



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**

**IDENTIFICAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL EM AMOSTRAS DE ÓLEO  
LUBRIFICANTE USADO OU CONTAMINADO (OLUC):  
UM ESTUDO PARA APLICAÇÃO DE METODOLOGIA DE  
ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO  
COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)**

Bauru

2016

VINICIUS VIEIRA DA SILVA

**IDENTIFICAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL EM AMOSTRAS DE ÓLEO  
LUBRIFICANTE USADO OU CONTAMINADO (OLUC):  
UM ESTUDO PARA APLICAÇÃO DE METODOLOGIA DE  
ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO  
COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Dias  
Ângelo

Bauru

2016

VINICIUS VIEIRA DA SILVA

**IDENTIFICAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL EM AMOSTRAS DE ÓLEO  
LUBRIFICANTE USADO OU CONTAMINADO (OLUC):  
UM ESTUDO PARA APLICAÇÃO DE METODOLOGIA DE  
ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO  
COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)**

Esta Monografia de Conclusão de Curso foi julgada adequada à obtenção do título de Licenciado em Química e aprovada em sua forma final pelo Curso de Graduação em Licenciatura em Química da Universidade Estadual Paulista.

---

Professor Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo  
Universidade Estadual Paulista

---

Prof. Dr. Aroldo Geraldo Magdalena  
Universidade Estadual Paulista

---

Prof. Dr. Kleper de Oliveira Rocha  
Universidade Estadual Paulista

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, primeiramente, a Deus por me iluminar e dar forças para concluir essa etapa da minha vida;

Aos meus familiares, por estar sempre ao meu lado, me ajudando e rezando para a conclusão dos meus objetivos;

À minha namorada, pelo amor, paciência e apoio em todos os momentos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo, pela orientação, confiança, oportunidade e disposição para ajudar durante a elaboração deste trabalho e em todo o curso;

Aos membros da banca examinadora, pela disponibilidade de avaliação deste trabalho;

Aos amigos que fiz durante o curso, pela orientação, cumplicidade e amizade verdadeira;

Aos amigos de trabalho da Lwart Lubrificantes, por toda orientação, incentivo, comentários e sugestões que enriqueceram este trabalho;

Ao gerente e ao supervisor do Controle de Processo e Qualidade da Lwart Lubrificantes, Gustavo Cardoso e Bruno Diegolo de Souza, por disponibilizar o acesso ao laboratório, equipamentos e amostras para realização das análises.

*“Não fiquem maravilhados diante do novo, nem assustados pelo que ontem vos era desconhecido. Não recuem diante do mistério, mas procurem enfrentá-lo e desvendá-lo... Não se considerem os únicos donos da verdade e do conhecimento, pois um diploma não faz o cientista. Somente assim poderão cumprir sua missão, ser úteis ao próximo... E façam tudo com amor, pois será um dia esplêndido aquele em que, dos progressos da ciência, participará também o coração”.*

*Louis Pasteur*

## RESUMO

O presente trabalho objetiva a formulação, bem como a avaliação, de uma metodologia de identificação de óleo vegetal em óleo lubrificante usado e contaminado (OLUC), a partir da técnica de espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR), tendo como aporte teórico a ABNT NBR 15568 de 2008. Entre os resultados, a metodologia em questão comprovou-se uma solução eficaz, rápida, de baixo custo e com menor geração de resíduo se comparada à metodologia qualitativa consagrada de Saponificação em OLUC.

**Palavras-Chave:** FTIR; identificação; óleo vegetal; óleo lubrificante usado e contaminado; OLUC.

## **ABSTRACT**

The present work aims at the formulation and evaluation of a methodology of identification of vegetable oil in used and contaminated lubricating oil (OLUC), using the medium infrared spectroscopy technique with Fourier Transform (FTIR), theoretical approach to ABNT NBR 15568 of 2008. Among the results, the methodology in question proved an efficient, fast, low-cost and less wasteful solution compared to the established qualitative methodology of Saponification in OLUC.

**Keywords:** FTIR; identification; vegetable oil; used and contaminated lubricating oil; OLUC.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processo da hidrólise básica de lipídios.....	14
Figura 2 – Esquema de Extração do tipo Soxhlet.....	15
Figura 3 – Princípio de funcionamento FTIR.....	16
Figura 4 – Mistura de OLUC + OV adicionados no béquer de alumínio.....	20
Figura 5 – Análise de Saponificação com Aquecimento e Agitação.....	21
Figura 6 – FTIR SpectrumTwo Perkin Elmer® .....	22
Figura 7 – Célula de Fluxo com Janela de ZnSe.....	22
Figura 8 – Padrões para curva de OV em OLUC.....	23
Figura 9 – Aumento de viscosidade na mistura de OLUC + 10% OV.....	25
Figura 10 – Amostra Saponificada na mistura de OLUC + 11% OV.....	25
Figura 11 – Espectros sobrepostos de OV e OLUC.....	26
Figura 12 – Espectro FTIR em amostra de OV.....	27
Figura 13 – Espectro de OLUC e OV ampliado na faixa de $\sim 1749\text{ cm}^{-1}$ .....	27
Figura 14 – Espectros ampliados na faixa de $\sim 1749\text{ cm}^{-1}$ dos Padrões de OV em OLUC.....	29
Figura 15 – Curva de Calibração de OV em OLUC (0-10% m/m).....	29

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 –Regiões espectrais do infravermelho.....</b>	<b>16</b>
<b>Tabela 2– Ensaio de Saponificação nas misturas de OLUC + OV.....</b>	<b>24</b>
<b>Tabela 3 – Parâmetros para Validação na Metodologia.....</b>	<b>30</b>
<b>de Quantificação de OV em OLUC.</b>	

## SUMÁRIO

<b>I – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>II – OBJETIVO.....</b>	<b>19</b>
<b>III – METODOLOGIA.....</b>	<b>20</b>
<b>3.1 Análise primária no OLUC + óleo vegetal.....</b>	<b>20</b>
<b>3.2 Reconhecimento das bandas de OLUC e óleo vegetal por FTIR .....</b>	<b>21</b>
<b>3.3 Preparação de curva de calibração e análise.....</b>	<b>23</b>
<b>em espectro infravermelho FTIR</b>	
<b>3.4 Determinação quantitativa de óleo vegetal .....</b>	<b>23</b>
<b>em OLUC por FTIR e validação de metodologia</b>	
<b>IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>24</b>
<b>V – CONCLUSÃO .....</b>	<b>32</b>
<b>VI – REFERÊNCIAS.....</b>	<b>33</b>

## I – INTRODUÇÃO

A presente pesquisa debruça-se em uma metodologia para identificação de óleo vegetal em amostras de óleo lubrificante usado ou contaminado. Primeiro, vale contextualizar que os óleos lubrificantes minerais, semissintéticos e sintéticos são utilizados principalmente em transportes automotivos; bem como em máquinas motorizadas, por exemplo, colheitadeiras, bombas industriais e motosserras. Em linhas gerais, a principal finalidade deste óleo é a redução do atrito e, por consequência, dos desgastes das partes móveis do mecanismo. Tal recurso também auxilia nos processos de refrigeração, limpeza, transmissão de força mecânica, vedação, isolamento térmica e isolamento elétrica (KUPAREVA, 2013).

A composição do óleo lubrificante é diversificada. Entretanto, na grande maioria dos casos, utiliza-se o óleo lubrificante básico como matéria-prima primária, num percentual de 80% a 90 %. Para o restante, acrescentam-se aditivos para atribuir ao óleo lubrificante determinadas características desejadas.

Verifica-se que após o devido tempo e em altas temperaturas, elevadas forças de atrito e exposição à oxidação degradam diversas propriedades físico-químicas originárias dos óleos lubrificantes (TANG; LI, 2014). Essas perdas fazem com que seja necessária sua troca para o bom funcionamento das máquinas e motores, se tornando assim um resíduo perigoso, chamado de óleo lubrificante usado ou contaminado (OLUC). Audibert (2006) destaca que é

[...] resíduo perigoso Classe I originado da degradação natural ou anormal do óleo lubrificante acabado em decorrência de seu uso ou de acidentes[...] (CONAMA, 2005). O OLUC possui suas propriedades deterioradas de densidade, viscosidade, ponto de fulgor, ponto de congelamento, troca ou isolamento térmico e elétrico, dentre outras.

No OLUC é pertinente salientar que para cada aplicação do óleo lubrificante, este será contaminado por diferentes compostos. Porém, podemos destacar alguns como: (i) hidrocarbonetos oxidados ou resíduo de carbono (parafinas); (ii) água produzida durante a combustão no motor e a degradação dos aditivos antiemulsificantes; (iii) os ácidos orgânicos e inorgânicos, formados por processos de oxidação ou contaminado a partir de fontes externas; (iv) hidrocarbonetos leves, no caso são os resíduos de combustíveis que nas operações de troca de óleo do motor acabam por contaminar uma fração dos lubrificantes; (v) hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's), produzidos pela oxidação de moléculas aromáticas; (vi) partículas metálicas (Zn, Cd, Cr, Pb, Fe), provenientes das partes internas do motor, que sofrem com o atrito e liberam metais nos óleos (GUIMARÃES, 2006; SOHN, 2007).

Segundo a Lei nº 6.938, direcionada pela Resolução CONAMA 362/2005, o único destino do OLUC é a reciclagem, já que possui em sua composição uma elevada quantidade de metais pesados, ácidos orgânicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's), dioxais, entre outros (CONAMA, 2005). Nesse contexto, a utilização dos óleos lubrificantes são, na sua grande maioria, utilizados nos setores automotivos. Observa-se que todos os fabricantes de veículos domésticos aconselham a troca periódica do óleo lubrificante entre 5000 e 10000 Km (ou em 6 meses de uso). Isso sinaliza que o volume de óleos lubrificantes usados no país é relativamente grande, cerca de 1,4 bilhões de litros somente para o ano de 2015. Entretanto, apenas 37% desse montante são destinados para o rerrefino (LWART, 2016).

O descarte inadequado do OLUC gera impactos ao meio ambiente, pois sua composição contém diversos metais pesados (que são bioacumulativos) e compostos orgânicos tóxicos, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e dioxinas. Tal prática pode contaminar diversas cadeias alimentares, além de culminar em ameaças aos recursos hídricos. Por exemplo, corre-se o risco desses óleos sobrenadarem, impedindo assim a oxigenação e a passagem dos raios solares, o que pode esgotar a capacidade de fotossíntese e a sobrevivência da vida aquática (MOHAMMED, 2013).

A Resolução nº 362/2005 salienta que a forma mais adequada de realização do seu rejeito é por meio da logística reversa de rerrefino (CONAMA, 2005). Nesse processo, o OLUC recupera as características do óleo mineral do primeiro refino, permitindo que ele se torne a base para a formulação de novos óleos lubrificantes. Além disso, outra importante vantagem do rerrefino é a não agressão ambiental, pois o OLUC não será depositado inadequadamente no meio ambiente (AUDIBERT, 2006). Vale destacar que outras formas de tecnologias de incineração ou deposição em aterros sanitários são proibidas, já que não eliminam a liberação de compostos orgânicos e metais tóxicos à atmosfera, o que provoca a contaminação e inutilização do solo e dos aquíferos (SOHN, 2014).

Após a coleta nos geradores de lubrificante usado, o OLUC é destinado aos rerrefinadores, isto é, pessoas jurídicas devidamente autorizadas pelo órgão regulador da indústria do petróleo e licenciadas pelo órgão ambiental competente (CONAMA, 2005). De acordo com a Lei, os rerrefinadores devem retirar os contaminantes e impurezas do resíduo perigoso e produzir, novamente, o óleo lubrificante básico, conforme especificação da ANP. Alguns tipos de tratamento podem ser utilizados para a extração do óleo lubrificante básico do OLUC, sendo que a remoção dos aditivos e contaminantes é denominada recuperação (GANDARA, 2000). Também há diversos

tipos de tratamentos efetuados pelas empresas recuperadoras como, por exemplo ácido-argila com “termocraqueamento”, desasfaltamento térmico (TDA), sistema por extração a solvente seletivo de propano, o hidrotreatamento, entre outros em desenvolvimento.

Segundo a ANP, na portaria 128 (1999), a reciclagem de óleo lubrificante usado ou contaminado é uma atividade prioritária para a gestão ambiental. O aproveitamento na indústria do rerrefino é inclusive um fator de economia de divisas para o País, sendo que contribui para a proteção do meio ambiente e maximização dos recursos naturais. Não à toa, o OLUC precisa ser coletado por empresas autorizadas pela ANP para que seja feito o processo de rerrefino a fim de gerar um produto de qualidade e sem danos ao meio ambiente.

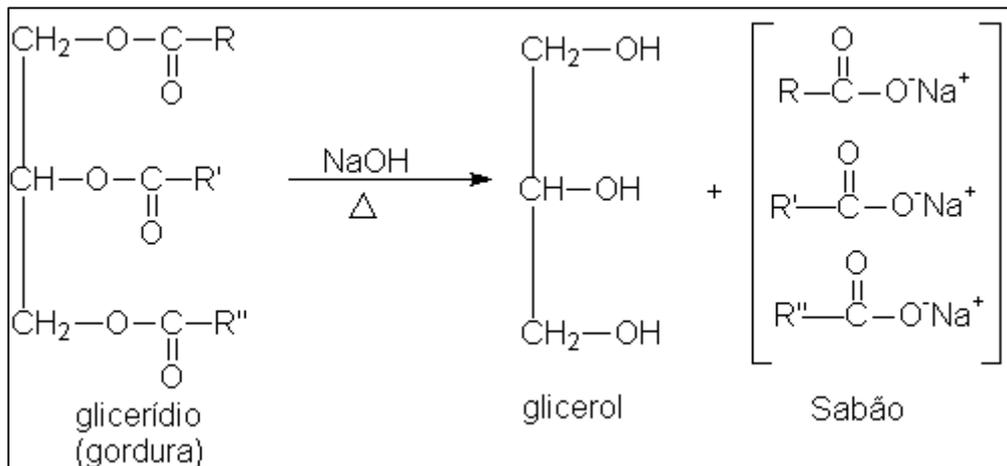
A análise de um óleo usado demonstra que as impurezas representam 20 a 35% do seu volume, podendo tal óleo ser considerado um petróleo bruto rico em óleo lubrificante e apto a receber nova refinação (MOREIRA, 1980). Porém, um dos grandes problemas no tratamento de OLUC são as contaminações externas como, por exemplo, a água, solventes e óleo vegetal (OV), feitas pelos geradores principalmente por falta de conhecimento.

Na maioria das vezes, a contaminação do OLUC por óleo vegetal acontece por um motivo educacional, onde os geradores, ao não saber diferenciar os tipos de óleos, praticam a leiga ideia que a recuperação do óleo vegetal é a mesma que a do óleo mineral. Como medida de contenção busca-se uma prática educacional, entretanto sabemos que a abrangência do país ainda inviabiliza a difusão do assunto por parte dos rerrefinadores. Tal problema é muito preocupante para essas empresas e em especial ao meio ambiente, já que não existe coprocessamento para os contaminantes. Ou seja, ele é misturado e destinado à estação de tratamento junto com os efluentes industriais, sendo que todo esse óleo vegetal poderia ser destinado à recuperação e utilizado, por exemplo, nas indústrias para fabricação de Biodiesel.

No OLUC identifica-se uma contaminação por metais provenientes dos desgastes de peças do motor e a degradação dos aditivos dos óleos lubrificantes. Por isso, as rerrefinadoras acrescentam uma quantidade de hidróxido de sódio em 50% (NaOH) no início do processo, sendo que esse tratamento tem o intuito de retirar tais metais pesados do OLUC (CASTRO, 2011). A dosagem da base forte é realizada na primeira etapa de recuperação, antes até mesmo do processo de destilação, porém se deve fazer a sua caracterização de compostos contendo ácidos graxos, provenientes da contaminação por óleo vegetal pelo gerador do resíduo. Tal monitoramento é de suma importância, pois ao adicionar a base forte em um OLUC contaminado com óleo vegetal ocorre a chamada “saponificação” (Figura 1). Isto é, um processo da hidrólise

básica de lipídios (óleos vegetais ou gorduras) mediante a adição de uma base forte (NaOH), catalisada e facilitada por aquecimento, formando-se como produto de reação o sal de ácido graxo, popularmente conhecido como “sabão”. Vale reiterar que uma reação dessa magnitude é totalmente prejudicial ao processo de recuperação do OLUC, já que pode acarretar em incrustações e entupimentos das tubulações.

**Figura 1** – Processo da hidrólise básica de lipídios.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Diante da quantidade de contaminantes no OLUC, as empresas de rerrefino adotam as caracterizações quantitativas e qualitativas a fim de realizar e otimizar a recuperação do resíduo. Uma dessas caracterizações é a análise de “Saponificação”, na qual se determina qualitativamente a presença de óleo vegetal em OLUC.

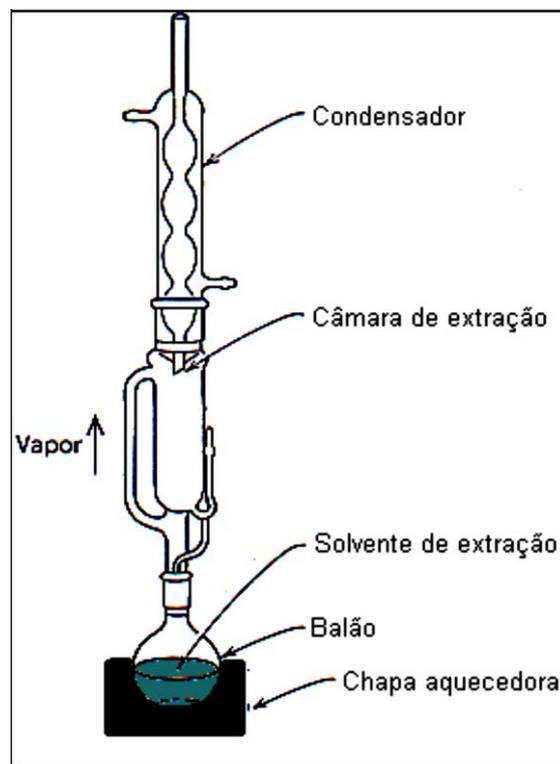
As reações de saponificação servem de base para importantes determinações analíticas, tendo por objetivo informar o comportamento dos óleos e gorduras em certas aplicações. Por exemplo, auxiliar no grau de deterioração e estabilidade, verificar se propriedades dos óleos estão de acordo com as especificações, além de identificar possíveis fraudes e adulterações (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007).

O ensaio de Saponificação é realizado em laboratório ao simular o que ocorre no processo fabril. No caso, realiza-se uma dosagem de 20% de uma base forte (NaOH 50%) no OLUC, este é aquecido sob agitação até uma temperatura de 200°C e após o resfriamento em banho maria até a temperatura ambiente, observa-se se o OLUC “Saponificou” ou “Não Saponificou”. Tal procedimento evidencia qualitativamente se nesse resíduo existe uma quantidade significativa de óleo vegetal, que pode impactar na sua recuperação.

Outra técnica utilizada para a caracterização do óleo vegetal no OLUC é o índice de saponificação (IS). Ou seja, a quantidade de base necessária para saponificar uma

definida quantidade de óleo e/ou gordura. Tal determinação tem importância devido à relação entre o IS e o comprimento da cadeia dos resíduos de ácidos graxos, na qual o IS corresponde a uma dada massa de lipídios que varia inversamente com a massa molar dos resíduos de ácidos graxos. O resultado é expresso em número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar 1,0 grama de amostra (ARAÚJO, 2009). Na análise de IS é utilizado o extrator do tipo Soxhlet (Figura 2), sendo que após o aquecimento provocará a desesterificação dos triacilgliceróis.

**Figura 2** – Esquema de Extração do tipo Soxhlet.

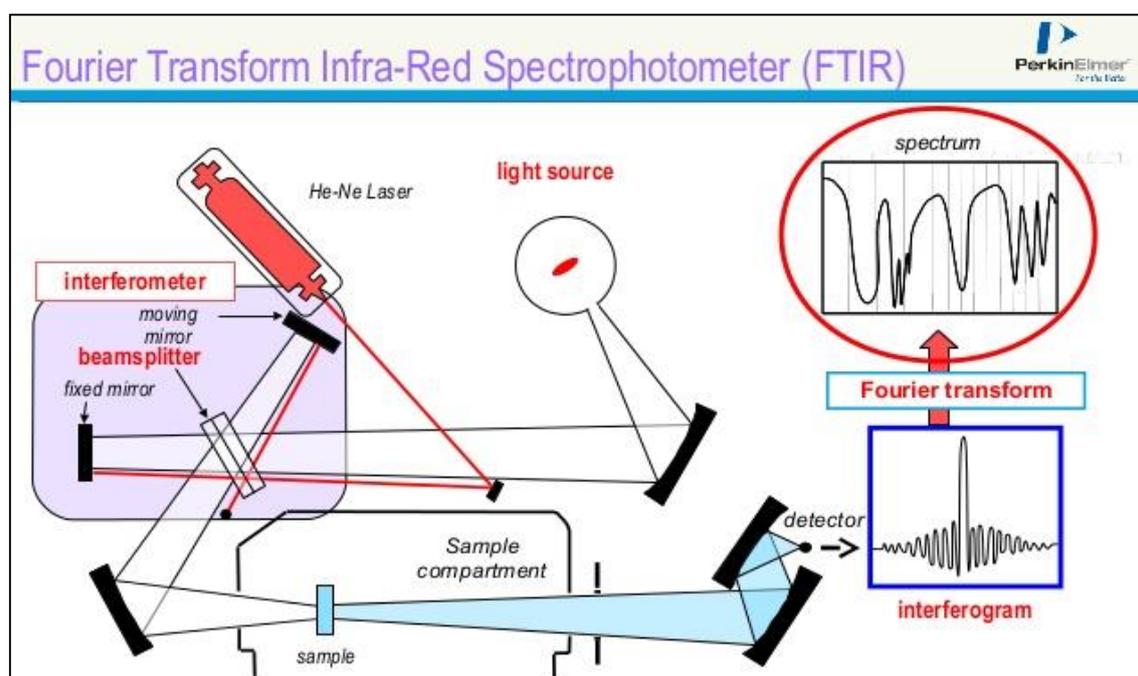


Fonte: Pierezan, 2015.

Diversas metodologias são utilizadas para determinação de controle de qualidade de diversos produtos e matérias-primas. Observa-se que uma das mais utilizadas atualmente é a espectroscopia de infravermelho, subdividido em três regiões espectrais, IR-próximo, IR-médio, e IR-distante (Tabela 1), diferenciando em cada região as aplicações. Vale destacar que o IR-médio com transformada de Fourier é uma das mais utilizadas atualmente por suas amplas vantagens, como o aproveitamento de energia radiante, resolução alta e reprodutibilidade do comprimento de onda, o que permite uma análise de espectros complexos. No equipamento a radiação emitida pela fonte é dividida em dois com um divisor de feixe no interferômetro. Os espelhos fixos e

móveis refletem cada um dos feixes de volta para o divisor de feixe, onde esses dois feixes se recombinam em um e em seguida é recebido no detector. Os dois combinam construtivamente ou destrutivamente, e variam com a diferença de trajeto óptico, quando o espelho móvel é movido. Quando o feixe combinado é transmitido através da amostra, é detectado como um interferograma que contém toda a informação infravermelha na amostra. O espectro infravermelho é obtido a partir do interferograma pelo processo matemático de transformação de Fourier. Tal funcionamento está melhor ilustrado na seguinte Figura 3.

**Figura 3** – Princípio de funcionamento FTIR.



Fonte: Perkin Elmer®, 2009.

**Tabela 1** – Regiões espectrais do infravermelho.

Região	Comprimentos de onda ( $\lambda$ ), $\mu\text{m}$	Números de onda ( $\bar{\nu}$ ), $\text{cm}^{-1}$	Frequências ( $\nu$ ), Hz
Próximo	0,78 a 2,5	12800 a 4000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio	2,5 a 50	4000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante	50 a 1000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$
Mais Usada	2,5 a 1,5	4000 a 670	$1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$

Fonte: HOLLER, 2009.

A espectroscopia com transformada de Fourier se difere muito das espectroscopias convencionais, pois, todos os elementos de resolução para um espectro são medidos simultaneamente. Isso possibilita a redução do tempo necessário para obter um espectro, sendo que tal vantagem é denominada *multiplex* por P. Fellgett. Esse processo é tão relevante que quase todos os espectrofotômetros que operam na região do infravermelho são do tipo transformada de Fourier (HOLLER; SKOOG e CROUCH, 2009).

Vale elucidar que a utilização do FTIR é muito ampla, com possibilidade de análises qualitativas e quantitativas em compostos sólidos, líquidos e até mesmo gasosos. É uma técnica rápida, que requer um básico preparo de amostras. Ela permite a análise tanto qualitativa de compostos orgânicos, devido aos modos característicos de vibração de cada grupo, o que provoca o aparecimento das bandas em frequências específicas, quanto também análises quantitativas, já que as intensidades de absorção das bandas no espectro são sempre proporcionais à concentração (SOUZA; POPPI, 2012).

Uma aplicação desse equipamento é na identificação de óleos vegetais em biocombustíveis, tendo em vista também seu baixo custo e resíduos. Já se utiliza a espectroscopia de infravermelho médio para avaliar óleos vegetais comestíveis, unidas de componentes principais. E o uso de espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR), junto com análises qualitativas e padrões de óleos vegetais comestíveis, observou-se a autenticidade e a adulteração desses óleos (MUELLER, 2013).

ALISKE et al (2007) e GUARIEIRO et al (2008) realizaram métodos similares, onde determinou-se o teor de biodiesel em misturas diesel/biodiesel ao utilizar a espectroscopia de infravermelho médio e calibração univariada. Essas determinações foram obtidas graças ao uso da área do pico de absorção do grupo carbonila (C=O), na faixa característica desse composto que é de  $1700 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ . As metodologias se mostraram satisfatórias em medidas de biodiesel em misturas com diesel, mesmo analisando em concentrações baixas de biodiesel (0,1% v/v).

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) desenvolveu a NBR 15568 (2008) que estabelece as condições para determinação do teor de biodiesel, metílico e/ou etílico, na faixa de 0,5 % (v/v) a 30,0 % (v/v); em óleo diesel por espectroscopia na região do infravermelho médio, que se utiliza a região espectral para leitura do Biodiesel em Diesel entre  $1735 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ , faixa característica das ligações do grupo carbonila C=O nos ésteres, ideal assim para se identificar o OV em uma amostra de OLUC.

Na sequência dos estudos com FTIR foi desenvolvido por MAHAMUNI e ADEWUYI (2009), um método analítico utilizando a espectroscopia no infravermelho

FTIR com o acessório de ATR (Attenuated total reflection) para a determinação do teor de biodiesel (1-100% m/m) em misturas com diesel. Após modificações nessa metodologia, o mesmo foi utilizado para quantificar o teor de óleo vegetal (1-40% m/m) adicionado às misturas diesel/biodiesel, para simular um tipo de adulteração. Os valores do Erro Médio Quadrático da Predição (RMSEP, do inglês “root mean square error of prediction”) obtidos com os modelos para quantificação do biodiesel durante a reação e para determinação do teor de biodiesel em misturas diesel/biodiesel foram 0,13 %m/m e 0,12 %m/m, respectivamente. Já para a determinação do teor de óleo em misturas diesel/biodiesel, o valor de RMSEP foi de 0,20 %v/v, um erro médio satisfatório, se for considerado o limite da metodologia utilizada e o objetivo da verificação (identificar adulteração de óleo vegetal em diesel/biodiesel).

GAYDOU et al. (2010) realizaram uma investigação no uso simultâneo dos espectros NIR (10000 - 4430  $\text{cm}^{-1}$ ; caminho óptico = 2,0 mm) e MIR (4000 - 650  $\text{cm}^{-1}$ , FTIR-ATR) para quantificação do óleo vegetal (0-30% m/m) em misturas de diesel/biodiesel (0-10% m/m). Os resultados demonstraram que entre os modelos de calibração realizados o que era baseado em FTIR-MIR e nos Mínimos Quadrados Parciais (PLS, do inglês, “Partial Least Squares”) apresentou melhor exatidão para amostras externas de validação do RMSEP que foi igual a 0,36% m/m.

Nas diversas metodologias de identificação do óleo vegetal em biodiesel e de biodiesel em óleo diesel no equipamento de FTIR, pertinente observar que se tem excelentes resultados na região espectral entre 1735 – 1750  $\text{cm}^{-1}$ , por ser uma faixa característica e de ótima visualização das ligações do grupo carbonila C=O nos ésteres, ligações presentes em OV.

Dessa maneira, a técnica de identificação de OV por FTIR é rápida e de resposta altamente confiável, o que nos motiva ao desenvolvimento de metodologias em outros produtos contaminados por ele como, por exemplo, o OLUC. Nesse contexto, este trabalho propõe o estudo e desenvolvimento de uma metodologia utilizando a técnica de FTIR na análise de OV em OLUC, uma vez que para as rerrefinadoras a identificação desse contaminante é crucial para evitar problemas e perdas no processo produtivo.

## **II – OBJETIVO**

Esse trabalho tem por objetivo o desenvolvimento e estudo para aplicação de metodologia de espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) para auxiliar na identificação de óleo vegetal em amostras de óleo lubrificante usado ou contaminado (OLUC).

### III – METODOLOGIA

#### 3.1 Análise primária no OLUC + óleo vegetal (OV)

Uma amostra padrão de OLUC previamente rastreada e sem contaminação de OV foi contaminada com quantidades específicas desse contaminante. Tal procedimento serviu para verificar qualitativamente e quantitativamente qual o percentual de OV seria necessário para que ocorresse uma reação de saponificação no OLUC.

Na análise primária realizou-se em misturas com porcentagens de 2 a 16%(m/m) do padrão de OV em OLUC, adicionadas em um béquer de alumínio (Figura 4) e, em seguida, aquecidas até 200°C com constante agitação (Figura 5). Após o resfriamento, verificou-se qualitativamente o resultado do teste, ou seja, se na dosagem do contaminante a amostra “saponificou” ou “não saponificou”. Vale destacar que o teste positivo para saponificação seria a amostra contaminada e não interessante para o processo de rerrefino, já o negativo, ou não saponificado, engloba uma matéria-prima de boa qualidade e sem interferência no processo.

**Figura 4** – Mistura de OLUC + OV adicionados no béquer de alumínio.



Fonte: elaborado pelo autor

**Figura 5** – Análise de Saponificação com Aquecimento e Agitação



Fonte: elaborado pelo autor.

### 3.2 Reconhecimento das bandas de OLUC e óleo vegetal por FTIR

Com o intuito de observar os espectros característicos do OLUC e OV, analisou-se uma amostra desses materiais no equipamento FTIR Perkin Elmer® (Figura 6) numa célula de fluxo e janela de ZnSe (seleneto de zinco) com caminho óptico de 0,101 mm (Figura 7), injetando cerca de 3 mL com auxílio de uma seringa de cada amostra, com velocidade de varredura de  $0,2 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ , resolução de  $8 \text{ cm}^{-1}$  e número de varreduras igual a 10 por amostra. Utilizando a referência da ABNT NBR 15568:2008, determinou-se que a região espectral para leitura seria entre  $1735\text{-}1750 \text{ cm}^{-1}$ , faixa característica das ligações do grupo carbonila C=O nos ésteres, ideal para se identificar o OV em uma amostra de OLUC.

**Figura 6** – FTIR SpectrumTwo Perkin Elmer®



Fonte: Perkin Elmer®, 2009.

**Figura 7** – Célula de Fluxo com Janela de ZnSe.



Fonte: elaborado pelo autor

### 3.3 Preparação de curva de calibração e análise em espectro infravermelho FTIR

Com a quantidade mínima de OV necessário para viabilizar a reação de saponificação, além do reconhecimento da banda característica do OV, foram preparados os padrões (nomeadas de P0 a P5) de 0; 2; 4; 6; 8 e 10% (m/m) de OV em OLUC (Figura8) para concretização da curva de calibração no equipamento.

**Figura 8** – Padrões para curva de OV em OLUC.



Fonte: elaborado pelo autor.

### 3.4 Determinação quantitativa de óleo vegetal em OLUC por FTIR e validação de metodologia

Uma vez efetuada a curva de calibração, inseriu-se no software do equipamento a concentração e a absorbância em cada ponto da curva, para assim encontrar a equação da reta e, dessa maneira, determinou-se por análise quantitativa a porcentagem de OV em OLUC. Em seguida, ao utilizar o apoio da norma do INMETRO DOQ-CGCRE-008 de fevereiro de 2010, analisou-se alguns parâmetros estipulados pela instituição, tais como: Especificidade; Seletividade; Linearidade; Sensibilidade; Limite de Detecção; Limite de Quantificação; Precisão e Erro relativo, sendo que verificou-se para a validação uma amostra com 2% (m/m) de OV em OLUC.

#### IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Numa amostra rastreada de OLUC realizou-se misturas com concentrações variadas de OV e, através do ensaio de saponificação, determinou-se a quantidade mínima de OV em OLUC. Onde o teste fosse positivo, significa que saponificou a amostra. Na tabela 2 podemos visualizar os ensaios realizados, bem como a caracterização qualitativa dos testes.

**Tabela 2** – Ensaio de Saponificação nas misturas de OLUC + OV.

OV em OLUC% (m/m)	Resultado Qualitativo
2	Não Saponificou
4	Não Saponificou
6	Não Saponificou
8	Não Saponificou
10	Não Saponificou*
11	Saponificou**
12	Saponificou
14	Saponificou
16	Saponificou

Fonte: elaborado pelo autor.

\* Na mistura com 10% de OV em OLUC observou-se que a amostra Não Saponificou, entretanto, houve um “Aumento de Viscosidade” (Figura 9), o que, apesar de não ser caracterizado qualitativamente como OLUC de má qualidade, deve ser dosado cuidadosamente no processo de rerrefino.

\*\* A partir de 11% de OV, todos os resultados do ensaio foram de OLUC saponificado (Figura 10).

**Figura 9** – Aumento de viscosidade na mistura de OLUC + 10% OV.



Fonte: elaborado pelo autor.

**Figura 10** – Amostra Saponificada na mistura de OLUC + 11% OV.

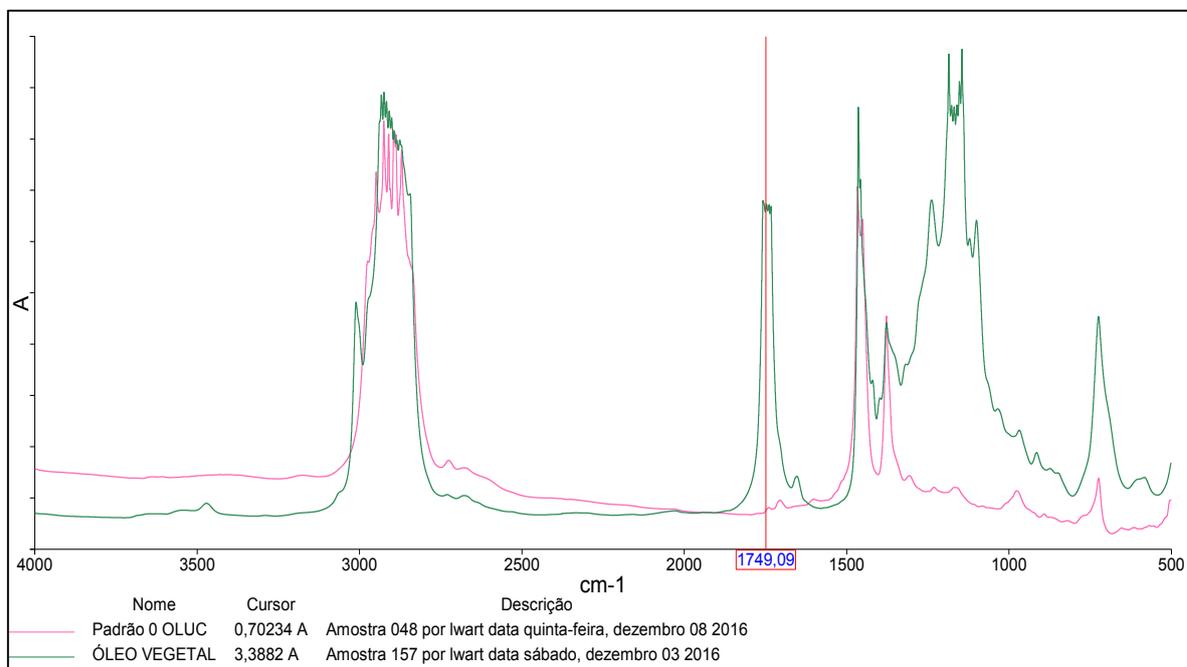


Fonte: elaborado pelo autor.

Realizou-se, em triplicata, a mistura de 11% de OV em OLUC para o ensaio de saponificação. Após os três resultados obtidos, verificou-se que as misturas saponificaram, ou seja, pode-se afirmar que a porcentagem mínima de OV em OLUC, que interfere no processo de rerrefino, é de 11%. Por consequência, em uma amostra rastreada de OLUC, abaixo dessa concentração (11%), também pode-se certificar que o OLUC pode ser reprocessado sem acarretar em problemas para as indústrias rerrefinadoras.

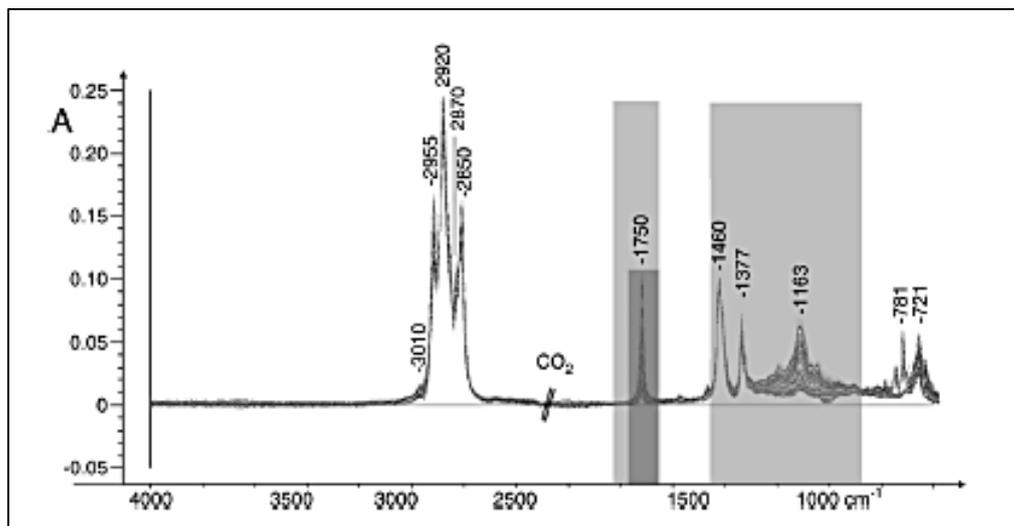
Posteriormente, analisaram-se as amostras de OLUC e OV no FTIR afim de observar os espectros sobrepostos (Figura 11). Após a análise, observou-se no espectro de OV, especificamente no comprimento de onda  $\sim 1749 \text{ cm}^{-1}$  uma alta absorbância. Segundo Gaydou et al. (2010), o comprimento de onda na faixa de  $1700 \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento da carbonila presentes nos ésteres, por sinal, esse é bem definido em óleos de origem vegetal (Figura 12). A ausência da banda característica da carbonila nessa região do espectro é bastante útil para diferenciar o óleo diesel do biodiesel. Também se observa essa carência no espectro de OLUC, o que facilita na escolha do comprimento de onda.

**Figura 11** – Espectros sobrepostos de OV e OLUC.



Fonte: elaborado pelo autor.

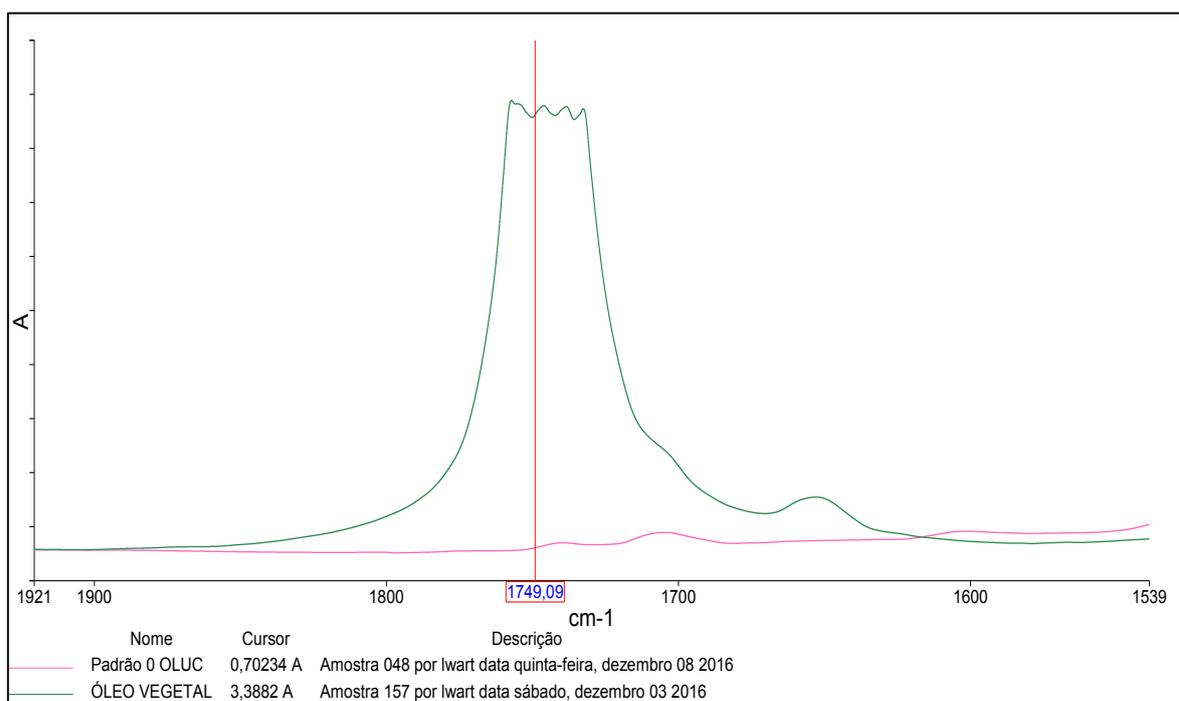
**Figura 12** – Espectro FTIR em amostra de OV.



Fonte: Gaydou et al., 2010.

Em seguida, pôde-se assim verificar as bandas características que diferenciam essas duas amostras. Pertinente salientar que detectou-se em bibliografias que o comprimento de onda em torno de  $1749\text{ cm}^{-1}$  seria o ideal para identificar e quantificar o OV em OLUK (Figura 13).

**Figura 13** – Espectro de OLUK e OV ampliado na faixa de  $\sim 1749\text{ cm}^{-1}$



Fonte: elaborado pelo autor.

A próxima etapa configurou a preparação da curva de calibração para análise dos espectros no infravermelho, onde se pesou 6 padrões de OLUC com porcentagens de 0-10% m/m de OV, injetando em triplicata no equipamento. Após a análise, verificaram-se os espectros de todos os padrões sobrepostos (Figura 14). E, através do software Spectrum Quant<sup>®</sup> do próprio equipamento, inseriu-se os dados para avaliação da curva, bem como sua linearidade (Figura 15), onde os resultados foram satisfatórios com correlação de 0,995 e erro padrão de 0,269 % m/m.

Em seguida, na próxima etapa foi inserida uma macro com a curva dessa metodologia para cálculo automático das análises no software do FTIR, o que significou agilidade no processo de validação do método, além de evitar o erro sistemático.

Com os resultados até então obtidos, certificou-se alguns parâmetros da validação da metodologia, tais como a Seletividade e a Linearidade do método proposto. Através de referências e em métodos analíticos semelhantes (ABNT NBR 15568:2008 e EN 14078:2009), comprova-se que ao utilizar as regiões do espectro características das ligações C=O ( $1735-1750\text{ cm}^{-1}$ ) presentes nos ésteres a fim de determinar a porcentagem de óleo vegetal em amostras de diesel e biodiesel, tal método também pode ser utilizado para amostras de OLUC, como já ilustrados nas Figuras 12 e 13. A Linearidade do método também se demonstrou satisfatória, vista que seu coeficiente de correlação foi de 0,995, resultado excelente ao se basear nas normas já citadas, o que confere ao método uma confiabilidade e resultados diretamente proporcionais na faixa de medição da curva de calibração.

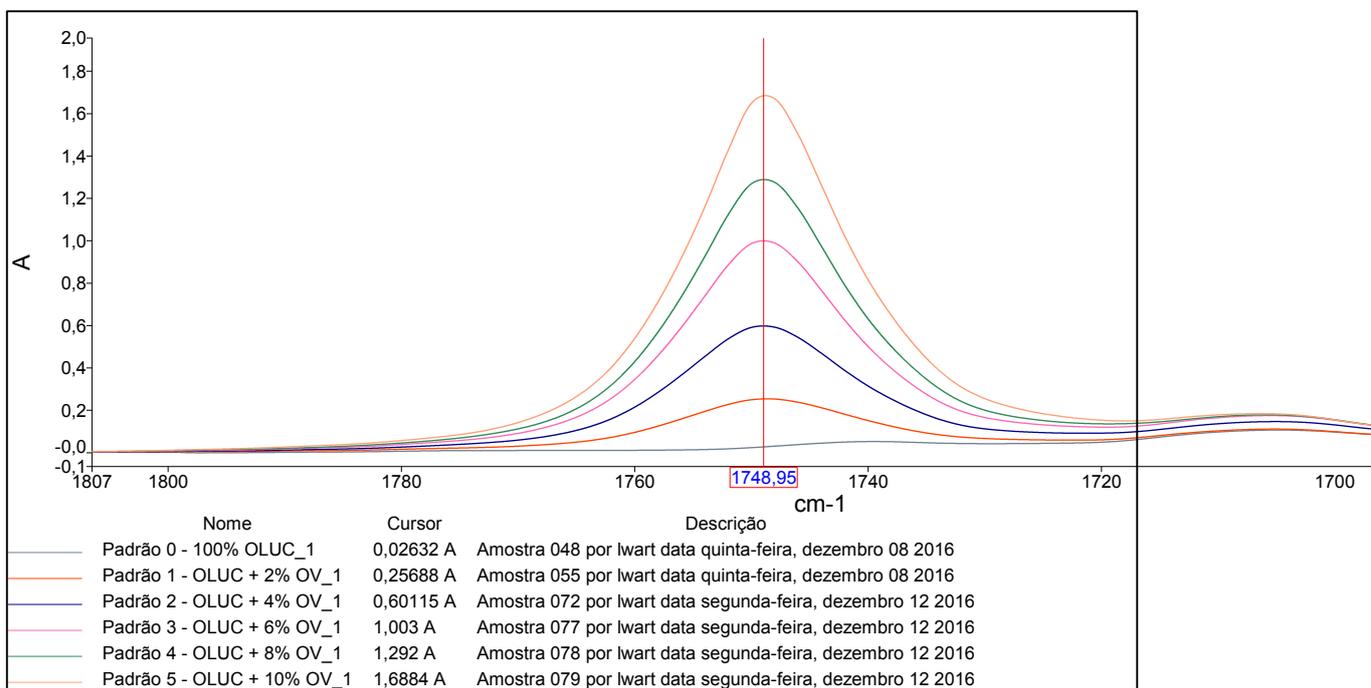
Além da sua confiabilidade nas respostas, outros fatores de motivação para utilização da metodologia trabalhada são a rapidez, baixo custo e poucos resíduos gerados. Nas análises, o tempo de resposta compreendeu uma média de 5 minutos (incluindo a limpeza da célula), 6 vezes menos que a média de tempo de análise do ensaio de Saponificação.

Comparado com a análise de Saponificação, outro fator relevante foi o custo minimizado, já que nesse ensaio se utiliza NaOH 50%, aquecimento e agitação. Tais gastos superam as análises em FTIR, na qual se utiliza apenas 10 mL do solvente de limpeza da célula (Hexano), além do consumo de energia do equipamento (FTIR), o que em gastos é inferior ao consumo de energia de uma chapa de aquecimento.

Por último, e muito impactante, é a diminuição de resíduos gerados nesse tipo de ensaio. No teste de Saponificação, o excedente de resíduo, que não é retirado do béquer, é limpo com a utilização de muita água, solvente para limpeza (Toluol Comercial) e detergente alcalino, gerando assim em média 1 L de resíduo. Isso é uma quantidade excessivamente maior que o resíduo gerado na metodologia em estudo, na qual no total se gera, no máximo, 15 mL de resíduo (OLUC + solvente de limpeza), sem

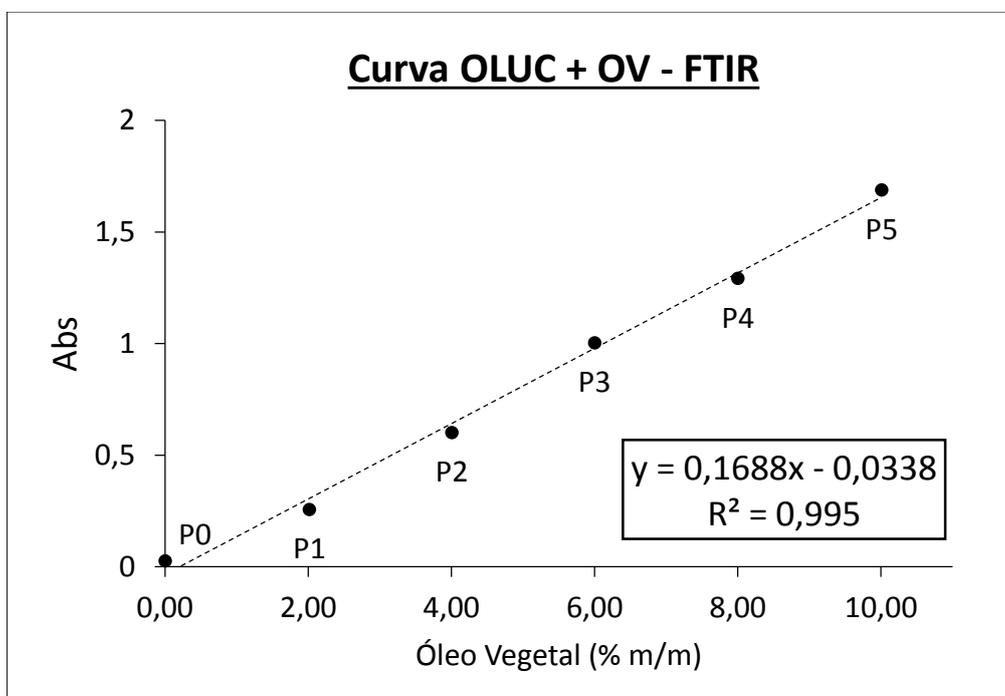
falar que esse pode ser destinado ao descarte de OLUC para ser rerrefinado na produção.

**Figura 14** – Espectros ampliados na faixa de  $\sim 1749 \text{ cm}^{-1}$  dos Padrões de OV em OLUC.



Fonte: elaborado pelo autor.

**Figura 15** – Curva de Calibração de OV em OLUC (0-10% m/m).



Fonte: elaborado pelo autor.

Após inserir o método no software, algumas etapas de validação da metodologia em questão foram realizadas segundo alguns parâmetros para verificação da confiabilidade, previstas pela ABNT e INMETRO. No caso, as análises realizadas para validação foram: (1) Seletividade e Linearidade; (2) Limite de Detecção (LD); (3) Limite de Quantificação (LQ); (4) Precisão ou Desvio Padrão Relativo (DPR); (5) Erro relativo (ER).

A Seletividade e Linearidade, citadas anteriormente, obtiveram um resultado positivo, o que garante uma metodologia confiável no âmbito quantitativo. Já as próximas etapas compreenderam a determinação do LD e LQ, bem como o DPR e ER numa amostra matriz.

As análises foram realizadas com base numa amostra matriz de OLUC com 2,02% m/m de OV, obtida através de pesagem em uma balança analítica de precisão de 4 casas decimais, devidamente calibrada. Vale destacar que isso se fez necessário, uma vez que o trabalho engloba o desenvolvimento de uma metodologia, na qual não há sequer uma norma específica de apoio para a determinação de OV em OLUC. Por sinal, isso também explica a ausência de um Material de Referência Certificado (MRC) com valor reconhecido e confiáveis, chancelado por organismos como NIST e LGC.

Para a determinação dos parâmetros de avaliação foram realizadas 7 análises da amostra matriz, seguindo os procedimentos de validação previstos no documento de 2007, DOQ-CGCRE-008, do INMETRO. Os resultados obtidos estão expostos na seguinte Tabela 3.

**Tabela 3** –Parâmetros para Validação na Metodologia de Quantificação de OV em OLUC.

<b>Parâmetros para Validação</b>	<b>Resultados</b>
Média ( $\bar{x}$ )	2,0686 %
Desvio Padrão	0,0066
Limite Detecção	0,0209%
Limite Quantificação	0,3931%
Precisão	99,68%
Erro relativo	2,4%

Fonte: elaborado pelo autor.

Nos resultados experimentais verificou-se que a  $\bar{X}$  foi de aproximadamente 2,07% de OV em OLUC, com desvio padrão de 0,0066 entre as análises de um resultado esperado de 2,02% da amostra matriz, o que para o objetivo da metodologia é muito satisfatório.

Outros parâmetros obtidos com as análises foram os LD e LQ, onde se verificou mais uma vez a confiabilidade da metodologia. Ao utilizar um intervalo de confiança de 99%, os resultados de ~ 0,02 e 0,4%, respectivamente, são amplamente satisfatórios, tendo em vista que a variação de análise qualitativa para determinar se o OLUC saponifica tem em torno de 1% de LD e LQ. Já a análise quantitativa se mostra muito superior, além da quantidade de OV em OLUC, a verificação qualitativa através da visualização do espectro da amostra analisada.

Dentre todos os parâmetros, a DPR e o ER da metodologia em questão elevam e certificam a confiança nos resultados que o método pode fornecer. Isso porque, nas análises da amostra matriz, obteve-se o resultado de 99,68% e um ER de 2,4% dentre as leituras, com Z score de 0,76, o que segundo a norma de referência do trabalho apresentado, um resultado com Z score  $\leq 2$  é avaliado como sendo satisfatório.

## V – CONCLUSÃO

O presente trabalho se propôs a investigar o uso da espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) para determinação qualitativa e quantitativa de óleo vegetal em amostras de OLUC, utilizando uma célula de fluxo com janela de ZnSe e caminho óptico de 0,101 mm.

Analisando os resultados obtidos, conclui-se que:

Verificou-se que em amostras de OLUC contaminadas com OV, a região espectral de  $\sim 1750 \text{ cm}^{-1}$  pode ser utilizada para determinar a presença qualitativa do contaminante, podendo ser, inclusive, empregada em análises preliminares para detecção de adulteração de OV no OLUC. Além disso, essa verificação consiste em uma análise rápida e eficiente;

As análises que buscaram a quantidade mínima de contaminação de OV em OLUC para que ocorresse a saponificação da matéria-prima é de 11%. Através desse resultado, foram obtidos os parâmetros para criar uma curva de calibração, onde se determinasse quantitativamente o teor de OV em OLUC, na faixa de 0,0 a 10% m/m, empregando uma célula de fluxo com janela de SeZn e caminho óptico de 0,101 mm no equipamento de FTIR. A metodologia mostrou-se eficiente e com resultados satisfatório, precisos e com validação comprovada pelos parâmetros descritos pelas normas de referência.

A metodologia mostrou também ser uma solução eficaz, rápida (em torno de 5 minutos), de baixo custo e com menor geração de resíduo se comparada à metodologia qualitativa de Saponificação em OLUC. Isso significa que para o controle de qualidade da matéria-prima, essa metodologia é amplamente satisfatória, garantindo assim a confiabilidade nas respostas das análises de identificação de OV em OLUC.

## VI – REFERÊNCIAS

ABNT NBR 15568:2008. Biodiesel – Determinação do teor de biodiesel em óleo diesel por espectroscopia na região do infravermelho médio.

ALISKE, M. A.; ZAGONEL, G. F.; COSTA, B. J.; VEIGA, W.; SAUL, C. K. Measurement of biodiesel concentration in a diesel oil mixture. **Fuel**. 86: 1461, 2007.

ARAÚJO, J. M.A.; **Química de Alimentos: teoria e prática**. 4ª ed. UFV.Viçosa, 2009. p. 111.

AUDIBERT, F. **Waste Engine Oils: Rerefining and energy recovery**. 1 ed. Oxford: Elsevier, 2006.

CASTRO, M.D.G. Caracterização do processo de reciclagem do óleo lubrificante usado em postos de combustíveis e identificação de desafios frente à política nacional de resíduos sólidos, Dissertação de Mestrado em Engenharia da Produção, Bauru, 2011, p. 39-44.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 362/2005. Regulamentação da Coleta, Transporte, Armazenamento e Destinação Adequada dos óleos lubrificantes usados e contaminados, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res36205.xml>> Acesso em: 15 out. 2016.

GÂNDARA, G. M. F. **Óleos lubrificantes minerais: uma análise das potencialidades da reutilização**. Santa Barbara d'Oeste: UNIMEP, 2000. p. 36-43

GAYDOU, V.; KISTER, J.; DUPUY, N. Evaluation of multiblock NIR/MIR PLS predictive models to detect adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetal oil. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, vol. 106, 2010, p. 190–197.

GUARIEIRO, L. L. N.; et al. Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel:diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho. **Química Nova**, Vol. 31, nº. 2, p. 421-426, 2008.

GUIMARÃES, J. Rerrefino de óleos lubrificantes de motores de combustão interna pelo processo de ultrafiltração e adsorção, Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental, Rio de Janeiro, 2006.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2009.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial; Orientações sobre validação de métodos e ensaios químicos, DOQ-CGCRE-008, Revisão: fevereiro/2010.

KUPAREVA, A.; MAKI-ARVELA, P.; YU MURZIN, D. Technology for rerefining used lube oils applied in Europe: a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. N. 88, p. 1780-1793, 2013.

LWART – **Coleta de Óleo Lubrificante, coleta de OLUC**. Disponível em: <[http://www.lwarcel.com.br/site/content/lubrificantes/coleta\\_coleta\\_oluc.asp](http://www.lwarcel.com.br/site/content/lubrificantes/coleta_coleta_oluc.asp)> Acessado em Novembro de 2016.

MAHAMUNI, N. N.; ADEWUYI, Y. G. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) method to monitor soy biodiesel and soybean oil in transesterification reactions, petrodiesel/biodiesel blends, and blend adulteration with soy oil. **Energy and Fuels**. 23: 3773, 2009.

MOHAMMED, R. R.; IBRAHIM, A. R.; TAHA, A. H.; MCKAY, G. Waste lubricating oil treatment by extraction and adsorption. **Chemical Engineering Journal**. N. 220, p. 343–351, 2013.

MOREIRA, SÉRGIO COSTA. Introdução à Reciclagem de Óleos Lubrificantes. Instituto Brasileiro de Petróleo, 1980, p.4.

MUELLER, D.; FERRÃO, M. F.; MARDER, L.; DA COSTA, A. B.; SCHNEIDER, R. C. S. **Sensors** 2013, 13, 4258.

PERKIN ELMER®, **Spectrum Two™ FTIR Spectrometers by Perkin Elmer**. Disponível em <[https://www.laboratory-equipment.com/gallery/lab\\_equipment/images/perkin-elmer-spectrum-two-main-perkin-elmer\\_gal.jpg](https://www.laboratory-equipment.com/gallery/lab_equipment/images/perkin-elmer-spectrum-two-main-perkin-elmer_gal.jpg)>. Acesso em 20 de out. 2016.

RIBEIRO, E.P; SERAVALLI, E.A.G, **Química de Alimentos**. 2ª ed. Edgard Blücher. São Paulo, 2007.

SOHN, H. **Gerenciamento de Óleos Lubrificantes Usados ou Contaminados**. Disponível em: < [www.apromac.org.br](http://www.apromac.org.br) .> Acesso em: 20 out. 2016.

SOUZA, A. M.; POPPI R. J.; Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. **Química Nova**. Vol.35. nº1, São Paulo, 2012.

TANG, Z.; LI, S. A review of recent developments of friction modifiers for liquid lubricants (2007-present). **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 18, n. 3, p. 119–139, 2014.