéticos	Minimizar a formação de espumas que tendem a se formar devido a agitação dos óleos lubrificantes e prejudicam a eficiência do produto.
Antioxidante	Ditiofosfatos de zinco, Fenóis	Retardar a oxidação dos óleos lubrificantes
Detergente/ Dispersante	Sulfonatos, Fosfonatos,	Impedir a formação de depósitos de produtos de combustão e oxidação, mantendo-os em suspensão no próprio óleo
Anticorrosivo	Ditiofosfatos de zinco, Sulfonatos	Neutralizar os ácidos que se formam durante a oxidação e que provocam a corrosão de superfícies metálicas

Fonte: (APROMAC, 2008)

3.2 Óleo lubrificante usado

De acordo com a Portaria ANP nº 125/99 (BRASIL, 1999b) e Resolução CONAMA nº 09/93 (BRASIL, 1993), óleo lubrificante usado ou contaminado é o óleo lubrificante que, em função do seu uso normal ou por motivo de contaminação (água, combustível, produtos de oxidação, aditivo degradado), tenha se tornado inadequado à sua finalidade original. Segundo APROMAC (2011), óleo lubrificante usado contém partículas de metais (Pb, Cu, Ca, Zn, Fe, Cr, Al, Ni), compostos clorados (bifenilaspolicloradas, policloradosdibenzodioxinas e solventes clorados), HPAs (hidrocarbonetos poliaromáticos) e outros resíduos. A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) através da NBR 1004 – Resíduos Sólidos (ABNT, 2004), classifica como resíduo perigoso (classe I) por apresentar toxicidade.

Willing (2001) relata que um litro de óleo lubrificante usado causa danos irreversíveis a 1 milhão de litros de água.

Resíduos de lubrificantes usados quando despejados indiscriminadamente no solo ou em aterros, apresentando um risco para o meio ambiente e saúde humana, sua decomposição gera uma variedade de contaminantes o que acarreta no aumento de sua toxicidade (GUERIN, 2008).

O lubrificante poderia ter uma vida longa, caso não houvesse fontes de contaminações, como produtos de oxidação e aditivos degradados. Durante o funcionamento do motor, o óleo é submetido a altas temperaturas levando-o a degradação. Outro problema gerado são as partículas de metais que são depositadas no óleo, seja por deteriorações das peças do motor ou oriundos de aditivos (SALEM; SALEM; BABAEI, 2015).

De acordo com a Companhia Brasileira de Petróleo Ipiranga (2016), as principais causas que prejudicam a eficiência do óleo lubrificante são:

- Degradação térmica ou por oxidação;
- Passagem de gases através dos anéis de segmentos;
- Filtragem inadequada do óleo do motor;
- Desgaste mecânico;
- Contaminação externa de água ou pelo sistema de refrigeração;
- Esgotamento químico dos aditivos.

Na presença de oxigênio e a altas temperaturas, os hidrocarbonetos que compõem os óleos básicos, podem reagir formando produtos contendo carbonilas (produtos de oxidação primária) que em seguida sofrem mais oxidação para produzir ácidos carboxílicos, aldeídos, álcoois (produtos de oxidação secundária) (DONG; FREDERICK R VAN DE VOORT; ISMAIL; AKOCHI-KOBLE, EMMANUEL; PINCHUK, 2000; NAKANISHI; ONODERA, 1997). A oxidação auto acelerada de hidrocarbonetos ocorre geralmente em temperaturas entre 30-120 °C e é chamado de auto-oxidação, tendo sua fase inicial caracterizada por uma reação lenta com oxigênio seguida de uma fase de aumento da conversão. A degradação é impulsionada por uma reação auto catalítica que consiste de quatro fases distintas (AGUILAR; MAZZAMARO; RASBERGER, 2010) :

- Início da reação em cadeia de radical;



- Propagação da reação em cadeia de radicais;



- Ramificação de cadeia;



- Terminação da reação em cadeia de radical;



Em temperaturas acima de 120 °C, o processo de degradação pode ser dividido em duas fases de oxidação, uma primária e outra secundária. Na fase primária, o processo de iniciação e propagação da reação em cadeia de radicais são os mesmos que ocorrem em condições de temperatura abaixo de 120 °C, mas as taxas de reação são aumentadas. Já na fase secundária, ocorre reações de policondensação e polimerização, resultando em contaminantes de alto peso molecular, ocasionando um aumento significativo na viscosidade do lubrificante (AGUILAR; MAZZAMARO; RASBERGER, 2010).

Silveira et al (2006) realizaram a determinação de contaminantes em óleos lubrificantes usados retirados de automóveis e de esgoto contaminado por esses lubrificantes. Relatam que lubrificantes usados apresentam um aumento significativo na concentração de metais quando comparados com seus respectivos óleos novos. As análises realizadas nas amostras retiradas dos automóveis, mostraram metais oriundos tanto de aditivos como de desgastes das peças do motor e que o aumento do teor de metais nesses lubrificantes está associado ao tempo de vida útil do veículo e percurso submetido. Já as amostras de esgoto, que recebem dejetos das retíficas de automóveis, são fortemente contaminadas com metais pesados (por exemplo, Pb, Cr, Cd, Ni, Zn, Cu).

A disposição dos óleos lubrificantes usados constitui um grande problema ambiental. Os aditivos consumidos durante o uso geram uma quantidade de componentes aromáticos tóxicos, nos óleos lubrificantes, colocando a população em risco, pois tais compostos tem potencial cancerígeno (KHEIREDDINE; EL-HALWAGI; ELBASHIR, 2013; LIMA; ARAÚJO; BORGES, 2003)

Considerando o descarte inapropriado de óleos lubrificantes usados, bem como a quantidade produzida diariamente no mundo, é necessário desenvolver processos de recuperação cada vez mais eficientes (LAM et al., 2012).

3.2.1 Gerenciamento brasileiro do óleo lubrificante usado

A demanda de óleo lubrificante aumenta proporcionalmente com o aumento do número de veículos e mecanização da agricultura e indústrias (CHAFFAI; DIETSCH; LOZANO-VIVAS, 2001). Dessa forma, a quantidade de óleo usado gerado é enorme e pode ser considerado uma fonte de poluição ou enquanto fonte de energia dependendo das práticas de utilização e de gestão. O óleo lubrificante está entre os poucos derivados de petróleo que não são totalmente consumidos durante seu uso (SILVEIRA et al., 2006).

De acordo com a Resolução 362/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (BRASIL, 2005a), que trata do recolhimento, coleta e destinação final de óleo lubrificante usado ou contaminado, todo óleo lubrificante usado ou contaminado deverá ser recolhido, coletado e ter destinação final, de modo que não afete negativamente o meio ambiente e propicie a máxima recuperação dos constituintes nele contidos. Em conjunto com o CONAMA, a ANP no uso de suas atribuições legais e ambientais, regula todo o processo de distribuição, coleta, estocagem, reciclagem dos óleos lubrificantes usados e especificações dos óleos lubrificantes rerrefinados no país, através das portarias:

- **Portaria ANP nº 125** (BRASIL, 1999b) - Regulamenta a atividade de recolhimento, coleta, destinação final do óleo lubrificante usado ou contaminado;
- **Portaria ANP nº 127** (BRASIL, 1999c) - Regulamenta a atividade de coleta de óleo lubrificante usado;
- **Portaria ANP nº 128** (BRASIL, 1999d) - Regulamenta a atividade industrial de rerrefino de óleo lubrificante usado ou contaminado;

- **Portaria ANP nº 130** (BRASIL, 1999e) - Estabelece que a comercialização dos óleos lubrificantes básicos rerrefinados no país deverá observar as especificações constantes do Regulamento Técnico ANP nº 005 de 30 de julho de 1999.

A Portaria nº 59/2012 interministerial do Ministério de Minas e Energia (MME) (BRASIL, 2012) define o percentual mínimo para coleta de óleos lubrificantes usados ou contaminados no país. No ano de 2015, o percentual mínimo de coleta para o Brasil foi de 38,5% (BRASIL, 2016).

Segundo relatório do Ministério do Meio Ambiente (MMA) sobre coleta de óleo lubrificante usado ou contaminado (balanço elaborado em 2016 referente ao ano de 2015) (BRASIL, 2016), o volume de óleo coletado chegou a 39,5% do total comercializado em 2015, 1% a mais que a meta que era de 38,5%. Em termos regionais, todas as metas também foram alcançadas. O percentual de óleo recolhido no país vem aumentando gradativamente acompanhando os valores mínimos pré-estabelecidos, porém, há ainda muitos desafios. É preciso manter o aumento do recolhimento acima do desenvolvimento da produção, bem como buscar formas de aumentar a eficácia do sistema. Os dados dos volumes (em litros) de óleos lubrificantes comercializados e coletados, por região, no ano de 2015, podem ser visualizados na Tabela 3.

Tabela 3 – Percentual mínimo de coleta de óleo lubrificante usado por região e no Brasil.

Região	Comercializado	Meta	Coletado	%	% Meta
Norte	96.466.625	29.904.654	30.098.066	32	31
Nordeste	182.771.871	58.486.999	59.812.039	33	32
Centro-Oeste	126.861.482	44.401.519	44.545.355	36	35
Sudeste	510.938.720	214.594.262	223.555.285	45	42
Sul	212.829.292	78.746.838	85.801.128	41	37
Brasil	1.129.867.990	426.134.272	445.811.873	39,5	38,5

Fonte: (BRASIL, 2012, 2016)

De acordo com Scapin (2008), embora este cenário apresente aspectos positivos, na realidade, não existem dados confiáveis sobre o destino final atribuído aos óleos lubrificantes usados, aqueles não destinados ao rerrefino. Estima-se que uma fração seja utilizada para

mistura com combustíveis em caldeiras e olarias. Outra pequena fração, especialmente na zona rural, é utilizada para o tratamento de madeiras.

Contudo a gestão adequada do lubrificante usado possui importância não só ambiental, mas também econômica, já que pode ser usada como estratégia para a autossuficiência nacional em relação ao petróleo (BRASIL, 2005b). Por isso o Brasil, através do MMA, ANP e MME, decidiram que o melhor destino para esse resíduo é o rerrefino obrigatório, como descreve Art. 3º da resolução CONAMA nº362/2005 (BRASIL, 2005b) “Todo o óleo lubrificante usado ou contaminado coletado deverá ser destinado à reciclagem por meio do processo de rerrefino”.

3.2.2 Processos de rerrefino de óleos lubrificantes usados

O método mais adotado mundialmente é o ácido/argila modificado, foi desenvolvido na Alemanha por Bernd Meinken. O método tem início com a decantação do lubrificante usado para retirada de materiais mais grosseiros, em seguida ao processo de desidratação a uma determinada temperatura. O óleo é então resfriado e adicionado ácido sulfúrico concentrado, deixado em decantação e depois é feita a separação do óleo base da borra ácida, e por fim o acabamento com argila (MELO, 2015). Segundo Jafari e Hassanpour (2015), processos que utilizam ácido/argila tem segurança ambiental mínima devido à grande quantidade de lama ácida gerada.

Atualmente, existem várias tecnologias industriais de rerrefino de lubrificantes usados. Segundo a literatura os processos mais utilizados são:

- *Processo ácido/argila*

Este processo compreende as seguintes etapas: decantação, desidratação, pré-tratamento térmico por destilação a vácuo, tratamento ácido, decantação da borra ácida, neutralização, tratamento com argila ativada, destilação a vácuo e filtração (ALMEIDA, 2011).

- *TFE (Evaporação pelicular) + acabamento com: hidrotratamento ou argila ou solvente*

A evaporação de película fina se diferencia pelos três possíveis modos de acabamentos, por hidrotratamento, argila ou solvente. Estes métodos são usados para separar o óleo base dos contaminantes através de uma película fina (HSU; LEE; KRENG, 2009). O processo consiste primeiramente na desidratação do lubrificante usado para eliminação da umidade e compostos leves, em seguida, é submetido a destilação a vácuo para eliminação de compostos livres e permitir a separação subsequente de uma película fina de alta temperatura (HSU; LIU, 2011).

- *TDA (Torre ciclônica de destilação) + acabamento com: argila ou hidrotratamento*

Neste processo o lubrificante usado é submetido a uma desidratação a 360 °C, aquecida sob vácuo. Na parte inferior permanece as cinzas e o óleo é dividido em 3 tipos, isto é, gasóleo de vácuo, óleos de base (como lubrificante, o desejável) e resíduos. Em seguida, o óleo de base é submetido ao acabamento por hidrotratamento ou acabamento por argila, sob alta pressão (HAMAD; AL-ZUBAIDY; FAYED., 2005).

- *Processo de desfaltação e extração por solvente com acabamento por hidrotratamento*

Este método combina a extração por solvente com o acabamento por hidrotratamento para segregação de substâncias insolúveis, compostos metálicos e resinas de lubrificantes usados. O processo consiste primeiramente com a desidratação do lubrificante usado, extração por solvente, decantação da borra, separação (a mistura óleo solvente é enviado para acabamento por hidrotratamento, afim de eliminar enxofre, nitrogênio e oxigênio), recuperação do solvente e obtenção do óleo de base (JAFARI; HASSANPOUR, 2015; RINCÓN; CAÑIZARES; GARCÍA, 2005).

Hsu e Liu (2011) realizaram uma avaliação destas tecnologias industriais de rerrefino e concluíram que nenhuma tem vantagem absoluta, e apontam que as diferenças importantes, que poderá levar a melhores produtos finais, são as etapas de desasfaltamento e de acabamento.

Udonne (2011) realizou um estudo em que faz a comparação da reciclagem de lubrificantes usados. Os métodos estudados foram quatro: destilação/acabamento com argila, ácido/acabamento com argila, tratamento com ácido e carvão ativado/acabamento com argila. Conclui que no geral, esses métodos são eficazes na remoção dos contaminantes, mas aponta que utilizando ácido/acabamento com argila pode ser a melhor opção, a julgar pelos resultados obtidos.

Hamawand, Yusaf e Rafat (2013) realizaram um estudo de rerrefino onde foi proposto a troca do ácido sulfúrico por ácido acético, com a finalidade de diminuir a decomposição do óleo base e diminuir a toxicidade. Concluíram que este tratamento é comparável ao reciclado por outros métodos convencionais. E sugerem aprimoramento no controle da temperatura, pressão, tempo de estabilização, mistura, velocidade de centrifugação e do tipo de adsorvente.

Outros estudos retiram o uso de ácidos, talvez por entenderem os problemas posteriores causados, como no caso de Guimarães (2006) que optou avaliar o processo de ultrafiltração seguido por adsorção para o rerrefino do óleo lubrificante usado. Aponta como vantagens desse processo a geração de resíduos de fácil tratamento e destinação final e como desvantagens o

alto preço e a baixa durabilidade das membranas e a formação de *fouling*, durante o processo de purificação, podendo inviabilizar o processo.

O óleo lubrificante é uma matéria-prima importante, por isso um método eficiente é uma necessidade urgente. Neste contexto, o método de extração por solventes polares vem se destacando por se apresentar como um processo economicamente mais viável e eficaz (AL-ZAHRANI; PUTRA, 2013).

Durrani, Panhwar e Kazi (2012) determinaram a eficiência de parâmetros do rerrefino usando os solventes metil-etil-cetona (MEC), 2-butanol (BUT) e 1-propanol (IPP). Observaram que o desempenho com MEC foi mais alto com base nas menores perdas de óleo e maior eficiência na remoção de resíduos. Relatam ainda que a capacidade que o solvente tem de dissolver o óleo de base é determinada pela melhor taxa de proporção solvente/lubrificante e temperaturas de extração.

Processos de extração por solventes, por mais eficientes que sejam, necessitam de uma etapa de acabamento e a utilização de materiais naturais tem sido um foco importante, principalmente utilizando argilas. Danane et al (2014) em estudo sobre recuperação de lubrificantes usados, apresentam um método onde utiliza-se solvente xileno (etapa de extração) e argila (etapa de acabamento como adsorvente). Concluem que o processo consegue eliminar a maior parte das impurezas e o óleo obtido no final do processo é um óleo de base pronto para ser utilizado novamente.

Mohammed et al (2013) investigaram uma combinação entre solventes e adsorventes no processo de rerrefino. Na etapa de extração de óleo base utilizaram os solventes: n-hexano, 1-butanol, éter de petróleo, 1-hexanol, tetracloreto de carbono, e acetona, e no acabamento empregaram como adsorventes: pó da casca de amêndoa, casca de noz, casca de ovo e argila ativada por ácido. Concluem que a extração por solventes seguida por adsorção é um processo competitivo para a reciclagem de resíduos de óleo lubrificante e que de uma forma geral, todos os adsorventes utilizados melhoraram suas propriedades, sendo que o resultado mais eficiente se deu quando a argila ativada foi utilizada.

Salem, Salem e Babaei (2015) aplicaram argila bentonita nano porosa ativada via ácido (ácidos sulfúrico e nítrico) para a recuperação de óleo lubrificante usado. Relatam que adsorção de contaminantes sobre as argilas tratadas é afetada pela condição de tratamento ácido, onde o tipo e concentração são dois fatores importantes que influenciam o processo de regeneração de óleos. A ativação da bentonita através de ácido sulfúrico mostrou-se melhor adsorvente que a argila tratada com ácido nítrico nas mesmas condições. O produto final obtido teve resultados satisfatórios.

Melo (2015) avaliou a qualidade de óleos básicos rerrefinados e os processos utilizados no Brasil, visitou 18 instalações de rerrefino e coletou 39 amostras afim de verificar a qualidade de acordo com a Portaria ANP nº 130/99. Relata que os processos mais utilizados no país são o termocraqueamento com argila/ácido, seguido pelo método de desfaltagem a propano. Concluiu que o índice de não conformidade nas amostras analisadas foram elevadas, em torno de 44%, com teores de metais superiores a 20 mg.L⁻¹ em aproximadamente um terço das amostras analisadas.

O desenvolvimento de novas técnicas para rerrefino do lubrificante usado deve apresentar eficiência no processo, apresentar um produto final completamente livre de contaminantes, que seja viável e não gere resíduos ao meio ambiente, devendo ainda promover a recuperação de todos os agentes envolvidos, seja solvente ou argila. A otimização do processo também é desejável, para redução de custos e viabilidade econômica.

3.4 Planejamento de experimentos

A necessidade crescente da otimização de processos tem despertado o interesse de profissionais e pesquisadores na busca de técnicas sistemáticas de planejamento de experimentos (RODRIGUES; LEMMA, 2009). A metodologia do planejamento experimental, associado à análise de superfície de respostas, é uma ferramenta fundamental, e através destas, pode-se determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo tendo como resultados: redução de tempo de processo e custos operacionais, melhoria no rendimento do processo (CALADO; MONTGOMERY, 2003; EL-AOUAR, 2005). A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que se procura (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

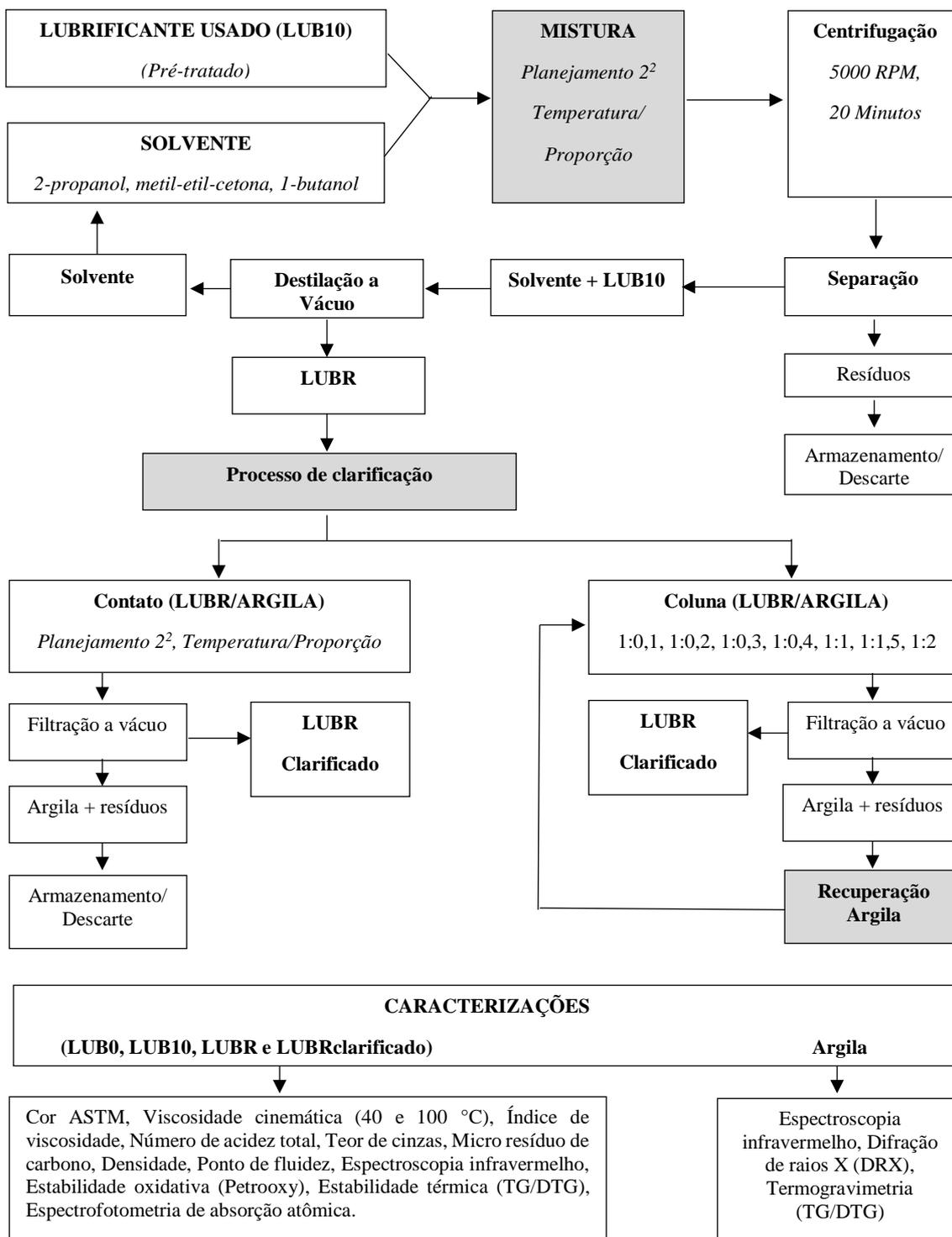
Experimentos delineados em esquemas fatoriais são aqueles que envolvem combinações entre os níveis de dois ou mais fatores escolhidos para estudo do processo. Esta técnica visa mostrar como esses fatores (variáveis independentes do processo) podem influenciar uma resposta. A escolha do planejamento adequado é função do número de variáveis independentes, da disponibilidade de matéria prima e dos custos (CALADO; MONTGOMERY, 2003; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010) (SANTOS, 2014).

Segundo Santos (2014), ao se ter conhecimento destes fatos, pode-se dar continuidade ao experimento de forma objetiva, o que proporciona economia de tempo e, conseqüentemente de desperdícios na execução do trabalho.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos e ensaios foram realizados no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) e Laboratório de Carvão Ativado (LCA), ambos da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). O Fluxograma descrito na Figura 3, apresenta os processos realizados neste estudo.

Figura 3 – Fluxograma das etapas de execução deste estudo.



4.1 MATERIAIS

4.1.1 Lubrificante

O lubrificante mineral para motor a diesel (SAE 15W40) (LUB0), foi adicionado a um veículo, motor diesel. Após percorrer 10.000 km em trecho misto, a troca do óleo foi realizada numa oficina mecânica, onde o óleo foi retirado, com o motor ainda quente, para facilitar o escoamento (LUB10). A coleta e armazenamento do lubrificante foram feitas em recipientes devidamente limpos e isentos de impurezas.

4.1.2 Solventes

Foram utilizados os seguintes solventes, todos com grau PA da VETEC:

- 2-Propanol;
- Metil-etil-cetona;
- 1-Butanol;
- Hexano;
- Acetona.

4.1.3 Argilas

Para o processo de clarificação do LUBR foram avaliadas argilas fornecidas pela empresa BENTONISA - Bentonita do Nordeste S.A, todas em estado bruto. A partir de testes preliminares foram escolhidas duas argilas (ARG1 e ARG2). O critério de escolha foi o resultado do ensaio de cor ASTM para o LUBR clarificado, com objetivo de atender a portaria ANP nº 130/1999, que determina cor ASTM menor que três (BRASIL, 1999f).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Pré-tratamento da amostra do óleo lubrificante usado

O pré-tratamento foi realizado por um processo de destilação a vácuo do óleo lubrificante (LUB10) para eliminação de água e hidrocarbonetos leves. O processo foi realizado

no destilador a vácuo automático, equipamento da B/R Instrument, modelo D1160, com nível de vácuo e taxa de destilação controlados e programados através de PC. As condições foram: pressão de 5 mmHg e temperatura de 220 °C.

4.2.2 Procedimento experimental da recuperação do óleo lubrificante por solvente

Para avaliar o efeito dos diferentes solventes polares, 2-propanol (IPP), metil-etil-cetona (MEC) e o 1-butanol (BUT), no processo de rerrefino do LUB10, foi utilizado um delineamento fatorial completo 2², com as variáveis independentes proporção lubrificante:solvente (X₁, p/p), temperatura de extração (X₂, °C), tendo como respostas: rendimento de extração (RD, %), teor de cinzas (CZ, %) e número de acidez total (TAN, mg KOH/g). Os níveis codificados e não codificados das variáveis independentes estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Níveis codificados e não codificados das variáveis independentes.

Variáveis Independentes	Codificação unidades	Níveis das variáveis codificadas				
		-α	-1	0	+1	+α
Proporção, (LUB10:Solvente)	X ₁	1:1	1:1,9	1:4	1:6	1:7
Temperatura, (°C)	X ₂	20	25	40	54	60

Todos os dados experimentais foram ensaiados por meio de três repetições e testados em um modelo estatístico que melhor se adequa, utilizando a falta de ajuste da ANOVA afim de avaliar a necessidade da inclusão de termos ao modelo. O procedimento de regressão das superfícies de respostas foi realizado utilizando o software statistic7. A equação geral (Eq. 5) utilizada para descrever os modelos é:

$$Z = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_1 X_1^2 + \beta_2 X_2 + \beta_2 X_2^2 + \beta_1 \beta_2 X_1 X_2 \quad (\text{Eq.5})$$

Em que: β_0 , β_1 e β_2 , são coeficientes de regressão e X₁ e X₂ são os valores codificados das variáveis independentes, pressão e temperatura respectivamente.

4.2.3 Obtenção do óleo lubrificante recuperado por extração do solvente polar (LUBR)

Em um elermeyer de 250 mL, foram colocados o LUB10 e o solvente nas proporções e temperatura do planejamento para cada solvente, em seguida fez-se a homogeneização da mistura em um agitador mecânico (ET-420 Incubadora), nas condições: agitação 200 RPM, por 30 minutos e temperatura do planejamento. O próximo passo foi a separação das fases em uma centrífuga (HITACHI, himac CF 5RX), a 5000 RPM, por 20 minutos e desaceleração superlenta. No final observou-se nitidamente duas fases, a superior sendo solvente com óleo base e a inferior a borra (resíduo). Em seguida, transferiu-se a fase superior para o balão do destilador a vácuo, para recuperação do solvente, e obtenção do óleo lubrificante recuperado por método de extração de solventes (LUBR), nas condições: temperatura 50 °C e pressão inicialmente de 100 mmHg e reduzida gradativamente até 5 mmHg. A fase inferior, borra, foi armazenada para tratamento e descarte.

4.2.4 Procedimento de clarificação do LUBR

Antes da execução do processo de clarificação, as argilas foram submetidas a um processo de desidratação, 110 °C por 2 horas e em seguida desagregadas a 200 mesh. As argilas selecionadas foram avaliadas por dois processos, contato e por coluna de filtração

4.2.4.1 Método clarificação do LUBR por contato

Foi realizado um planejamento fatorial completo 2^2 com as variáveis independentes proporção (Y_1 , % argila), temperatura de contato (Y_2 , °C), tendo como resposta, cor ASTM. Os níveis codificados e não codificados das variáveis independentes estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Níveis codificados e não codificados das variáveis independentes.

Variáveis Independentes	Codificação unidades	Níveis das variáveis codificadas				
		$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Proporção, (% Argila)	Y_1	5	10	22,5	35	40
Temperatura, (°C)	Y_2	30	47	90	133	150

A faixa de proporção máxima estudada, 40% (argila), foi o limite para que fosse realizada a homogeneização.

O processo de clarificação do LUBR pelo método de contato foi feito em um Becker com o LUBR e em seguida foi acrescentando lentamente a argila, nas proporções e temperaturas do planejamento, durante 10 minutos. Em seguida realizou-se uma filtração a vácuo com papel de filtro de porosidade 0,45 µm. Recolheu-se LUBR clarificado e armazenou em recipientes âmbar. A argila com impurezas foi armazenada para estudo de recuperação.

4.2.4.2 Método de clarificação do LUBR por coluna

Utilizou-se um delineamento experimental para verificar o efeito da proporção LUBR:ARGILA (1:0,1, 1:0,2, 1:0,3, 1:0,4, 1:1, 1:1,5, 1:2).

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

4.2.5 Recuperação das argilas utilizadas no processo de clarificação do LUBR por coluna

Após a coleta do LUBR clarificado, na coluna restou a argila adsorvida de resíduos oriundos de produtos de oxidação e aditivos. Adicionou-se como solvente de recuperação a acetona na coluna de filtração na proporção argila:acetona 1:4 (p/p) e em seguida uma linha de vácuo na parte superior, com pressão de 20 psi. Ao final do processo, recolheu-se a mistura “acetona e resíduo”. O solvente recuperado foi armazenado para novos processos de recuperação da argila. O solvente de recuperação das argilas foi a acetona, por possuir caráter polar, ser de fácil recuperação e de baixo custo, onde, seu objetivo é arrastar as impurezas adsorvidas na argila. Após a recuperação das argilas, como critério de verificação, repetiu-se o processo otimizado de clarificação por coluna afim de comparar se existem diferenças no parâmetro na cor ASTM.

4.2.6 Caracterização das amostras de lubrificante

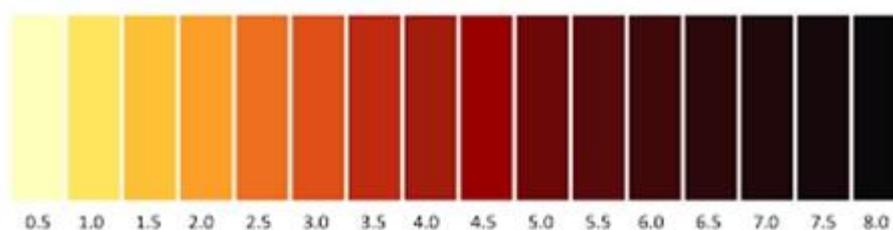
4.2.6.1 – Caracterização segundo Portaria ANP nº 130

A Portaria ANP nº 130 (PANP130) especifica os limites para amostras de lubrificante rerrefinado comercializados no Brasil. A ANP adota métodos da *American Society for Testing and Materials (ASTM)* que sugere métodos de ensaio para a caracterização de óleos de base lubrificantes de hidrocarbonetos derivados de vários processos de refinação, incluindo a rerrefinação de óleos usados, através de um guia descrito pela norma ASTM D6074, (2015). Todos as amostras foram ensaiadas em triplicatas.

4.2.6.1.1 Cor ASTM

As amostras foram ensaiadas de acordo com método ASTM D1500, (2012) que foi realizado em um colorímetro, marca Koehler, modelo K 13250 Lico 100. O ensaio consiste em comparar uma amostra colocada em um recipiente, contra uma fonte de luz, com discos de vidro coloridos com valores correspondentes que variam entre 0,5 (claro) e 8,0 (escuro) (Figura 4).

Figura 4 - Demonstrativo de escala de cor ASTM.



Fonte: KYTOLA INSTRUMENTS, (2014)

4.2.6.1.2 Viscosidade cinemática 40 e 100 °C

O ensaio foi realizado nas temperaturas de 40 e 100 °C, o equipamento utilizado foi o banho viscosímetro cinemático manual da Julabo, modelo 18V e os tubos viscosímetros foram do tipo Canon fensk reverse e seguiu metodologia ASTM D445 (2014). O procedimento consiste em medir o tempo, em segundos, para que um volume fixo de líquido escoe sob ação da gravidade através do capilar de um viscosímetro apropriado, a uma temperatura conhecida e

controlada rigorosamente. A viscosidade cinemática é o produto do tempo de escoamento medido pela constante de calibração do viscosímetro.

4.2.6.1.3 Índice de viscosidade

O índice de viscosidade foi determinado através de uma equação que relaciona os dados das viscosidades cinemáticas encontradas a 40 e 100 °C, de acordo com metodologia da norma ASTM D2270 (2016).

4.2.6.1.4 Número de acidez total (TAN)

O ensaio foi realizado de acordo com o método ASTM D664 (2011). Utilizou-se um titulador potenciométrico, equipamento da Metrohm, modelo 848 Titrino plus. A determinação de TAN, pode ser entendida com uma medida da quantidade de base, expressa em miligramas de hidróxido de potássio necessária para neutralizar, até pH 11, todos os componentes ácidos presentes em um grama da amostra.

4.2.6.1.5 Teor de cinzas

De acordo com o método ASTM D482 (2013) a amostra é colocada em um cadinho de porcelana deixando queimar até que restem somente cinzas e carbono. O resíduo de carbono é reduzido a cinzas por aquecimento em uma mufla a 775 ± 25 °C, resfriado e sua massa determinada.

4.2.6.1.6 Micro resíduo de carbono

De acordo com método ASTM D4530 (2015) e utilizando equipamento ACR-M3 (Micro Carbon Residue Tester) da marca Tanaka Scientific Limited, o ensaio consistiu em fazer uma pequena quantidade de amostra de óleo evaporar na presença de nitrogênio, para evitar sua combustão.

4.2.6.1.7 Ponto de fluidez

As amostras foram ensaiadas, de acordo com método ASTM D97 (2012), utilizando o equipamento Tanaka Scientific Limited modelo MPC - 102 L. O ponto de fluidez é a menor temperatura na qual o óleo lubrificante flui quando sujeito a um resfriamento sob condições determinadas de teste.

4.2.6.1.8 Densidade relativa a 20 °C

A determinação seguiu o método ASTM D4052 (2015) e utilizou um densímetro digital KEM Kyoto DA-645.

4.2.6.2 Espectroscopia infravermelho

Este ensaio consiste primeiramente na obtenção de espectro de absorção no infravermelho abrangendo o intervalo de 4000 – 650 cm^{-1} . O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro infravermelho da marca Shimadzu, modelo FTIR Prestige-21. Utilizou-se o modo ATR.

As amostras de lubrificante foram monitoradas por regiões entre 1800-1650 cm^{-1} , que evidenciam degradação do óleo lubrificante sendo atribuída a produtos de oxidação do grupo carbonila, de acordo com método ASTM E2412 (2011) e regiões que evidenciam os aditivos, faixas 2000 - 1500 cm^{-1} e 1300 - 650 cm^{-1} (DIABY et al., 2009; ZIĘBA-PALUS; KOŚCIELNIAK, 1999).

4.2.6.3 Estabilidade térmica

Através do estudo da termogravimetria (TG) e da derivada termogravimétrica (DTG), verificou-se o perfil da estabilidade térmica dos óleos lubrificantes sob condições não-isotérmicas, respectivamente. As análises foram realizadas em analisador térmico simultâneo TGA, modelo Q-50 da TA *Instruments*, através do método não-isotérmico, com razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera de oxigênio, fluxo de 110 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$ no intervalo de 25 - 800 $^{\circ}\text{C}$, cadinho de platina e 10 mg da amostra.

4.2.6.4 Determinação de metais por espectrofotometria de absorção atômica

Devido ao óleo lubrificante ser uma matriz complexa, faz-se necessário um tratamento prévio para determinação dos metais, que consiste na digestão das amostras, que foi realizada em por micro-ondas, o equipamento Berghof, modelo speedwave four, 0,1 g da amostra foi pesada e colocada em tubos teflon (DAP-60+), em seguida, adicionou-se 8mL de ácido nítrico a 65%. Após repouso de 10 minutos os tubos foram adequadamente fechados e introduzidos no equipamento. Os gradientes de temperaturas, pressão e tempo utilizados foram sugeridos pelo fabricante para óleos parafínicos e minerais. Após esse período, os tubos foram resfriados a temperatura ambiente e as amostras digeridas foram filtradas e armazenadas para a determinação de metais.

As concentrações dos metais foram determinadas por análise de espectrofotometria de absorção atômica, no equipamento da Shimadzu, modelo AA-6300, equipado com correção de fundo com lâmpada de deutério e operando com corrente da lâmpada de cátodo oco, banda espectral de passagem. Para evitar interferências causadas pela matriz da amostra, uma solução de óxido de lantânio (5%), foi adicionada durante o preparo das amostras para a determinação de Ca.

Os metais determinados foram: Ca, Zn, Al, Cu, Fe, Ni, Cr e Pb, O limite de detecção (LD) foi de $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

4.2.6.5 Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa foi determinada pelo método PetroOXY, oxidação acelerada em vasos de pressão, utilizando o equipamento da Petrotest. Para este ensaio utilizou-se cerca de 5 mL da amostra, sob as seguintes condições: pressão de oxigênio a 700 kPa e temperatura elevada até 150 °C, na qual terá início ao processo de absorção do oxigênio pela amostra. O final da análise de estabilidade oxidativa é verificado quando se atinge o tempo necessário para a que a amostra absorva 10 % da pressão de oxigênio onde foi submetida no ensaio.

4.2.7 Caracterização físico química das argilas

Para observar possíveis modificações em suas características, as argilas foram caracterizadas por DRX, TG/DTG e IV, em três fases diferentes: antes do processo de

clarificação, argila em estado bruto (I), após a clarificação, argila mais resíduo (II) e após ser recuperadas (III).

4.2.7.1 Difração de raios X (DRX)

As argilas foram caracterizadas por meio de difração de raios X (DRX) em um difratômetro modelo XRD – 6000 da SHIMADZU, com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 0,15418$ nm), com varreduras no intervalo de $10 - 80^\circ$, com passo de $0,02^\circ$ e velocidade de $0,05^\circ$ minutos⁻¹.

4.2.7.2 Espectroscopia infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) foram realizados em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier modelo FTIR Prestige-21 da marca SHIMADZU, onde as amostras foram prensadas em pastilha de KBr e espectros obtidos na região de 4000 a 450 cm⁻¹.

4.2.7.3 Estabilidade térmica

O estudo da estabilidade térmica (TG/DTG) foi realizado através do método não-isotérmico, com razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, em atmosfera de oxigênio, fluxo de 110 mL.min⁻¹ no intervalo de $25 - 800$ °C, cadinho de platina e 10 mg da amostra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Delineamento experimental utilizado na recuperação do óleo lubrificante por solvente

5.1.1 Análise do modelo e efeito das variáveis independentes nas respostas (RD, TAN, CZ)

Avaliou-se, a partir do delineamento experimental, os efeitos da proporção (X_1 , lubrificante:solvente) e temperatura (X_2 , °C) de extração dos contaminantes para obtenção do óleo base rerrefinado. Utilizou-se três solventes, IPP, MEC e BUT, com objetivo de avaliar o comportamento individual dos efeitos nas respostas estudadas, Número de acidez total (TAN), Teor de cinzas (CZ) e Rendimento da extração (RD). O planejamento foi individualizado para cada solvente, ou seja, foi aplicado três planejamentos experimentais. Os resultados gerais dos ensaios estão dispostos na Tabela 6.

Os modelos lineares e quadráticos foram testados pela significância ($p > 0,05$) da falta de ajuste e do coeficiente de determinação (R^2) obtidos através da análise de variância (ANOVA) e regressão linear. (BELWAL et al., 2016; CALADO; MONTGOMERY, 2003; RODRIGUES; LEMMA, 2009; SONIA VIEIRA, 2006).

Tabela 6 – Rendimento (RD), número total de acidez (TAN) e teor de cinzas (CZ) das extrações (solvente:lubrificante) de acordo com o planejamento experimental.

Ensaio	Variáveis independentes		Variáveis dependentes								
	X_1	X_2	IPP			MEC			BUT		
			RD	TAN	CZ	RD	TAN	CZ	RD	TAN	CZ
1	1,87	25	29,9	5,47	0,33	86,5	3,02	0,66	82,9	3,26	0,72
2	1,87	54	28,2	2,54	0,08	87,1	5,20	0,84	76,5	4,75	0,74
3	6,13	25	70,8	3,67	0,15	89,1	2,99	0,31	78,9	1,26	0,54
4	6,13	54	77,8	4,34	0,15	88,2	4,64	0,51	81,3	4,99	0,67
5	4	20	57,3	3,89	0,10	84,2	0,98	0,19	82,2	2,97	0,55
6	4	60	62,0	4,09	0,03	83,4	1,10	0,26	70,9	2,59	0,72
7	1	60	14,4	5,90	0,09	70,6	5,88	1,16	69,1	5,27	0,97
8	7	40	78,6	2,04	0,07	86,3	4,57	0,37	79,1	1,35	0,56
9	4	40	59,7	3,06	0,15	87,1	2,01	0,27	82,6	3,94	0,67
10	4	40	60,5	3,01	0,13	86,3	2,11	0,28	85,4	3,88	0,69
11	4	40	60,0	3,21	0,13	85,9	2,15	0,27	86,5	3,92	0,68

X_1 - Proporção (Lubrificante:Solvente); X_2 - Temperatura (°C); IPP - 2-Propanol; MEC - Metil-etil-cetona; BUT - 1-Butanol; RD - Rendimento da extração; TAN = Número total de acidez; CZ - Teor de Cinzas.

De acordo com a Tabela 6, os melhores resultados para as respostas RD (89,1%, ensaio 3) e TAN (0,98, ensaio 5), foram observados quando o solvente MEC foi utilizado na etapa de extração, já para a resposta CZ, foi quando o solvente IPP foi selecionado (0,08%, ensaio 2).

Com base nos coeficientes de regressão (Tabela 7), para o solvente IPP, os modelos foram significativos ($p < 0,05$) na forma quadrática para a resposta RD e linear para as respostas TAN e CZ. O valor não significativo ($p > 0,05$) para a falta de ajuste ($F=1,39$) mostrou que o modelo é adequado para previsão do RD com coeficiente de determinação satisfatório ($R^2=0,99$). Já a falta de ajuste das respostas TAN ($F=883,66$) e CZ ($F=20,88$) foi significativo ($p < 0,05$), logo os modelos não são adequados para previsões de tais respostas.

Para o solvente MEC, os modelos foram significativos ($p < 0,05$) na forma quadrática para as respostas TAN e CZ, e linear para a resposta RD. O valor não significativo ($p > 0,05$) para a falta de ajuste ($F=7,27$) mostrou que o modelo é adequado para previsão do RD com coeficiente de determinação mediano ($R^2=0,69$). Já a falta de ajuste das respostas TAN ($F=409,07$) e CZ ($F=455,82$) foi significativa ($p < 0,05$), logo os modelos não são adequados para previsões de tais respostas (Tabela 7).

Já para o solvente BUT, os modelos foram significativos ($p < 0,05$) na forma quadrática para a resposta RD e linear para as respostas TAN e CZ. O valor não significativo ($p > 0,05$) para a falta de ajuste das respostas RD ($F=3,83$), CZ ($F=2,59$) mostrou que os modelos são adequados para suas previsões com coeficientes de determinação satisfatórios ($R^2=0,824$, $R^2=0,97$), respectivamente. Já a falta de ajuste da resposta TAN ($F=124,35$) foi significativa ($p < 0,05$), logo o modelo não é adequado para previsão de tal resposta (Tabela 7).

Mesmo que alguns modelos não sejam preditivos, é possível obter otimizações analisando as curvas de contorno de cada solvente para as respostas (RD, TAN, CZ).

Tabela 7 - Coeficiente de regressão (b), o coeficiente de determinação (R^2) e valor F -teste dos modelos polinomiais de segunda ordem e predição para as respostas rendimento de extração (RD), número de acidez total (TAN) e teor de cinzas (CZ).

Coeficientes de regressão	Respostas		
	RD	TAN	CZ
IPP			
<i>Media/Interceptor</i>			
X ₀	-3,63342*	11,728*	0,699*
<i>Linear</i>			
X ₁	20,07155*	-1,122*	0,091*
X ₂	-0,00475	-0,171*	0,012*
<i>Quadrático</i>			
X ² ₁	-1,59676*	-	-
X ² ₂	-0,00278	-	-
<i>Interações</i>			
X ₁ X ₂	0,08709*	0,019*	0,002*
R ²	0,999	0,949	0,928
F value (Falta de ajuste)	1,39	883,66*	20,8762*
MEC			
<i>Media/Interceptor</i>			
X ₀	83,8878*	4,58772*	1,442529*
<i>Linear</i>			
X ₁	0,93411	-3,16783*	-0,578190*
X ₂	0,04399	0,17070*	0,006086*
<i>Quadrático</i>			
X ² ₁	-	0,39999*	0,058892*
X ² ₂	-	-0,00149*	-0,000026
<i>Interações</i>			
X ₁ X ₂	-0,01295	-0,00442*	0,000021
R ²	0,691	0,888	0,950
F value (Falta de ajuste)	7,26561	409,067*	455,82*
BUT			
<i>Media/Interceptor</i>			
X ₀	68,7949*	3,818848*	0,844447*
<i>Linear</i>			
X ₁	0,86962	-0,924057*	-0,068409*
X ₂	0,86302	0,017673*	-0,001255
<i>Quadrático</i>			
X ² ₁	-0,45047	-	-
X ² ₂	-0,01658*	-	-
<i>Interações</i>			
X ₁ X ₂	0,07002	0,018164*	0,000979*
R ²	0,824	0,984	0,971
F value (Falta de ajuste)	3,83365	124,351*	2,59454

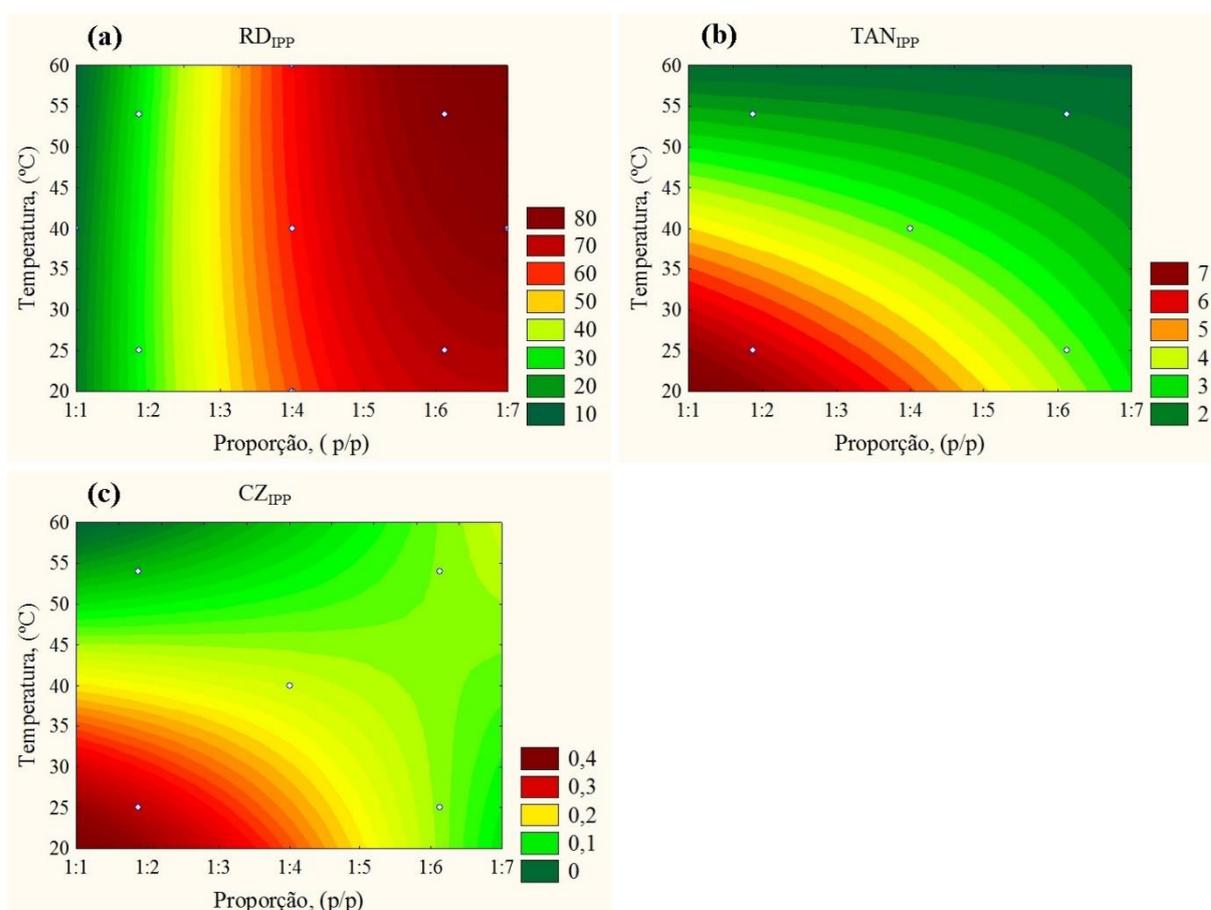
X₁=proporção (p/p); X₂=temperatura (°C); R²=coeficiente de determinação. Nível de significância *p-valor<0,05

5.1.2 Influência dos solventes (IPP, MEC, BUT) e parâmetros de extração na recuperação do LUB10

O delineamento experimental mostrou possíveis rotas de extrações, otimizando o processo em geral. Não observado nos modelos, mas visualizando as curvas de contorno do processo de extração para cada solvente (Figuras 5, 6 e 7) para as respostas (RD, TAN, CZ), foi possível obter uma indicação de otimização.

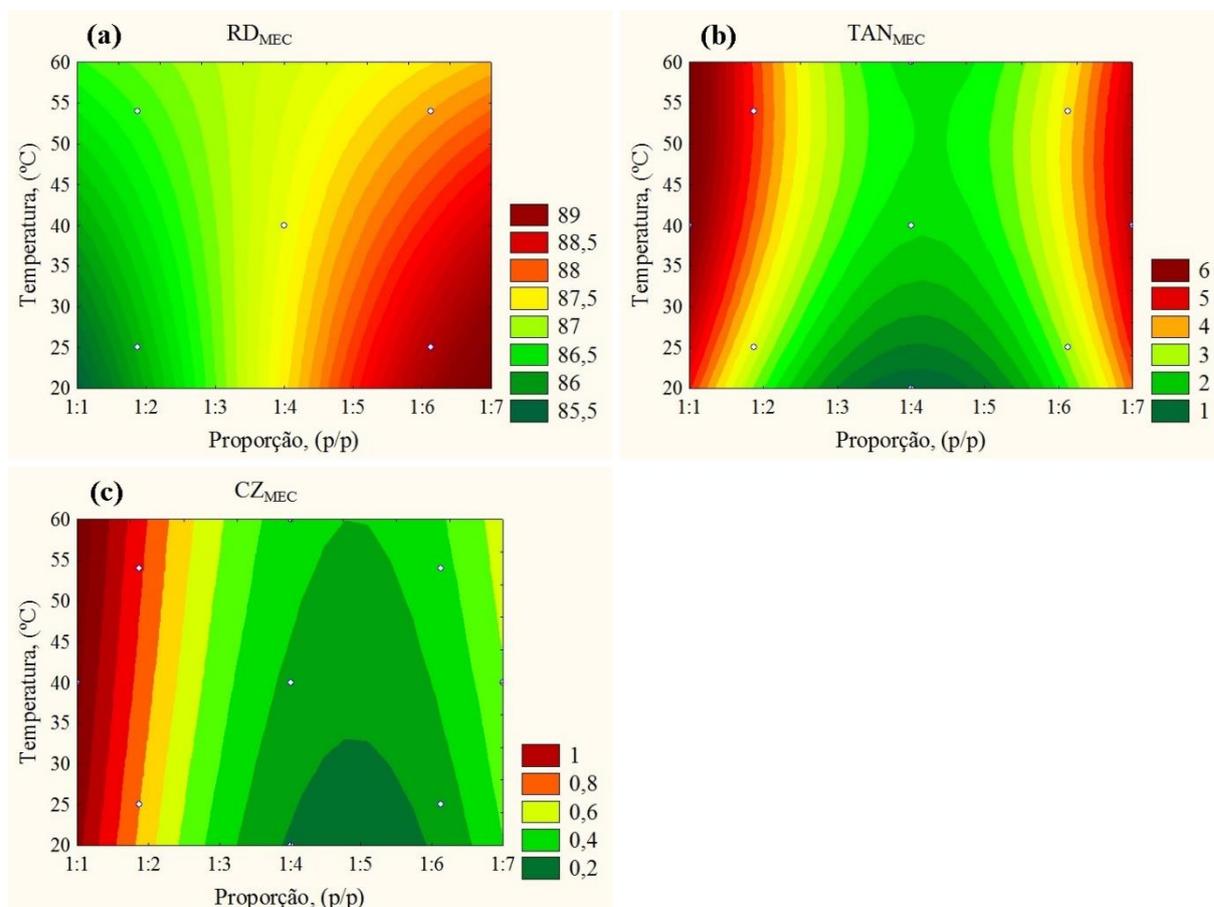
Pelas curvas de contorno (Figura 5), para o solvente IPP, observa-se que para a resposta RD (Figura 5a) a temperatura não teve influência, onde maiores rendimentos (70 a 80%) podem ser previstos para proporções mais elevadas (1:6 a 1:7), o mesmo comportamento é observado para TAN e CZ, a proporção 1:6 a 1:7 com temperatura de 30 °C (Figuras 5b, 5c).

Figura 5 – Curvas de contorno do processo de extração com solvente 2-propanol (IPP) para as respostas RD (a), TAN (b) e CZ (c).



Para o solvente MEC (Figura 6), a proporção tem maior influência, os melhores rendimentos (88-89%) podem ser previstos em proporções na faixa de 1:4,7 – 1:7, já para TAN e CZ, nas proporções, 1:2-1:7 e 1:2,5-1:6, respectivamente, a uma temperatura de 30 °C.

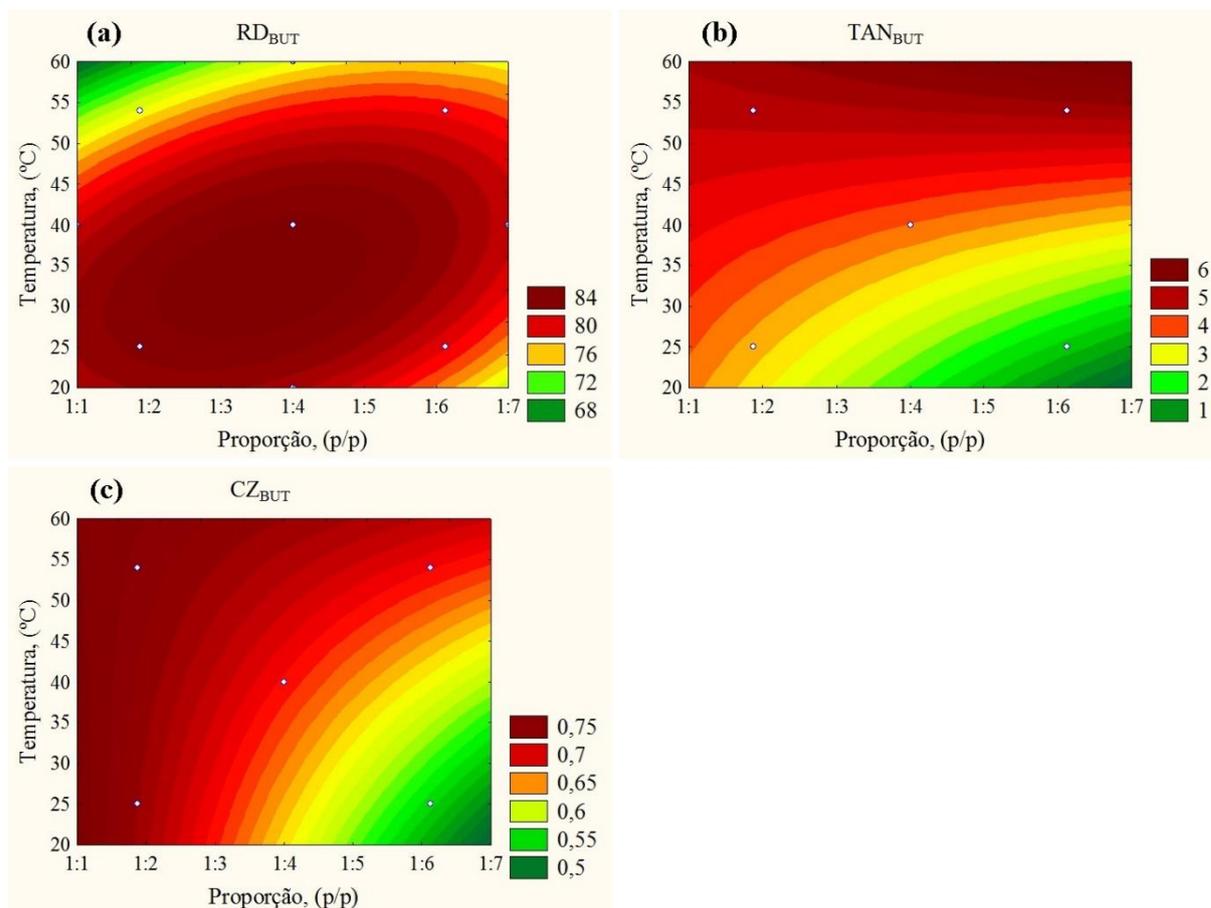
Figura 6 – Curvas de contorno do processo de extração com solvente metil-etil-cetona (MEC) para as respostas RD (a), TAN (b) e CZ (c).



Já para o solvente BUT (Figura 7), observou-se que temperaturas elevadas, na faixa de 40 a 60 °C, prever melhores resultados para RD (80-84%), com proporção variando de 1:1 a 1:3, para TAN e CZ os melhores resultados podem ser previstos em proporções acima de 1:6 e temperatura de 30 °C.

Pode-se inferir, com base nas curvas de contorno (Figuras 5, 6, 7) que as melhores faixas de extração são proporções: 1:6, 1:4,7 e 1:6 para os solventes IPP, MEC e BUT respectivamente, a uma temperatura de 30 °C.

Figura 7 – Curvas de contorno do processo de extração com solvente 1-butanol (BUT) para as respostas RD (a), TAN (b) e CZ (c).



A recuperação de óleo lubrificante usado por extração de solventes é um processo simples que deve assegurar completa miscibilidade de óleo base no solvente e promover a rejeição de matérias carbonáceas e aditivos por sedimentação, cerca de 10 - 14%. Outro fato importante é assegurar a recuperação máxima do solvente envolvido no processo (HAMAD; AL-ZUBAIDY; FAYED., 2005; RINCON; CANIZARES; GARCIA, 2007). Segundo Reis e Jeronimo (1988), cetonas e álcoois com três ou mais átomos de carbono, satisfazem a propriedade de extração-floculação, sendo miscíveis ao óleo base a temperatura ambiente.

Os resultados encontrados nesse estudo seguem a mesma tendência dos descritos por alguns autores como - Al-Zahrani; Putra, 2013; Durrani; Panhwar; Kazi, 2012; Elbashir et al, 2002; Emam; Shoaib, 2013, que observaram que as perdas de óleo base diminuem com o aumento da temperatura de extração e com o aumento da razão de solvente, onde o MEC obteve menores perdas seguido por IPP e BUT, a temperatura de 30 °C. Rincon; Canizares e Garcia (2005) observaram que a proporção está relacionada com os níveis de saturação entre o solvente

e o óleo, onde em proporções menores, os solventes saturam e não fazem dissolver todo o óleo presente. Elias (1997) sugere que essas tendências podem ser explicadas pelo fato de que, quando um solvente possui diferença mínima de solubilidade de um óleo, logo terá uma maior miscibilidade neste, diminuindo assim as perdas e maximizando o rendimento de extração.

Com o processo otimizado, o rendimento de extração foi de 78, 84, e 80 %, quando se utilizou os solventes IPP, MEC e BUT respectivamente. Os solventes foram recuperados por destilação a vácuo, com pressão e temperatura controladas, obtendo em média 95% de recuperação.

5.2 Processo de clarificação do lubrificante recuperado por extração de solvente (LUBR)

5.2.1 Método de contato

De acordo com os resultados dispostos na Tabela 8, observa-se que nenhuma amostra atendeu a portaria ANP nº 130 para o parâmetro cor ASTM, e desta forma não houve prosseguimento deste método e os dados não foram tratados estatisticamente. Outra desvantagem deste método foram as grandes perdas de lubrificante durante o processo, em média 37%.

Tabela 8 – Cor ASTM do LUBR clarificado pelo método de contato de acordo com o delineamento experimental.

Ensaio	Variáveis independentes		Variável dependente					
			LUBRIPP		LUBRMEC		LUBRBUT	
	Y ₁ (%)	Y ₂ (°C)	ARG1	ARG2	ARG1	ARG2	ARG1	ARG2
			COR ASTM					
1	10	47	6,8	6,5	>D8	>D8	>D8	>D8
2	10	133	6,7	6,3	>D8	>D8	>D8	>D8
3	35	47	6,0	5,8	>D8	>D8	>D8	>D8
4	35	133	3,9	3,6	>D8	>D8	>D8	>D8
5	22,5	30	6,8	6,6	>D8	>D8	>D8	>D8
6	22,5	150	4,5	4,3	>D8	>D8	>D8	>D8
7	5	90	6,8	6,7	>D8	>D8	>D8	>D8
8	40	90	4,0	3,7	>D8	>D8	>D8	>D8
9	22,5	90	5,1	4,8	>D8	>D8	>D8	>D8
10	22,5	90	5,3	4,8	>D8	>D8	>D8	>D8
11	22,5	90	5,0	4,9	>D8	>D8	>D8	>D8

LUBRIPP, LUBRMEC, LUBRBUT = Lubrificante recuperado via processo de extração por solvente 2-propanol (IPP), metil-etil-cetona (MEC) e 1-butanol (BUT), respectivamente; ARG1 e ARG2 = argilas; D8 – Limite máximo de detecção do equipamento.

5.2.2 – Método coluna de filtração

De acordo com os dados dispostos na Tabela 9, observa-se que no ensaio 1, onde foi utilizado menor quantidade de argila, obteve-se resultados no maior nível (D8) suportado pelo equipamento para a escala de cor, amostras LUBRIPP E LUBRMEC, e valores acima do limite detectável (>D8) para a amostra de LUBRBUT. A medida que se aumentou a proporção de argila, a cor do LUBR começou a apresentar valores menores que D8, no ensaio 7 que utilizou a maior quantidade de argila os resultados obtidos atenderam a PANP13. De uma forma geral, a ARG2 mostrou melhores resultados frente a ARG1. A cor ASTM indica desde contaminações a indícios de oxidação, além de servir como referência de grau de refinamento (ASTM D1500 2012). Segundo Mohammed et al (2013), o tratamento de adsorção de óleo é baseado na capacidade de um adsorvente extrair seletivamente os compostos resinosos, o material insaturado e policíclicos e também resíduos de solventes dos óleos. Outro fator importante a destacar é a seleção do solvente de eluição. Kamal e Khan, (2009) compararam solventes de diferentes polaridades para eluição em coluna de filtração e relataram que o hexano reduz a cor do lubrificante usado a um nível muito mais baixo e em menor carga de óleo extraído. O hexano tem o objetivo de arrastar o óleo base presente nos lubrificantes, deixando as impurezas adsorvidas à argila. A melhor proporção LUBR:ARGILA foi 1:2, a recuperação do hexano, por destilação a vácuo, foi de 95%. As perdas de amostras (LUBRIPP, LUBRMEC, LUBRBUT) durante o processo foram mínimas, em torno de 7% no geral.

Tabela 9 – Cor ASTM do LUBR clarificado com argilas (ARG1, ARG2), de acordo com o delineamento experimental.

Ensaio	Proporção LUBR1:ARGILA	LUBRIPP		LUBRMEC		LUBRBUT	
		ARG1	ARG2	ARG1	ARG2	ARG1	ARG2
COR ASTM							
1	1:0,1	D8	D8	D8	D8	>D8	>D8
2	1:0,2	6,8	6,6	D8	D8	>D8	>D8
3	1:0,3	6,1	5,7	D8	D8	>D8	>D8
4	1:0,4	5,5	4,9	D8	D8	>D8	>D8
5	1:1	4,2	3,8	5,0	4,7	5,7	5,2
6	1:1,5	3,3	3,1	3,8	3,6	4,0	3,8
7	1:2	0,8	0,3	1,0	0,7	1,0	0,5

LUBRI = Lubrificante recuperado via processo de extração por solvente; LUBRIPP, LUBRMEC, LUBRBUT = Lubrificante recuperado via processo de extração por solvente 2-propanol (IPP), metil-etil-cetona (MEC) e 1-butanol (BUT), respectivamente; ARG1 e ARG2 = argilas; D8 – Limite máximo de detecção do equipamento.

5.3 Recuperação das argilas utilizadas no processo de clarificação por coluna

A utilização de argilas para o processo de clarificação é largamente utilizada na indústria de rerrefino de lubrificantes usados, mas tais são ativadas via ácido o que por sua vez geram uma quantidade significativa de “torta de filtro” ácida, quando tratadas, podem ser incorporadas de 5 a 10% na composição do barro para a fabricação de tijolos (BRASIL, 2005b). De certa forma, não são empregadas técnicas de reciclagem que possibilite tê-las de voltar ao processo, assim, acabam gerando resíduos ao meio ambiente.

A utilização de argila in natura tem um apelo ambiental e de redução de custos, e aliada a um processo que possibilite a sua reciclagem é desejável. A recuperação das argilas, ARG1 e ARG2, se deu por processo de filtração em coluna tendo como solvente de eluição a acetona.

Após a passagem da mistura “hexano e LUBR”, na etapa de clarificação, restaram as impurezas oriundas da degradação e aditivos, adsorvidos nas argilas (ARG1, ARG2) e tais resíduos possuem caráter polar (RINCON; CANIZARES; GARCIA, 2007). Pelos resultados apresentados na Tabela 10, observa-se que não houve diferenças significativas, ou seja, as argilas após seu primeiro uso não perderam o poder de clarificação, podendo ser utilizadas novamente no processo.

Tabela 10 – Verificação da eficiência das argilas após seu primeiro através da cor ASTM do LUBR clarificado pelo método de coluna de filtração.

Ensaio	Proporção LUBR:ARGILA	LUBRIPP		LUBRMEC		LUBRBUT	
		ARG1	ARG2	ARG1	ARG2	ARG1	ARG2
COR ASTM							
1*	1:2	0,8	0,4	1,0	0,7	1,0	0,5
2**	1:2	0,8	0,4	1,1	0,7	1,1	0,7

**Ensaio retirado da Tabela 9 com objetivo de servir como referência. **Ensaio realizado após recuperação da argila*

5.4 Caracterização físico química das amostras de lubrificante

5.4.1 Caracterização segundo Portaria ANP n° 130 /1999

A Portaria ANP130/99 (PANP130) determina parâmetros de qualidade do lubrificante rerrefinado no Brasil. Todos os resultados estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11 – Caracterização físico química dos lubrificantes: novo, usado e recuperados de acordo com a portaria ANP nº 130/1999

Parâmetros	AMOSTRAS											PANP130
	Etapa de extração por solvente					Etapa de clarificação com argilas						LIMITES
	LUB0	LUB10	LUBRIPP	LUBRMEC	LUBRBUT	LUBRIPP		LUBRMEC		LUBRBUT		
					ARG1	ARG2	ARG1	ARG2	ARG1	ARG2		
Cor ASTM	2,3	>LD	D8	>LD	>LD	0,8	0,4	1,0	0,7	1,0	0,5	<3, máx.
Viscosidade Cinemática a 40 °C, (mm²/s²)	114	124	33,6	37,1	41,3	30,7	30,3	31,5	31,2	32,1	31,8	26 a 32
Viscosidade Cinemática a 100 °C, (mm²/s²)	15,8	17,8	6,3	6,8	7,3	6,3	6,2	6,3	6,2	6,1	6,1	-
Índice de Viscosidade	148	160	141	143	142	157	157	157	152	142	142	95, min.
Número Total de Acidez, (mg KOH/g)	2,00	5,74	0,48	0,83	0,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05, máx.
Ponto de Fluidez, °C	-27	-24	-8	-7	-8	-8	-8	-7	-7	-8	-8	-3, máx.
Teor de Cinzas, %	0,09	1,86	0,07	0,18	0,55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02, máx.
Resíduo de Carbono, %	0,9	1,8	0,1	0,3	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3, máx.
Densidade*	0,8815	0,8899	0,8732	0,8759	0,8790	0,8696	0,8694	0,8701	0,8699	0,8701	0,8699	-

A cor para amostras de óleo lubrificante indica possíveis contaminações devido à formação de fragmentos de carbono, fuligem resultante de uma combustão incompleta ou produtos de oxidação (ASTM D1500-12, 2012; ISAH et al., 2013). Pela Tabela 11, podemos verificar que a cor ASTM para o LUB10 apresenta um resultado superior ao limite de detecção do equipamento (>D8). Após a recuperação por extração de solventes, apenas a amostra LUBRIPP apresentou cor D8, ficando fora dos limites estabelecidos pela PANP130. Com a etapa de clarificação, todas as amostras (LUBRIPPARG1, LUBRIPPARG2, LUBRMECARG1, LUBRMECARG2, LUBRBUTARG1, LUBRBUTARG2) apresentaram resultados satisfatórios, atendendo a portaria ANP nº 130 (PANP130). A Figura 8 mostra as cores reais das amostras.

Figura 8 – Aparência e cor das amostras após serem submetidas a etapa de clarificação.



Fonte: Autor, 2016

A viscosidade cinemática é uma propriedade importante em óleos lubrificantes e qualquer alteração é indesejável em um motor, pois afeta a eficácia de lubrificação. O seu aumento ocorre principalmente pela formação de produtos resinosos por causa da oxidação do óleo, evaporação de frações mais leves, esgotamento de aditivos antidesgaste e contaminação por compostos insolúveis (HASANNUDDIN et al., 2016). De acordo com a Tabela 11, verifica-se que ocorreu um aumento de 11 % na viscosidade cinemática a 40 °C do LUB10 em relação ao LUB0. Após a etapa de extração por solventes verificou-se uma redução para as amostras recuperadas, no geral, e a maior foi observada para a amostra LUBRIPP, cerca 65 %. Apenas após a etapa de clarificação todas as amostras analisadas atenderam à PANP130 e o

LUBRIPPARG2 teve redução de 75,5 % em relação a viscosidade da amostra LUB10. Vale ressaltar que a PANP130 determina limites apenas para a viscosidade cinemática a 40 °C.

O índice de viscosidade (IV) indica o efeito da mudança de temperatura sobre a viscosidade. Quanto maior o IV menor é a variação da viscosidade com a temperatura, característica esta desejável para os óleos que trabalham em aplicações sujeitas a variações de temperaturas (TANVEER; PRASAD, 2006). Lubrificantes automotivos possuem IV acima de 100, permitindo partida rápida no frio, menor consumo de óleo e uma lubrificação mais eficiente em altas temperaturas (BELMIRO; CARRETEIRO, 2006). Observa-se pela Tabela 11 que todas as amostras atendem à PANP130.

Lubrificantes automotivos, novos ou usados, podem conter componentes ácidos, como aditivos (detergentes, inibidores), produtos de degradação formados durante o serviço (por exemplo, produtos de oxidação) e sais de metais pesados. Valores altos do número de acidez total (TAN) de óleos básicos indicam que produtos de oxidação podem estar presentes, os quais devem ser neutralizados ou removidos no processo de rerrefino (ASTM D664-11, 2011). Os valores de TAN do LUB10 (Tabela 11) aumentaram de forma considerável e expressiva, cerca de 285 %, quando comparado ao LUB0, indicando que a amostra sofreu severa degradação química durante sua utilização. Após o processo de extração, as amostras recuperadas apresentaram valores inferiores ao LUB0 e a maior redução foi observada para a amostra LUBRIPP, 92%. Após a etapa de clarificação as amostras apresentaram redução de 100 % quando comparadas ao TAN do LUB10, dessa forma atenderam à PANP130.

O ponto de fluidez é importante para o funcionamento de motores em ambientes de baixa temperatura fazendo-se necessário a adição de aditivos na formulação do óleo lubrificante (AL-GHOUTI; AL-ATOUM, 2009). A referida propriedade sofre alterações devido o esgotamento químico dos aditivos no óleo lubrificante (UDONNE, 2011). Pela Tabela 11, observa-se uma pequena redução de 12,5 % no ponto de fluidez do LUB0 para o LUB10 mostrando que mesmo após uso prolongado, tal propriedade sofreu poucas alterações, provavelmente pelo esgotamento químico dos aditivos. Após o processo de extração verificou-se que todas amostras recuperadas tiveram o ponto de fluidez aumentado em média 67%. Na etapa de clarificação não houveram mudanças, este fato mostra a eficiência da etapa de recuperação com solventes na remoção de aditivos. Todas as amostras atendem à PANP130.

A quantidade de materiais formadores de cinzas, presentes em um produto, pode fornecer informações sobre sua adequação, ou não, para uma dada aplicação. As cinzas podem provir do óleo, de compostos metálicos solúveis em água ou de sólidos estranhos, tais como impurezas ou ferrugem (ASTM D482-13, 2013). De acordo com a Tabela 11, o teor de cinzas

da amostra LUB10 é 20 vezes superior quando comparamos ao LUB0. Após a etapa de recuperação por solventes, o teor de cinzas foi reduzido com eficiência e o LUBRIPP apresentou a maior, cerca de 96%. Após a etapa de clarificação todas as amostras apresentaram redução de 100 % no teor de cinzas, quando comparadas ao LUB10, e dessa forma atenderam à PANP130.

Resíduo de carbono indica a tendência do óleo à formação de depósitos de carbono, quando submetido a altas temperaturas (GUIMARÃES, 2006). Pelos resultados da Tabela 11, o LUB10 apresenta o dobro de resíduo de carbono quando comparado ao LUB0. Após a etapa de recuperação por solventes, apresentaram resultados satisfatórios, o melhor resultado foi observado para a amostra LUBRIPP, 96% de redução. Após a etapa de clarificação todas as amostras apresentaram redução de 100 % de micro resíduo de carbono, quando comparadas ao LUB10, e dessa forma atenderam à PANP130.

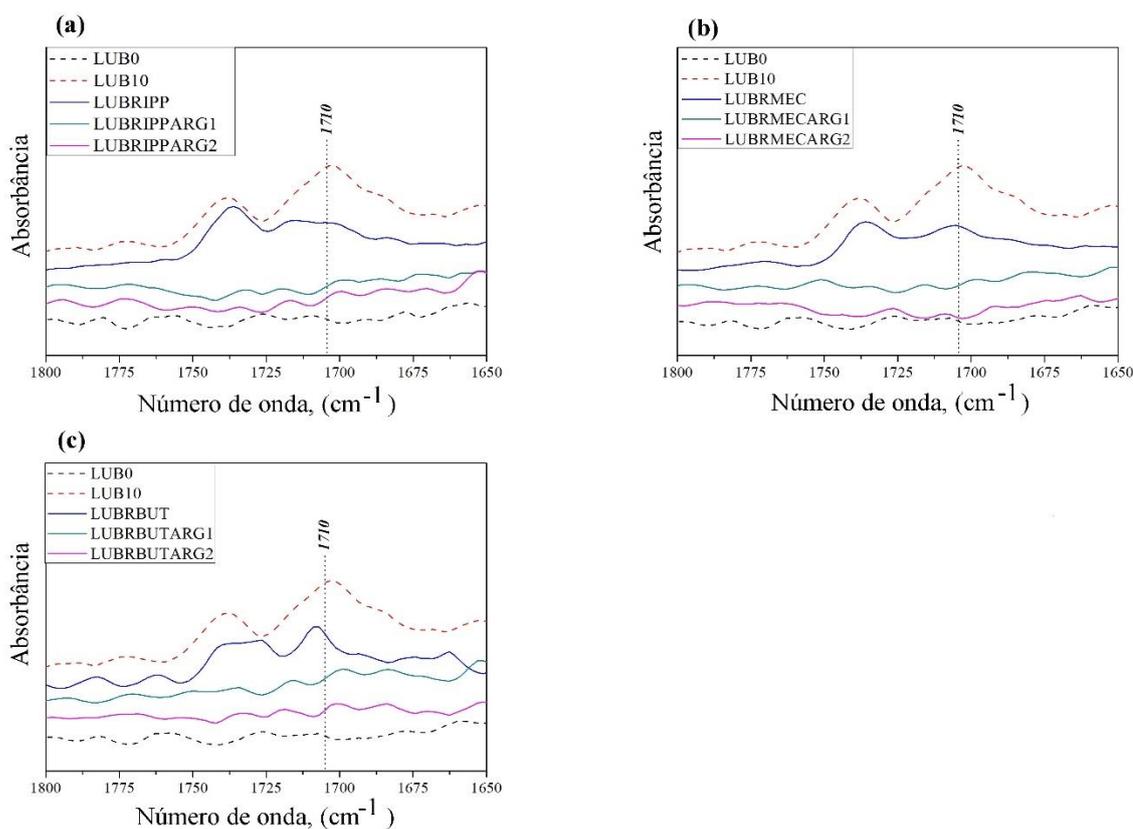
A densidade é uma propriedade física fundamental que pode ser utilizada em conjunto com outras propriedades, para caracterizar o óleo lubrificante (ASTM D4052-15, 2015). Pela Tabela 11, verifica-se que a densidade do LUB10 aumentou 1% quando comparada ao LUB0. Após as etapas de recuperação por solventes e clarificação por argilas, houve uma redução deste parâmetro, cerca de 2% no geral, indicando uma possível eliminação de contaminantes.

Os resultados encontrados neste estudo estão de acordo com as pesquisas realizadas sobre o rerrefino de lubrificantes usados. Mohammed et al., (2013) em estudo sobre recuperação de lubrificantes por extração e adsorção, utilizaram vários tipos de solventes e adsorventes, relatando que o 2-butanol e argila tratada com ácido tiveram melhores resultados. Salem; Salem e Babaei, (2015) realizaram estudos com adsorventes ativados por ácidos e bases, relatam que a ativação da bentonita através ácido sulfúrico produz um material adsorvente que seja eficiente na remoção de cor a partir de óleo de resíduos. Já a argila tratada com ácido nítrico nas mesmas condições foi ineficiente para a recuperação de óleo lubrificante usado. Kamal; Khan, (2009) avaliaram o efeito da extração e adsorção no processo de rerrefino de lubrificantes usados, concluindo que a extração por metil-etil-cetona, seguido por adsorção em magnesita proporcionam um lubrificante recuperado de boa qualidade.

5.4.2 Espectroscopia infravermelho – Monitoramento de compostos de oxidação e aditivos

Óleo lubrificante automotivo está sujeito a contaminações diversas durante seu uso, como sujeira, água, sal, metais, produtos incompletos da combustão, ou outros materiais (AL-GHOUTI; AL-ATOUM, 2009). O lubrificante na presença de ar a alta temperatura é submetido a séries de reações de radicais livres em cadeia que produzem hidroperóxidos e outras reações que resultam na formação de materiais de baixo peso molecular, tais como aldeídos, cetonas, ácidos, e álcoois (DIABY et al., 2009; HAMAWAND; YUSAF; RAFAT, 2013; LI; SEDMAN, 2009). A polimerização destes produtos de oxidação, resulta na formação de resíduos responsável pelo aumento de viscosidade do lubrificante que promovem o desgaste do motor (ADHVARYU et al., 2002; SINHA; AGARWAL, 2010). Compostos de oxidação são determinados qualitativamente pelo método ASTM E2412 (2011) pela técnica de espectroscopia infravermelho por transformada de fourie (FTIR) com a obtenção de espectros na faixa entre 1800-1650 cm^{-1} , onde o pico mais próximo de 1709 cm^{-1} indica a oxidação do lubrificante. A Figura 9 mostra os espectros das amostras dos lubrificantes novo, usado e recuperado.

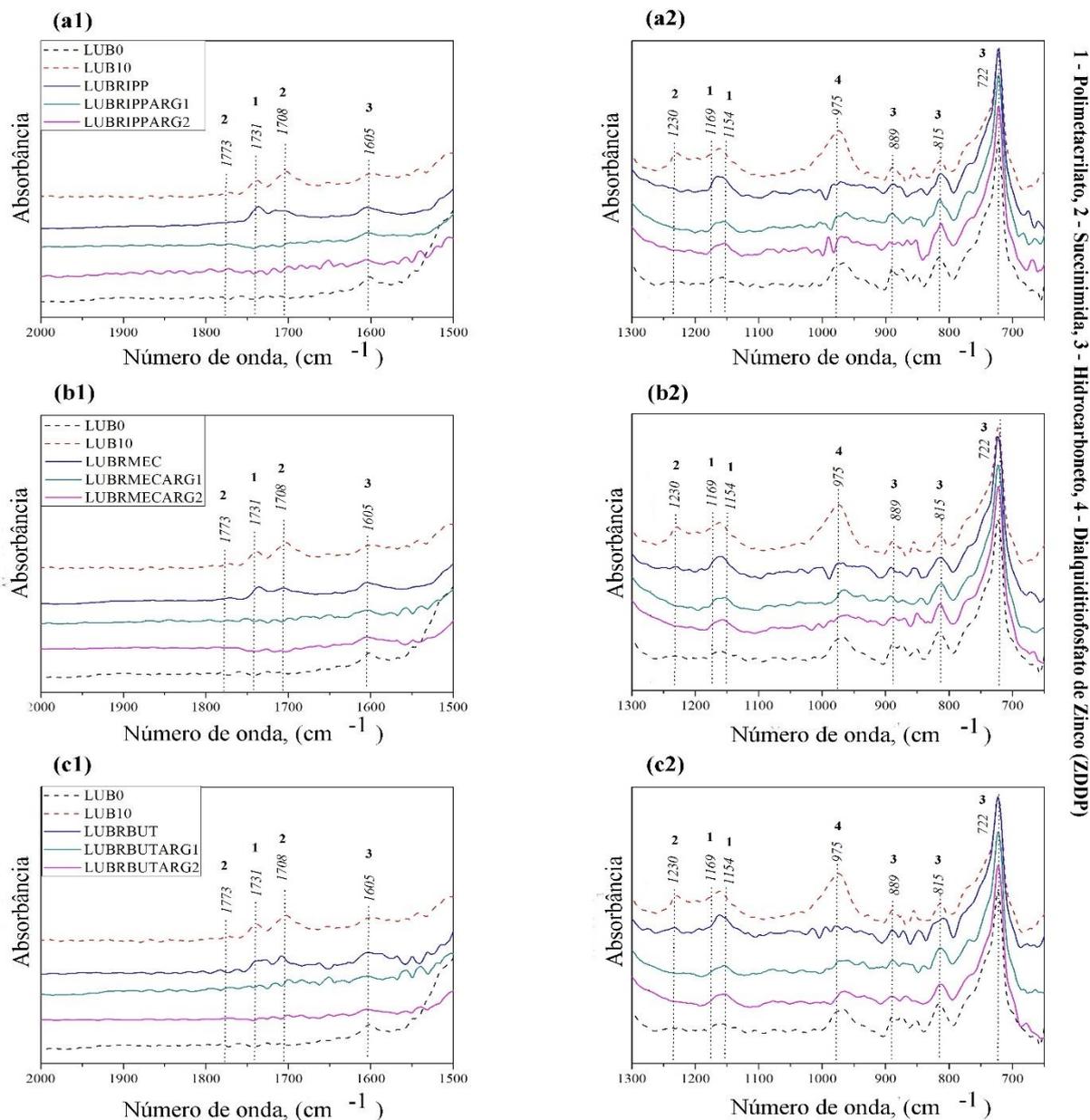
Figura 9 – Espectros de infravermelho das amostras de lubrificantes (novo, usado e recuperados) para monitoramento de produtos de oxidação.



Pela Figura 9 podemos observar ao comparar o LUB10 às demais amostras, que LUBRIPP (Figura 9a), LUBRMEC (Figura 9b) e LUBRBUT (Figura 9c) apresentaram absorvência de baixa intensidade em 1710 cm^{-1} , atribuído ao grupo carbonilo da vibração de alongamento dos produtos de oxidação (lactonas, ésteres, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e os seus sais) (ASTM E2412-10, 2010), indicando que apenas o processo de recuperação por solventes não foi suficiente na remoção de produtos de oxidação. Após a etapa de clarificação, as amostras LUBRIPPARG1 e LUBRIPPARG2 (Figura 9a), LUBRMECARG1 e LUBRMECARG2 (Figura 9b), LUBRBUTARG1 e LUBRBUTARG2 (Figura 9c) não apresentaram absorvência na referida faixa, mostrando assim eficiência do processo com duas etapas, extração por solventes e clarificação por argilas.

Após uso prolongado do lubrificante, além dos produtos de oxidação, outra fonte de contaminação é a decomposição química dos aditivos. Ao lubrificante automotivo, são adicionados uma variedade de aditivos que são essenciais para manter o desempenho e que sejam capazes de alterar características particulares, por exemplo, fricção e desgaste, coagulação, oxidação, formação de espuma, e corrosão (RM; MF; ST, 2010; SHAHNAZAR; BAGHERI; ABD HAMID, 2016). O estudo por FTIR revela várias bandas de absorção relacionados com os aditivos nas regiões $2000 - 1500\text{ cm}^{-1}$ e $1300 - 650\text{ cm}^{-1}$. Bandas em $1731, 1169$ e 1154 cm^{-1} (polimetacrilato), $1773, 1708$ e 1231 cm^{-1} (succinimida), 975 cm^{-1} (dialquiditiofosfato de zinco - ZDDP) e $889, 815$ e 722 cm^{-1} (hidrocarbonetos) (DIABY et al., 2009; ZIĘBA-PALUS; KOŚCIELNIAK, 1999). Os resultados estão apresentados na Figura 10.

Figura 10 – Espectros de infravermelho das amostras de lubrificantes (novo, usado e recuperados) para monitoramento de aditivos.



1 - Polimetacrilato, 2 - Succinimida, 3 - Hidrocarboneto, 4 - Dialquiltiofosfato de Zinco (ZDDP)

Pela Figura 10, observa-se que em todas as amostras recuperadas as bandas referentes aos hidrocarbonetos (Figuras 10a2, 10b2 e 10c2), característicos aos lubrificantes, não apresentaram diferenças na intensidade de absorvância, indicando que esses compostos foram preservados. Podemos observar nas amostras LUBRIPP (Figuras 10a1 e 10a2), LUBRMEC (Figuras 10b1 e 10b2) e LUBRBUT (Figura 10c1 e 10c2) que as bandas referentes aos aditivos succinamida e ZDDP não apresentaram absorvância, indicando que apenas o processo de extração por solventes foi suficiente na remoção dos referidos aditivos. Aditivos a base de

succinimida atuam como dispersantes e detergentes e são incluídos para melhorar a limpeza do motor (BOVINGTON, 2010). Segundo Rincon; Canizares e Garcia, (2007) a extração dos compostos de oxidação pode ser afetada pela presença de aditivos dispersantes/detergentes no lubrificante usado. Em princípio, quanto maior a interação entre compostos de oxidação e aditivos, mais difícil será a separação de produtos de oxidação do óleo usado, necessitando assim de um processo de extração por solvente que seja capaz de promover a remoção de ambos. O ZDDP é um dos aditivos mais importantes utilizados na formulação dos lubrificantes. São amplamente utilizados como antioxidantes e protetores contra corrosão, pois são excelentes na decomposição de peróxidos e altamente termoestáveis (BARNES M., ARTLE, K., D., THIBON, V.,R.,A., 2001; BELMIRO; CARRETEIRO, 2006).

Após a etapa de clarificação, as amostras LUBRIPPARG1 e LUBRIPPARG2 (Figura 10a1), LUBRMECARG1 e LUBRMECARG2 (Figura 10b1), LUBRBUTARG1 e LUBRBUTARG2 (Figura 10c1) apresentaram redução significativa das bandas 1731, 1169 e 1154 cm^{-1} . Tais bandas são características ao aditivo a base de polimetacrilatos, que atuam como modificador de viscosidade e abaixador de ponto de fluidez (MATSUI; AOKI; MASUKO, 2015). Mesmo apresentando bandas de baixa intensidade, a eficiência em sua remoção pode ser comprovada pela redução da viscosidade e ponto de fluidez (Tabela 12) das amostras citadas.

Al-Ghouti e Al-Atoum, (2009) realizaram um estudo sobre a diferenciação de lubrificantes novos e reciclados utilizando espectroscopia infravermelho, e relatam que os processos de recuperação de lubrificantes usados não são adequados, pois foram identificados produtos oriundos de oxidação. Relatam ainda que a técnica de FTIR é eficaz na determinação de produtos de oxidação e aditivos.

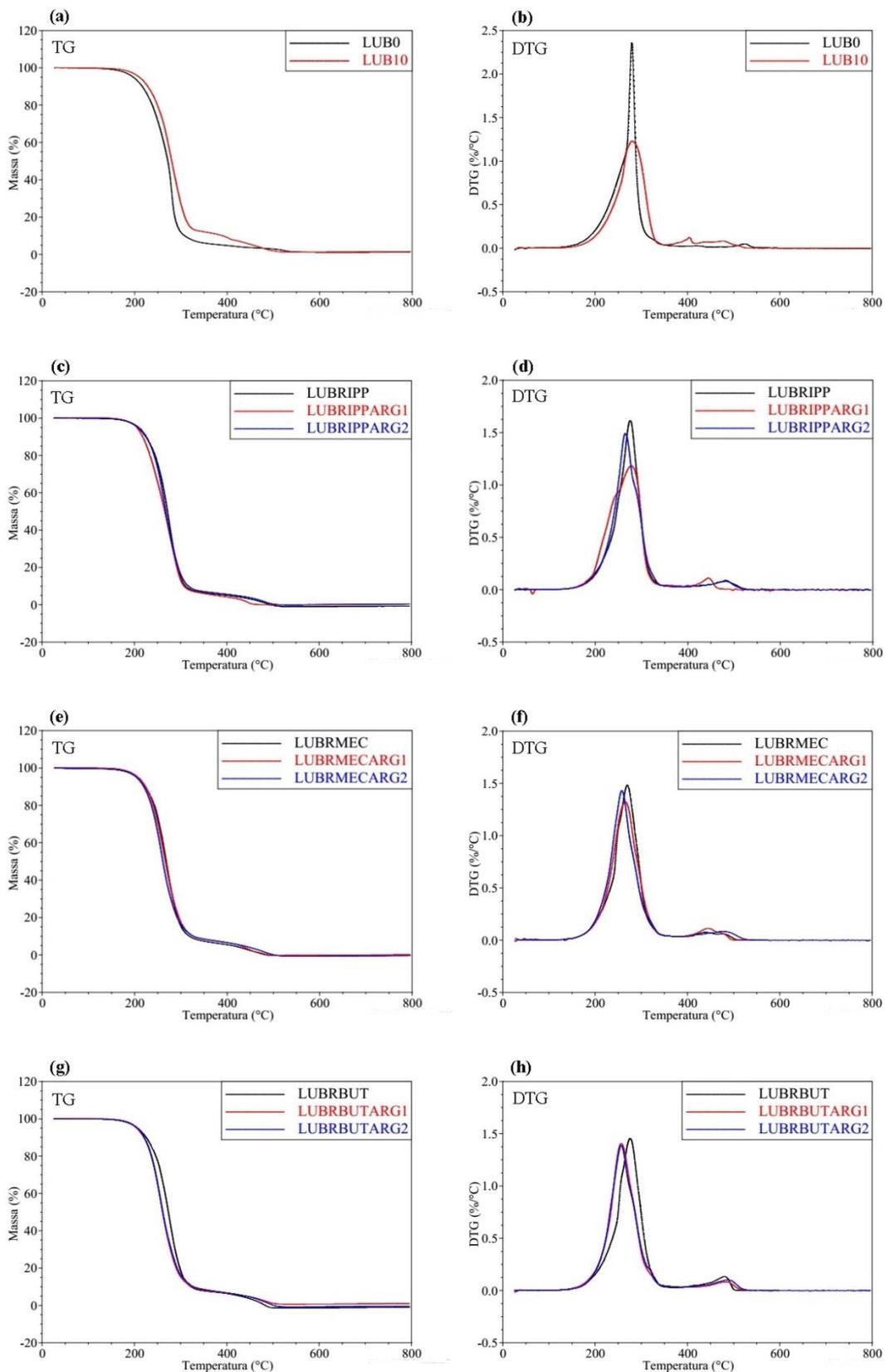
Rincón; Cañizares e García, (2005) compararam a eficiência de álcoois (2-propanol, 1-butanol, 2-pentanol) e cetonas (metil-etil-cetona, metil-n-propil-cetona) na remoção de produtos de oxidação e aditivos de lubrificantes usados, e relatam que em termos de remoção de produtos de oxidação os resultados são semelhantes para os álcoois e as cetonas de igual número de átomos de carbono, mas os álcoois são mais eficientes na eliminação de aditivos e atribuem estes resultados ao efeito combinado de fatores tais como a viscosidade do sistema, a concentração de aditivo detergente-dispersante, e a diferença entre os parâmetros de solubilidade dos componentes do sistema.

5.4.3 Análise térmica (TG/DTG)

A termogravimetria mostra-se como um método efetivo na elucidação dos mecanismos de algumas reações, tais como decomposição térmica e desidratação, revelando informações acerca das perdas de massa devido à evaporação ou à formação de componentes voláteis (LIMA; SANTOS; SOUZA, 2007; SANTOS et al., 2005).

As determinações das temperaturas de estabilidade térmica das amostras de lubrificante foram analisadas por curvas termogravimétricas (TG) e derivadas termogravimétricas (DTG), que estão mostradas na Figura 11 e Tabela 14. A Figura 11 apresenta as curvas TG/DTG obtidas em análises sob mesmas condições de aquecimento, podemos observar que os perfis térmicos das amostras apresentaram duas etapas de perda de massa, com exceção das amostras LUB10 (Figuras 11a e 11b) e LUBRMEC (Figuras 11e e 11f), que apresentam três. A maior perda de massa foi observada na primeira etapa para todas as amostras, em torno de 90 % (Tabela14). Segundo Lehrle et al., (2002), a evaporação de componentes mais voláteis ocorre abaixo de 250 °C. Santos et al. (2004), em estudo sobre estabilidade térmica de lubrificantes automotivos degradados, relatam que a etapa de perda de massa que ocorre na faixa de 170 - 360 °C é provavelmente devido à eliminação de produtos de baixo peso molecular, seguido por degradação de hidrocarbonetos, e que tal etapa é a mais importante para determinar a estabilidade térmica dos lubrificantes. Relatam ainda, que a etapa de perda de massa na faixa de 380 - 530 °C estão relacionados à decomposição de hidrocarbonetos de maior peso molecular.

Figura 11 - Curvas de análise TG/DTG das amostras dos lubrificantes, novo, usado e recuperados



Observa-se que a amostra LUB0 (Tabela 12) iniciou a primeira etapa de perda de massa a uma temperatura mais baixa do que as demais amostras, 103,9 °C, ressalta-se que este foi adquirido no comércio local e sua venda é realizada de forma fracionada estando exposto as condições ambientais, como umidade, poeira, entre outros. As amostras recuperadas, no geral, não apresentaram diferenças significativas quando comparadas as amostras LUB0 e LUBR.

Tabela 12 - Resultados termogravimétricos das amostras dos lubrificantes, novo, usado e recuperados.

Amostras	Etapas	ΔT (°C)	Δm (%)	Tpico (°C)
LUB0	1 ^a	103,9 – 354,2	93,8	278,5
	2 ^a	354,2 – 550,8	5,6	523,5
LUB10	1 ^a	125,9 – 350,5	88,6	277,8
	2 ^a	350,5 – 413,9	4,3	397,2
	3 ^a	413,9 – 528,9	6,8	478,3
LUBRIPP	1 ^a	136,5 – 345,2	93,1	274,8
	2 ^a	345,2 – 532,7	6,8	482,8
LUBRIPPARG1	1 ^a	122,1 – 341,2	93,7	277,1
	2 ^a	341,2 – 484,3	6,2	444,4
LUBRIPPARG2	1 ^a	132,7 – 357,3	93,0	264,7
	2 ^a	357,3 – 522,9	6,9	482,1
LUBRMEC	1 ^a	125,9 – 348,2	92,1	269,5
	2 ^a	348,2 – 460,1	5,7	439,3
	3 ^a	460,1 – 507,1	2,1	479,7
LUBRMECARG1	1 ^a	134,8 – 348,2	91,2	264,4
	2 ^a	348,2 – 501,7	8,7	446,1
LUBRMECARG2	1 ^a	138,7 – 343,7	90,8	257,7
	2 ^a	343,7 – 529,7	9,1	478,5
LUBRBUT	1 ^a	116,8 – 345,9	91,9	275,2
	2 ^a	345,9 – 504,7	8,0	479,8
LUBRBUTARG1	1 ^a	126,6 – 346,7	91,6	256,5
	2 ^a	346,7 – 519,9	7,7	485,1
LUBRBUTARG2	1 ^a	131,2 – 364,1	91,8	256,1
	2 ^a	364,1 – 538,1	8,8	487,5

5.4.4 Determinação de metais por espectrofotometria de absorção atômica

A qualidade do óleo lubrificante é essencial para garantir bom funcionamento dos motores, devendo fornecer a resistência mecânica, manter a limpeza do motor, reduzir o atrito e desgaste das peças móveis, remover as partículas, protegendo assim o motor contra corrosão e contaminantes (HASANNUDDIN et al., 2016). Metais em óleo lubrificante podem emergir a partir de várias fontes, tais como o desgaste por atrito e corrosão dos componentes do motor

(Fe, Zn, Cu, Cr, Al, Pb), contaminação e aditivos (Ca, Zn) (AUCÉLIO et al., 2007). Os resultados da determinação destes metais estão dispostos na Tabela 13.

Tabela 13 – Resultado das concentrações de metais determinados por absorção atômica nas amostras dos lubrificantes, novo, usado e recuperados.

Amostras	Concentração dos metais ($\mu\text{g.g}^{-1}$)							
	Ca	Zn	Cu	Fe	Ni	Al	Cr	Pb
LUB0	3235	3544	<LD	7	<LD	<LD	<LD	<LD
LUB10	3176	5808	29	54	<LD	<LD	<LD	<LD
LUBRIPP	319	5,1	<LD	0,3	<LD	<LD	<LD	<LD
LUBRIPPARG1	261	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
LUBRIPPARG2	261	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
LUBRMEC	970	1648	<LD	12	<LD	<LD	<LD	<LD
LUBRMECARG1	274	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
LUBRMECARG2	388	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
LUBRBUT	1824	2840	<LD	15	<LD	<LD	<LD	<LD
LUBRBUTARG1	271	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
LUBRBUTARG2	222	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

LD – Limite de detecção ($0,2 \mu\text{g.g}^{-1}$)

O metal Ca é utilizado principalmente na formulação de detergente para lubrificantes. Sua função é reagir com produtos de oxidação para reduzir a formação de produtos insolúveis, bem como fornecer algumas medidas contra a corrosão e promover a proteção do motor (HASANNUDDIN et al., 2016). Pelos resultados apresentados na Tabela 13, observa-se que houve uma pequena redução, 1,8%, da concentração de Ca do LUB10 ao comparar com o LUB0. Para as amostras submetidas a etapa de extração por solventes, as reduções da concentração de Ca foram de 90, 70 e 44 % para o LUBRIPP, LUBRMEC e LUBRBUT, respectivamente. Após a etapa de clarificação, amostras tratadas com ARG1 apresentaram redução de Ca em média 91 %, já com a ARG2, em média 92%.

O metal Zn é adicionado a formulação do óleo lubrificante na forma de dialquiditiofosfato de zinco (ZDDP) desempenhando as funções antioxidante, inibidor de corrosão, antidesgaste, detergente e extrema-pressão. Outra fonte de aumento na concentração de Zn em óleos lubrificantes usados é desgastes de peças galvanizadas (SILVEIRA et al., 2010), fato este observado no aumento de 39% de Zn do LUB10 comparado ao LUB0 (Tabela 13). Para as amostras submetidas a etapa de extração por solventes, houve redução significativa da concentração de Zn, 99,9, 72 e 51 % para o LUBRIPP, LUBRMEC e LUBRBUT, respectivamente. Ao submeter tais amostras à etapa de clarificação, observa-se que todas apresentaram concentração de Zn abaixo do limite detectável.

A presença do metal Cu em amostras de óleos lubrificantes usados ocorre geralmente devido ao desgaste de peças do motor, tais como guias de válvula, anéis de pistão, pontos de apoio, entre outras (SINGH; AGARWAL; SHARMA, 2006), tal fato pode ser observado pela ausência de tal metal na amostra LUB0. Observa-se que a etapa de extração por solvente foi suficiente na remoção do Cu (Tabela 13).

A presença do metal Fe em amostras de lubrificantes usados pode ocorrer devido ao desgaste de peças, tais como, engrenagens, cilindros, pistões, virabrequim entre outros (SILVEIRA et al., 2010). Podemos observar a presença de Fe na amostra LUB0, este fato pode ter ocorrido a alguma contaminação no armazenamento do lubrificante novo (Tabela 13). Pelos resultados apresentados na Tabela 13, observa-se que houve um aumento de 745% da concentração de Fe na amostra LUB10 ao comparar com o LUB0. Para as amostras submetidas a etapa de extração por solventes, houve redução significativa da concentração de Fe, 99, 77 e 73 % nas amostras LUBRIPP, LUBRMEC e LUBRBUT, respectivamente. Ao submeter tais amostras à etapa de clarificação, observa-se que todas apresentaram concentração de Fe abaixo do limite detectável.

Além destes metais citados, foram investigados ainda a presença dos metais de desgaste, Pb, Cr, Al e Ni. Estes, apresentaram concentrações abaixo do limite detectável, possivelmente devido ao veículo automotivo ter sido fabricado recentemente e a distância percorrida (10 mil Km) sem troca de óleo lubrificante não ter sido excessivamente grande para apresentar a presenças de tais contaminantes. Silveira et al., (2010) realizaram determinação de metais em óleos lubrificantes provenientes de motores de ônibus urbano, e relataram que o aumento na concentração dos metais, está relacionado com a qualidade das peças que constituem os motores, ano de fabricação, distância percorrida e tipo do motor do veículo.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 13, observa-se que o solvente 2-propanol quando foi utilizado na etapa de extração, promoveu maior remoção de metais. Segundo Rincón; Cañizares e García, (2005) a escolha do solvente para a etapa de extração é fundamental e observaram que a concentração metálica do óleo diminui com o aumento proporção solvente:óleo. Relatam que os álcoois são mais eficientes na eliminação de aditivos quando se compara os resultados obtidos com álcoois e cetonas, provavelmente pela diferença entre os parâmetros de solubilidade dos componentes do sistema.

5.4.5 Petrooxy - Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa de um lubrificante pode ser medido alternativamente pelo método PetroOxy por meio de variáveis de pressão e temperatura. A análise consiste na injeção de oxigênio, à temperatura ambiente, em uma câmara hermeticamente fechada e pressurizada, contendo a amostra. O início do processo oxidativo da amostra é observado pelo decaimento gradativo da pressão dentro da câmara, de modo que a queda de 10 % desta pressão indica o período de indução oxidativa da amostra. (ARAÚJO et al., 2011; LUNA et al., 2011; RAMALHO et al., 2011). Quanto mais resistente à oxidação for um lubrificante, menor será a tendência a formar depósitos e produtos corrosivos no motor (SHARMA; STIPANOVIC, 2003).

Podemos observar, de acordo com a Tabela 14, que o LUB10 diminuiu o tempo de indução a oxidação quando comparamos com o LUB0, cerca de 52%. As amostras LUBRIPP, LUBRMEC e LUBRBUT apresentaram tempo de indução oxidativa maior que a amostra LUB10, cerca de 40, 30 e 17% respectivamente, tal fato indica que provavelmente apenas a etapa de extração por solventes não foi capaz de remover os produtos de oxidação. As amostras LUBRIPPARG1, LUBRIPPARG2, LUBRMECARG1, LUBRMECARG1, LUBRBUTARG1 e LUBRBUTARG2, apresentaram maior tempo de indução oxidativa que o LUB0, cerca de 20, 10, 22, 8, 19 e 15 % respectivamente, indicando que a etapa de clarificação por argilas removeu os produtos causadores de oxidação. Os resultados relatados para o método PetroOXY corroboram com os descritos no estudo de espectroscopia infravermelho, tópico 5.4.2.

Tabela 14 – Dados do tempo de indução oxidativa das amostras dos lubrificantes, novo, usado e recuperados.

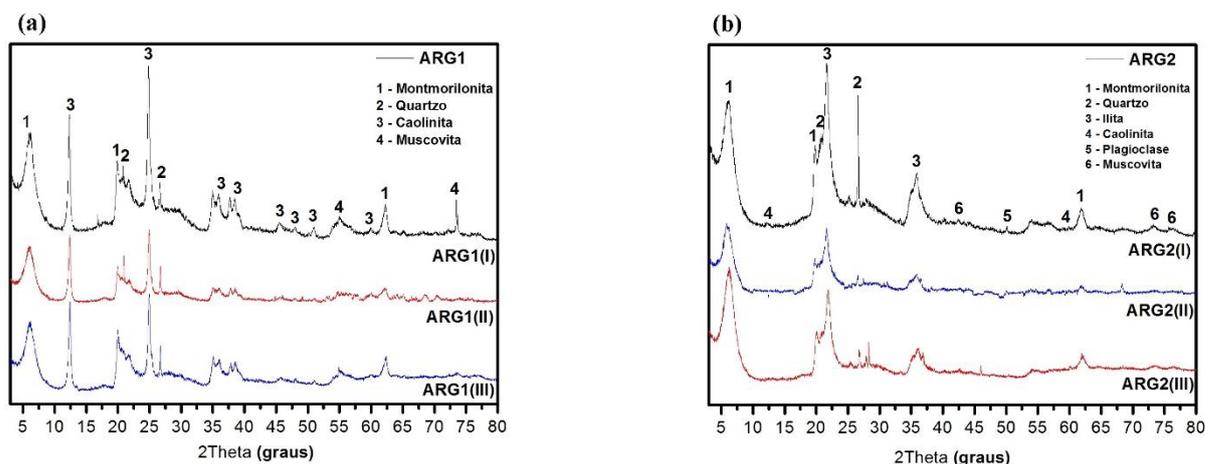
Amostras	Tempo de indução oxidativa (h)
LUB0	18,3
LUB10	8,8
LUBRIPP	12,3
LUBRIPPARG1	22,0
LUBRIPPARG2	20,2
LUBRMEC	11,4
LUBRMECARG1	22,3
LUBRMECARG2	19,8
LUBRBUT	10,3
LUBRBUTARG1	21,9
LUBRBUTARG2	21,0

5.5 Caracterização física e química das argilas utilizadas no processo de clarificação por coluna.

5.5.1 Difração de raios X (DRX)

As Figuras 12a e 12b mostram os difratogramas das argilas naturais (ARG1 e ARG2) utilizadas no processo de clarificação. Pelos padrões de DRX é possível observar que para ambas as amostras ocorre um deslocamento no ângulo 2θ do pico referente ao plano (001) da fase montmorilonita (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008). Além disto, também é possível observar a presença de fases cristalinas como da ilita, caolinita, plagioclase e muscovita que são características de espécies mineralógicas da região paraibana de Boa Vista/PB, segundo estudos realizados pela empresa BENTONISA - Bentonita do Nordeste S.A. Picos referentes à fase cristalina do quartzo (impureza) são observados em $2\theta = 20,8^\circ$ e $26,6^\circ$ para ARG1 e ARG2. Significativa diminuição na intensidade destes ocorre, especificamente, para amostra ARG1 nas fases II e III, indicando que acontece processo de lixiviação no material (HERNÁNDEZ et al., 2013). Uma diminuição do pico em $2\theta = 62,3^\circ$ da fase montmorilonita juntamente com um desaparecimento do pico em $2\theta = 73,4^\circ$ referente a fase da muscovita são observados para amostra ARG2. As fases mineralógicas identificadas são de interesse para referida aplicação pois são fontes de silicatos de alumínio hidratado contendo certos tipos de elementos como magnésio, ferro, cálcio, potássio, lítio entre outros (PATRICIO et al., 2014). Todas as fases foram indexadas de acordo com as suas respectivas fichas cristalográficas, (ICDD 013-0135) para a fase da montmorilonita, (ICDD 060-0218) para a fase da Ilita, (ICDD 09-0334) para a fase do quartzo, (ICDD 01-078-2110) para a caolinita, (ICDD 01-083-1367) para fase plagioclase e (ICDD 01-072-0496) para a fase da muscovita.

Figura 12 - Difratoogramas de raios X das amostras ARG1(a) e ARG2 (b): antes do processo de clarificação (I), após a clarificação (II) e após ser recuperada (III).



5.5.2 Estabilidade térmica

A Figura 13 apresentam as curvas TG/DTG obtidas em análises sob mesmas condições de aquecimento, das amostras ARG1 e ARG2. Podemos observar que as amostras ARG1 (Figuras 13a e 13b) e ARG2 (Figuras 13c e 13d) apresentam em todas as fases (I, II e III) do processo de clarificação, 2 etapas de perda de massa. Pelos resultados dispostos na Tabela 15, observa-se que a primeira etapa de perda de massa, com início em temperatura ambiente, pode estar relacionada a perda de água livre e adsorvida pelo argilomineral (MENEZES et al., 2009). A segunda etapa de perda de massa pode estar relacionada ao fenômeno de desidroxilação, eliminação de hidroxilas presentes na argila (SILVA et al., 2012). Pela Tabela 15 observa-se que a perda de massa da ARG1 foi maior que a ARG2 nas três fases (I, II e III). As argilas recuperadas, ARG1 (III) e ARG2 (III), apresentaram menores perdas de massa quando comparadas as argilas antes do processo de clarificação, ARG1 (I) e ARG2 (I).

Figura 13 - Curvas de análise TG/DTG da amostra ARG1(a,b) e ARG2 (c,d): antes do processo de clarificação (I), após a clarificação (II) e após ser recuperada (III).

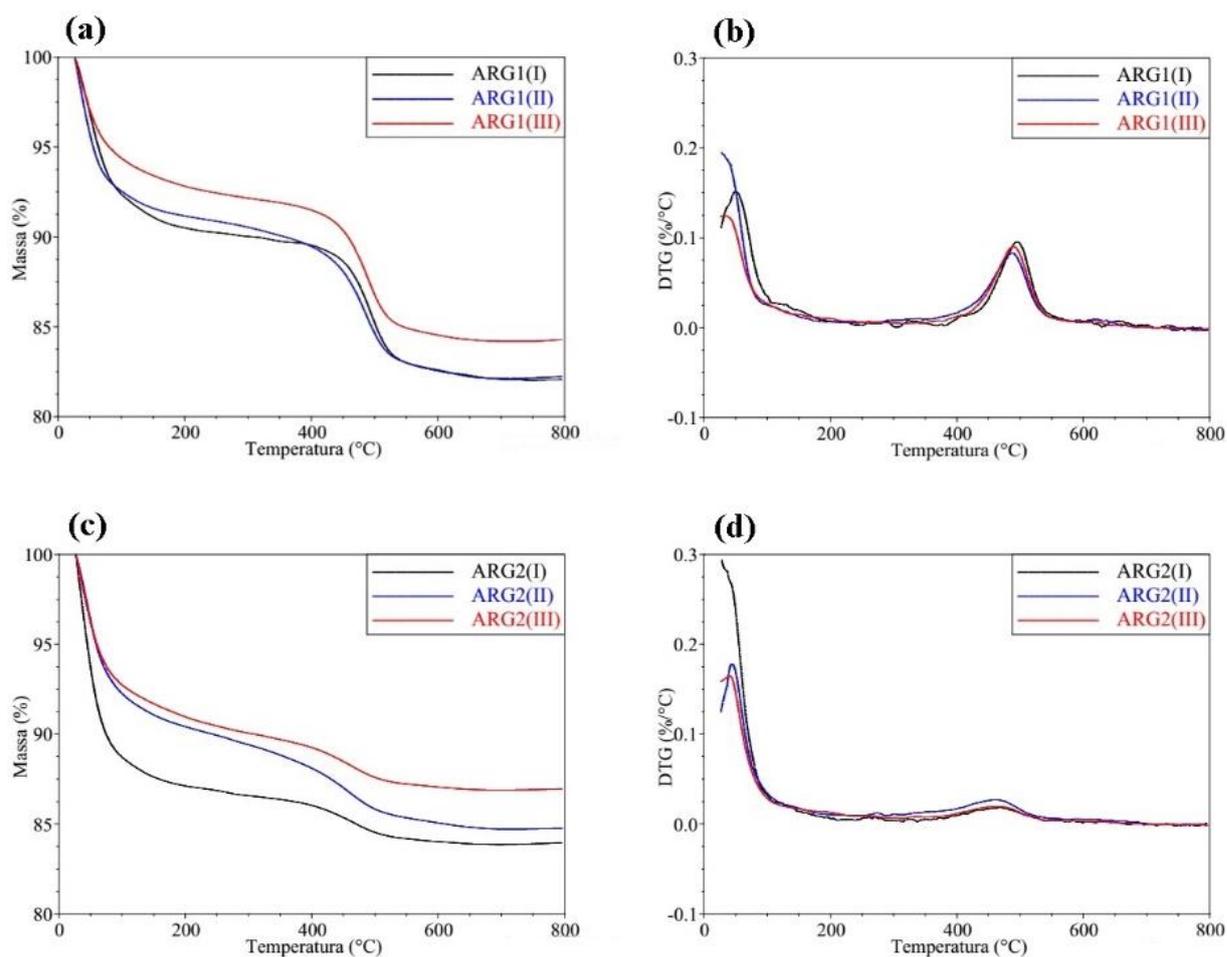


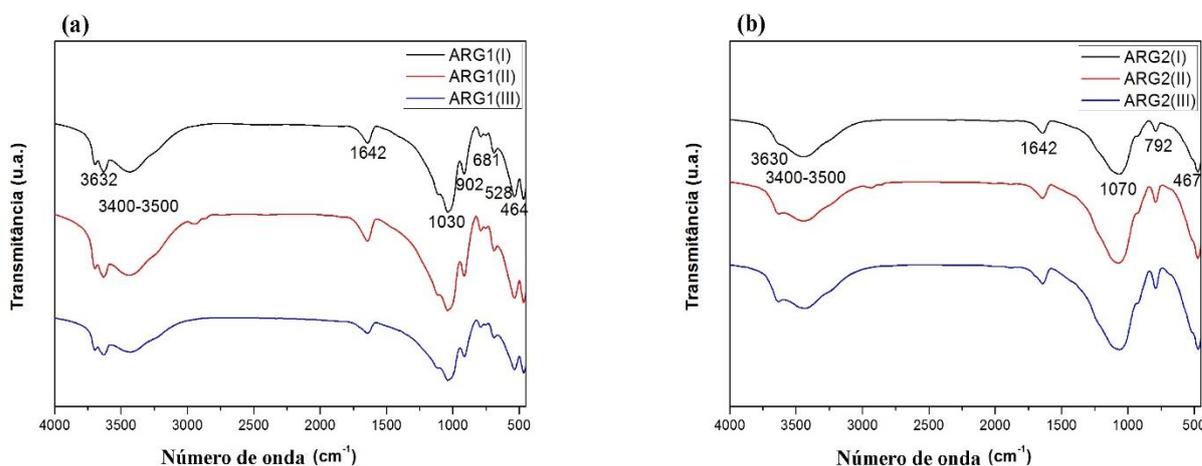
Tabela 15 – Resultados termogravimétricos das amostras ARG1 e ARG2: antes do processo de clarificação (I), após a clarificação (II) e após ser recuperada (III).

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

5.5.3 Espectroscopia infravermelho

A Figura 14, mostra os resultados de espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR) para argilas naturais ARG1 (Figura 14a) e ARG2 (Figura 14b). As argilas são principalmente compostas de motmorlonita que apresentam bandas características, e a espectroscopia FTIR pode revelar a informação de estrutura molecular dos materiais. Pode-se observar bandas referentes as hidroxilas estruturais da argila ligadas ao Al_3^+ com estiramento em torno de $3700 - 3625\text{ cm}^{-1}$ e deformações angulares em 902 cm^{-1} (Al-OH) (BRIGATTI MF, GALAN E, 2006; NERIS et al., 2015). Na faixa de $3400 - 3500\text{ cm}^{-1}$ e 1642 cm^{-1} , é atribuído ao modo de vibração de alongamento de água absorvida pelas argilas (SALEM; SALEM; BABAELI, 2015). Absorção em torno de 1030 cm^{-1} é referente ao estiramento Si-O da folha tetraédrica (WANG et al., 2009). Banda em 792 cm^{-1} pode ser atribuída a quartzo. Vibrações em 681 e 528 cm^{-1} são referentes a deformação angular do Si-O-Al e em torno de 464 cm^{-1} do Si-O-Si (ZHIRONG; AZHAR UDDIN; ZHANXUE, 2011). Podemos observar, que não houve mudanças significativas durante o processo de clarificação e recuperação das argilas, ARG1 e ARG2.

Figura 14 - Espectros de infravermelho das amostras ARG1 (a) e ARG2 (b), antes do processo de clarificação (I), após a clarificação (II) e após ser recuperada (III).



6 CONCLUSÕES

- A utilização de um planejamento experimental permitiu sugerir uma otimização do processo de rerrefino, onde as melhores proporções de extração são 1:6; 1:4,7 e 1:6 para os solventes IPP, MEC e BUT respectivamente. Além do mais, permitiu a otimização da temperatura de extração em 30 °C, possibilitando uma possível redução de custos no processo, uma vez que esta pode ser considerada temperatura ambiente em diversas regiões do país. O solvente MEC teve um rendimento mais elevado de extração (84%), seguido do BUT (80%) e IPP (78%);
- A utilização de argilas “*in natura*”, sem nenhum tratamento químico, ao processo de recuperação de lubrificantes usados é possível. O processo de clarificação por coluna de filtração mostrou-se eficiente, possibilitando ainda a recuperação das argilas para serem novamente reutilizadas no processo, evitando assim geração de resíduos;
- O processo de rerrefino por extração solventes polares seguida da etapa de clarificação por argilas naturais (método de coluna) mostrou-se eficiente, permitindo obter amostras de lubrificantes rerrefinado que atendem a Portaria ANP nº 130/1999, que regula a comercialização no país.
- Através de determinações de espectroscopia infravermelho verificou-se que os hidrocarbonetos característicos dos lubrificantes não foram afetados pelo processo, bem como foi possível monitorar os produtos de oxidação e aditivos;
- A estabilidade oxidativa, investigada por método Petrooxy, mostrou que as amostras recuperadas são mais estáveis quando se compara ao lubrificante novo;
- A determinação dos metais, oriundos de aditivos e desgastes, permitiu observar que a etapa de clarificação foi eficaz na eliminação e/ou redução;
- As caracterizações por DRX, FTI-R e TG, sugeriram que não houveram modificações significativas nas estruturas originais das argilas.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 10.004:2004 Resíduos Sólidos – Classificação. 2004.

ADHVARYU, A. et al. Thermo-oxidative stability studies on some new generation API group II and III base oils. **Fuel**, v. 81, n. 6, p. 785–791, 2002.

AGUILAR, G.; MAZZAMARO, G.; RASBERGER, M. Oxidative Degradation and Stabilisation of Mineral Oil-Based Lubricants. In: MORTIER, R. M.; FOX, M. F.; ORSZULIK, S. T. (Eds.). . **Chemistry and technology of lubricants**. 3rd ed ed. p. 107, 2010.

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

ALMEIDA, R. A. DE. **Estudo da recuperação de óleos lubrificantes minerais usados utilizando solventes polares**. 83 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universida Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

AL-ZAHRANI, S. M.; PUTRA, M. D. Used lubricating oil regeneration by various solvent extraction techniques. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 2, p. 536–539, 2013.

APROMAC - ASSOCIAÇÃO DE PROTEÇÃO AO MEIO AMBIENTE DE CIANORTE. **Gerenciamento de Óleos Lubrificantes Usados ou Contaminados - Guia Básico, 1ª Ed, 2011**

APROMAC - ASSOCIAÇÃO DE PROTEÇÃO AO MEIO AMBIENTE DE CIANORTE. **Gerenciamento de Óleos Lubrificantes Usados ou Contaminados - Guia Básico, 2ª Ed. Revisada, 2012.**

ARAÚJO, K. L. G. et al. Influence of thermal degradation in the physicochemical properties of fish oil. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, p. 557–561, 2011.

ARAÚJO, M. D. S. et al. Aplicação da metodologia da superfície de resposta para otimização da fermentação alcoólica do soro de queijo. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, p. 190–197, 2014.

ASTM D1500-12. Standard Test Method for ASTM Color of Petroleum Products (ASTM Color Scale),. **ASTM International**, n. October 1959, p. 1–5, 2012.

ASTM D2270-10. Standard Practice for Calculating Viscosity Index from Kinematic Viscosity at 40 °C and 100 °C. **ASTM International**, v. 99, n. Reapproved 2016, p. 1–3, 2016.

ASTM D4052-15. Standard Test Method for Density , Relative Density , and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter 1. **ASTM International**, p. 1–8, 2015.

ASTM D445-15. Standard Test Method for Kinematic viscosity of transparent and Opaque Liquids. **ASTM International**, v. 4, n. 89, p. 3–8, 2015.

ASTM D4530-15. Standard Test Method for Determination of Carbon Residue (Micro Method) 1. **ASTM International**, p. 1–7, 2015.

ASTM D482-13. Standard Test Method for Ash from Petroleum Products. **ASTM International**, p. 8–11, 2013.

ASTM D6074-15. Standard Guide for Characterizing Hydrocarbon Lubricant Base Oils 1. **ASTM International**, p. 1–11, 2015.

ASTM D664-11. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric. **ASTM International**, v. 5, n. December, p. 1–7, 2011.

ASTM D97-12. Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products. **ASTM International**, v. 2, p. 1–5, 2012.

ASTM E2412-10. Standard Practice for Condition Monitoring of In-Service Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR). **ASTM International**, v. i, n. C, p. 1–24, 2010.

AUCÉLIO, R. Q. et al. The determination of trace metals in lubricating oils by atomic spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 9, p. 952–961, 2007.

BARNES M., ARTLE, K., D., THIBON, V.,R.,A., A. A Review of ZDDPS: Characterization and Role in the Lubricating Oil. v. 34, p. 389–395, 2001.

BELMIRO, P. N.; CARRETEIRO, R. P. **Lubrificantes e Lubrificação Industrial**. Rio de

Janeiro: Editora Interciência, 2006.

BELWAL, T. et al. Optimization extraction conditions for improving phenolic content and antioxidant activity in *Berberis asiatica* fruits using response surface methodology (RSM). **Food Chemistry**, v. 207, p. 115–124, 2016.

BOVINGTON, C. H. Friction, Wear and the Role of Additives: in Controlling Them. In: MORTIER, R. M.; FOX, M. F.; ORSZULIK, S. T. (Eds.). . **Chemistry and technology of lubricants**. 3rd ed ed. v. 1p. 77.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 09/1993. Estabelece definições e torna obrigatório o recolhimento e destinação adequada de todo o óleo lubrificante usado ou contaminado. **Diário Oficial da União**, 1993.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Portaria ANP nº 129/1999. Estabelece o Regulamento Técnico ANP nº 04/99, que especifica os óleos lubrificantes básicos de origem nacional ou importado para comercialização em território na. **Diário Oficial da União**, p. 1–5, 1999a.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Portaria ANP nº 125/1999. Regulamenta a atividade de recolhimento, coleta e destinação final do óleo lubrificante usado ou contaminado. **Diário Oficial da União**, 1999b.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Portaria ANP nº 127/1999. Estabelece a regulamentação para a atividade de coleta de óleo lubrificante usado ou contaminado a ser exercida por pessoa jurídica sediada no. **Diário Oficial da União**, 1999c.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Portaria nº 128/1999. Regulamenta a atividade industrial de rerrefino de óleo lubrificante usado ou contaminado. **Diário Oficial da União**, 1999d.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Portaria ANP nº 130/1999. Estabelece o Regulamento Técnico ANP nº 05/99, que especifica os óleos lubrificantes básicos rerrefinados. **Diário Oficial da União**, p. 8–11, 1999e.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Regulamento Técnico anp - nº 5/1999. Especifica os óleos lubrificantes básicos rerrefinados. **Diário Oficial da União**,

p. 2–5, 1999f.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 362/2005. Recolhimento, coleta e destinação final de óleo lubrificante usado ou contaminado. n. 121, 2005a.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 362/2005. Dispõe sobre o recolhimento, coleta e destinação final de óleo lubrificante usado ou contaminado. p. 60, 2005b.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Resolução ANP nº 16/2009. Estabelece regras para a comercialização de óleo lubrificante básico e os requisitos necessários ao cadastramento de produtor e de importador desse produto. **Diário Oficial da União**, p. 8–11, 2009.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia - (MME), Portaria Interministerial nº 59/2012. Estabelecer diretrizes para o recolhimento, coleta e destinação de óleo lubrificante usado ou contaminado. **Diário Oficial da União**, p. 2012, 2012.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, coleta de óleo lubrificante usado ou contaminado – dados de 2015. 2016.

BRIGATTI MF, GALAN E, T. B. Structures and mineralogy of clay minerals. In: BERGAYA F, L. G. (Ed.). . **Handbook of clay science**. p. 40.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. 1a. ed. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editorias, 2003.

CAVALCANTE, I. E. M. **ESTUDO CINÉTICO E REOLÓGICO DE GRAXAS LUBRIFICANTES SUBMETIDAS À DEGRADAÇÃO TÉRMICA OXIDATIVA**. [s.l.] 100f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, Joao Pessoa, Paraíba, 2012.

CERQUEIRA, C. P. DE. **Estudo do reaproveitamento energético de óleos lubrificantes usados**. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química Mestrado em Regulação da Indústria de Energia, UNIVERSIDADE SALVADOR – UNIFACS, Salvador, 2007.

CHAFFAI, M. E.; DIETSCH, M.; LOZANO-VIVAS, A. Technological and Environmental Differences in the European Banking Industries. **Journal of Financial Services Research**, v. 19, n. 2–3, p. 147–162, 2001.

COMPANHIA BRASILEIRA DE PETRÓLEO IPIRANGA. **Lubrificação Automotiva**. Disponível em: <http://www.lacarolamentos.com.br/catalogos/_SAIBA_MAIIS/lubrificantes/lubri_auto.pdf>. Acesso em: 7 ago. 2016.

DANANE, F. et al. Experimental regeneration process of used motor oils. **Revue des Energies Renouvelables**, v. 17, n. 2, p. 345–351, 2014.

DIABY, M. et al. Understanding carbonaceous deposit formation resulting from engine oil degradation. **CARBON**, v. 47, n. 2, p. 355–366, 2009.

DONG, J.; FREDERICK R VAN DE VOORT; ISMAIL, A. A.; AKOCHI-KOBLE, EMMANUEL; PINCHUK, D. Rapid determination of the carboxylic acid contribution to the total acid number of lubricants by Fourier transform infrared spectroscopy. **Lubrication Engineering**, v. 12, n. 20, 2000.

DURRANI, H. A. L. I.; PANHWAR, M. I.; KAZI, R. A. Determining an Efficient Solvent Extraction Parameters for Re-Refining of Waste Lubricating Oils. **Mehran University Research Journal of Engineering & Technology**, v. 31, n. 2, p. 265–270, 2012.

EL-AOUAR, Â. A. **Estudo do processo de secagem de mamão formosa (Carica papaya L.) fresco e pré-tratado osmoticamente**. 241 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, São Paulo, 2005.

ELBASHIR, N. O. et al. A method of predicting effective solvent extraction parameters for recycling of used lubricating oils. **Chemical Engineering Processing**, v. 41, p. 765–769, 2002.

ELIAS, H. G. Macromolecules, Polenum. In: _____ (Ed.). . 5. ed. New Yorque: [s.n.]. p. 205–210.

EMAM, E. A.; SHOAIIB, A. M. Re-refining of used lube oil, i- by solvent extraction and vacuum distillation followed by hydrotreating. **Petroleum and Coal**, v. 55, n. 3, p. 179–187, 2013.

GUERIN, T. F. Environmental liability and life-cycle management of used lubricating oils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 2–3, p. 256–264, 2008.

GUIMARÃES, J. **RERREFINO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES DE MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA PELO PROCESSO DE ULTRAFILTRAÇÃO E ADSORÇÃO**. 83 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – Área de Concentração: Controle da Poluição Urbana e Industrial, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro., 2006.

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

HAMAWAND, I.; YUSAF, T.; RAFAT, S. Recycling of waste engine oils using a new washing agent. **Energies**, v. 6, n. 2, p. 1023–1049, 2013.

HASANNUDDIN, A. K. et al. Performance, emissions and lubricant oil analysis of diesel engine running on emulsion fuel. **Energy Conversion and Management**, v. 117, p. 548–557, 2016.

HERNÁNDEZ, R. A. H. et al. Iron removal from a kaolinitic clay by leaching to obtain high whiteness index. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 45, p. 12002, 2013.

HSU, Y. L.; LIU, C. C. Evaluation and selection of regeneration of waste lubricating oil technology. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 176, n. 1–4, p. 197–212, 2011.

HSU, Y.-L.; LEE, C.-H.; KRENG, V. B. Analysis and Comparison of Regenerative Technologies of Waste Lubricant. **WSEAS TRANSACTIONS on ENVIRONMENT and DEVELOPMENT**, v. 5, n. 3, p. 295–309, 2009.

ISAH, A. G. et al. Regeneration of Used Engine Oil. **Proceeding of the World Congress on Engineering**, v. I, p. 5–8, 2013.

JAFARI, A. J.; HASSANPOUR, M. Analysis and comparison of used lubricants, regenerative technologies in the world. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 103, p. 179–191, 2015.

KAMAL, A.; KHAN, F. Effect of Extraction and Adsorption on Re-refining of Used Lubricating Oil. **Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP**, v. 64, n. 2, p. 191–

197, 2009.

KHEIREDDINE, H. A.; EL-HALWAGI, M. M.; ELBASHIR, N. O. A property-integration approach to solvent screening and conceptual design of solvent-extraction systems for recycling used lubricating oils. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 15, n. 1, p. 35–44, 2013.

KYTOLA INSTRUMENTS. **APPLICATION NOTE – OIL COLOR OILCOL in Measuring the ASTM D1500 Oil Color APPLICATION NOTE – OIL COLOR OIL COLOR ANALYZER**, 2014. Disponível em: <http://www.insatech.com/downloads/Oilcolor_app15.pdf>

LAM, S. S. et al. Production of hydrogen and light hydrocarbons as a potential gaseous fuel from microwave-heated pyrolysis of waste automotive engine oil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 6, p. 5011–5021, 2012.

LEHRLE, R. S. et al. Mass spectrometric methods for assessing the thermal stability of liquid polymers and oils: Study of some liquid polyisobutylenes used in the production of crankcase oil additives. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 64, n. 2, p. 207–227, 2002.

LI, D. et al. Automated Acid Content Determination in Lubricants by FTIR Spectroscopy as an Alternative to Acid. **Journal of ASTM International**, v. 6, n. 6, p. 1–12, 2009.

LIMA, F. S. G.; ARAÚJO, M. A. S.; BORGES, L. E. P. Determination of the carcinogenic potential of lubricant base oil using near infrared spectroscopy and chemometrics. **Tribology International**, v. 36, n. 9, p. 691–696, 2003.

LIMA, L. M. R.; SANTOS, J. C. O.; SOUZA, A. G. Thermoanalytical and Kinetic Study of Lubricating Lithium Greases. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 2, n. 4, p. 718–721, 2007.

LUNA, F. M. T. et al. Assessment of biodegradability and oxidation stability of mineral, vegetable and synthetic oil samples. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 3, p. 579–583, 2011.

MATSUI, Y.; AOKI, S.; MASUKO, M. Influence of coexisting functionalized polyalkylmethacrylates on the formation of ZnDTP-derived tribofilm. **Tribology**

International, 2015.

MELO, M. L. S. **Avaliação da Qualidade dos Óleos Básicos Metais por Espectrometria de Fluorescência** de.169f. TESE - (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília, Instituto de Química, Brasília, 2015.

MENEZES, R. R. et al. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil : Caracterização física-mineralógica. **Cerâmica**, v. 55, p. 163–169, 2009.

MOHAMMED, R. R. et al. Waste lubricating oil treatment by extraction and adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 220, p. 343–351, 2013.

NAKANISHI, H.; ONODERA, K. Oxidation stability of synthetic lubricants. **Lubrication Engineering**, v. 29, n. 37, 1997.

NERIS, A. M. et al. Avaliação de argilas pura e impregnada com SnO₂ como catalisador para a produção de biodiesel. **Cerâmica**, v. 61, p. 323–327, 2015.

NETO, B. DE B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4a. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 213–226, 2008.

PARK, S. W. et al. Electrokinetic remediation of contaminated soil with waste-lubricant oils and zinc. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, n. 1–3, p. 1168–1172, 2009.

PATRICIO, J. S. et al. Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais. **Cerâmica**, v. 60, p. 171–178, 2014.

PEREZ, J. M. Oxidative properties of lubricants using thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v. 357–358, n. June 1999, p. 47–56, 2000.

QU, J. et al. Comparison of an oil-miscible ionic liquid and ZDDP as a lubricant anti-wear additive. **Tribology International**, v. 71, p. 88–97, 2014.

RAMALHO, E. F. S. M. et al. Use of different techniques in the evaluation of the oxidative stability of poultry fat biodiesel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, n. 3,

p. 787–791, 2011.

REIS, M. A.; JERNIMO, M. S. Waste Lubricating Oil Rerefining by Extraction-Flocculation . 1 . A Scientific Basis To Design Efficient Solvents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, n. 1974, p. 1222–1228, 1988.

RINCON, J.; CANIZARES, P.; GARCIA, M. T. Regeneration of used lubricant oil by ethane extraction. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 39, p. 315–322, 2007.

RINCÓN, J.; CAÑIZARES, P.; GARCÍA, M. T. Regeneration of Used Lubricant Oil by Polar Solvent Extraction. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 4373–4379, 2005.

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 2a. ed. Campinas SP: Caritá Editora, 2009.

SALEM, S.; SALEM, A.; BABAEI, A. A. Application of Iranian nano-porous Ca-bentonite for recovery of waste lubricant oil by distillation and adsorption techniques. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 23, p. 154–162, 2015.

SANTOS, J. C. O. et al. Thermoanalytical and rheological characterization of automotive mineral lubricants after thermal degradation. **Fuel**, v. 83, n. 17–18, p. 2393–2399, 2004.

SANTOS, J. C. O. et al. Thermodynamic and Kinetic Parameters on Thermal Degradation of Automotive Mineral Lubricant Oils Determined Using Thermogravimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, p. 461–467, 2005.

SANTOS, G. P. DOS. **Metodologia de superfície de resposta aplicada à secagem de frutos de macaúba para obtenção de óleo de polpa de alta qualidade**. 65 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, Universidade Católica Dom Bosco, Campo Grande, Mato Grosso do Sul, 2014.

SCAPIN, M. A. **Estudos de remoção de elementos inorgânicos e degradação de compostos orgânicos por radiação gama em óleos lubrificantes usados**. 116f. Tese (Doutorado) - INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo., 2008.

- SCAPIN, M. A. et al. Assessment of gamma radiolytic degradation in waste lubricating oil by GC/MS and UV/VIS. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 78, n. 7–8, p. 733–735, 2009.
- SHAHNAZAR, S.; BAGHERI, S.; ABD HAMID, S. B. Enhancing lubricant properties by nanoparticle additives. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 4, p. 3153–3170, 2016.
- SHARMA, B. K.; STIPANOVIC, A. J. Development of a new oxidation stability test method for lubricating oils using high-pressure differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 402, p. 1–18, 2003.
- SIDDIQI, A.; ANADON, L. D. The water-energy nexus in Middle East and North Africa. **Energy Policy**, v. 39, n. 8, p. 4529–4540, 2011.
- SILVA, I. A. et al. Organofilização de argilas bentoníticas com tensoativos não- iônicos visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo. **Cerâmica**, v. 58, n. 347, p. 317–327, 2012.
- SILVA, M. A. DA et al. Avaliação do gerenciamento de resíduos de óleos lubrificantes e suas embalagens em oficinas mecânicas da cidade de Pombal – PB , Brasil Evaluation of the waste management of lubricating oils and their packaging in car repair stations of. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, p. 53–58, 2014.
- SILVEIRA, E. L. C. et al. Determinação de contaminantes em óleos lubrificantes usados e em esgotos contaminados por esses lubrificantes. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1193–1197, 2006.
- SILVEIRA, E. L. C. et al. Determinação de metais em óleos lubrificantes, provenientes de motores de ônibus urbano, utilizando a faas. **Química Nova**, v. 33, n. 9, p. 1863–1867, 2010.
- SINAĀ, A. et al. Production and characterization of pyrolytic oils by pyrolysis of waste machinery oil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, n. 1–3, p. 420–426, 2010.
- SINGH, S. K.; AGARWAL, A. K.; SHARMA, M. Experimental investigations of heavy metal addition in lubricating oil and soot deposition in an EGR operated engine. **Applied Thermal Engineering**, v. 26, n. 2–3, p. 259–266, 2006.
- SINHA, S.; AGARWAL, A. K. Experimental Investigation of the Effect of Biodiesel Utilization on Lubricating Oil Degradation and Wear of a Transportation CIDI Engine. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, v. 132, n. 4, p. 42801, 2010.

- SONIA VIEIRA. **Análise de variância (ANOVA)**. 1. ed. São Paulo: Atlas, 2006.
- TANVEER, S.; PRASAD, R. Enhancement of viscosity index of mineral base oils. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 13, n. 4, p. 398–403, 2006.
- UDONNE, J. D. A comparative study of recycling of used lubrication Oils using distillation , acid and activated charcoal with clay methods. **Journal of Petroleum and Gas Engineering**, v. 2, n. 2, p. 12–19, 2011.
- USMAN, M. A.; KAYODE-SOTE, O. G. Reclamation of used lubricating oils. **Petroleum and Coal**, v. 53, n. 2, p. 159–166, 2011.
- WANG, S. et al. Characterization of GMZ bentonite and its application in the adsorption of Pb(II) from aqueous solutions. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 2, p. 164–171, 2009.
- WILLING, A. Lubricants based on renewable resources - An environmentally compatible alternative to mineral oil products. **Chemosphere**, v. 43, n. 1, p. 89–98, 2001.
- YANG, C. et al. Characterization and differentiation of chemical fingerprints of virgin and used lubricating oils for identification of contamination or adulteration sources. **Fuel**, v. 163, p. 271–281, 2016.
- ZAMBONI, G. E. Óleos básicos - Uma visão detalhada sobre óleos básicos no Brasil e no mundo e os processos de produção envolvidos. **Revista Lubes em Foco**, v. 5, n. 1, p. 13–19, 2008.
- ZHIRONG, L.; AZHAR UDDIN, M.; ZHANXUE, S. FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 79, n. 5, p. 1013–1016, 2011.
- ZIĘBA-PALUS, J.; KOŚCIELNIAK, P. Differentiation of motor oils by infrared spectroscopy and elemental analysis for criminalistic purposes. **Journal of Molecular Structure**, v. 482–483, p. 533–538, 1999.