

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



MONOGRAFIA DE CONCLUSÃO DE CURSO

(MCC)

“RERREFINO DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO”

Orientador: Prof. Dr. Manoel Lima de Menezes

Orientado: Paulo Renato Moretti Desiderato

BAURU – SP

Dezembro / 2009

PAULO RENATO MORETTI DESIDERATO

TÍTULO: “RERREFINO DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO”

Monografia de Conclusão de Curso
(MCC) do curso de Licenciatura em
Química, da Universidade Estadual
Paulista Júlio de Mesquita Filho –
UNESP.

Orientador: Prof. Dr. MANOEL LIMA DE MENEZES

BAURU-SP

2009

Dedicatória

Dedico esse trabalho aos meus pais e meus irmãos, pois sempre estiveram ao meu lado em toda minha vida, e particularmente nesses últimos anos deram suporte para que eu ingressasse no curso, e nos momentos onde tive dificuldades me deram força para que continuasse. Cada um de vocês contribuiu com uma grande parcela para meu sucesso nesses cinco anos de faculdade, e graças as suas forças e esforços estou hoje concluindo um grande curso de Química na UNESP de Bauru. Muito obrigado a vocês que amo muito.

Agradecimentos

Agradeço ao meu pai Paulo Cesar Desiderato, minha mãe Miriam Suzana Moretti Desiderato, minha irmã Poliana Moretti Desiderato e meu irmão João Paulo Moretti Desiderato, pois vocês me apoiaram muito durante todo o curso, e também tornam meus dias mais alegres.

Agradeço ao meu professor Dr. Manoel Lima de Menezes, pois quando tive a idéia de fazer esse trabalho o convidei para me ajudar a realizar o mesmo. Muito obrigado Manoel por ter aceitado a trabalhar comigo nesses últimos meses, e claro, sem sua ajuda não teria conseguido fazer essa monografia.

Muito obrigado Fernando Manchini de Oliveira e José David de Oliveira, pois vocês me ajudaram, confiaram em mim quando precisei, e conclui minha monografia graças ao apoio e a confiança que me deram. Obrigado Fernando por ter dividido também suas experiências e idéias, pois as utilizei muito neste trabalho.

Agradeço a meus familiares e todos os amigos que convivo, vocês me deram força desde que me conheceram, vocês me apoiaram, apóiam e me fazem rir nos momentos alegres e difíceis da vida. Muito obrigado a todos que estão do meu lado dia após dia.

RESUMO

O óleo lubrificante utilizado em motores de combustão interna deve ser periodicamente trocado. Sua função nos motores é, principalmente, a de reduzir o atrito entre as peças, mas sua presença também promove a limpeza e refrigeração do equipamento. Estas atribuições fazem com que ao fim de alguns ciclos de operação o óleo esteja sujo, ou seja, cheio de contaminantes, tais como água, gasolina, diesel, aditivos, hidrocarbonetos oxidados e restos de metais, não sendo recomendado, portanto, seu descarte no meio-ambiente. Assim, todo o óleo lubrificante usado que sai dos motores automotivos tem sido estocado, aguardando uma solução. A poluição gerada pelo descarte de uma tonelada por dia de óleo usado no solo ou em rios equivale ao esgoto doméstico de 40 mil habitantes. A queima indiscriminada do óleo lubrificante usado gera emissões significativas de óxidos metálicos, além de outros gases tóxicos, como a dioxina e óxidos de enxofre. Dentro deste contexto, o principal objetivo deste trabalho foi efetuar o rerrefino de óleo lubrificante usado, visando o aumento do seu ciclo de vida e conseqüentemente contribuindo para a diminuição da poluição ambiental. De acordo com o processo empregado, foi possível obter um óleo rerrefinado, de boa qualidade, cujas propriedades físico-químicas estão em conformidade com as normas da NBR e ASTM.

Palavras Chave: Rerrefino de óleo, óleo lubrificante, óleo usado.

ABSTRACT

The lubricant oil used in engines of internal combustion must be, periodically, changed. Its mainly function in the engines is to reduce the friction between the pieces, but its presence also promotes the cleanness and the refrigeration of the equipment. These attributions, at the end of some cycles of operation, make the oil to be dirty, that is, full of contaminating substances such as water, gasoline, diesel, additives, oxidized hydro-carbons and rests of metals, not being recommended, therefore, its discarding in the environment. Thus, all the used lubricant oil that leaves the automobiles engine has been thrust, waiting for a solution. The pollution generated by the discarding of a ton of used oil per day in the soil or in the rivers is equivalent to a domestic sewer of 40 thousand of people. The indiscriminate burning of the used lubricant oil generates significant emissions of metallic oxides, besides other toxic gases, like the dioxin and sulphur oxides. In this context, the mean objective of this essay was to effectuate the rerrefine of the used lubricant oil, aiming the increase of its life cycle and consequently contributing for the reduction of the environmental pollution. According to the used process, it was possible to get a rerrefine oil, of good quality, which physicist-chemistries properties are in compliance with the norms of NBR and ASTM.

Key Words: Rerrefine of oil, lubricant oil, used oil.

SUMÁRIO

1.0-	INTRODUÇÃO	11
1.1-	O que são óleos lubrificantes?	11
1.1.1-	Óleo mineral	11
1.1.2-	Óleo vegetal	11
1.1.3-	Óleo básico sintético	11
1.2-	Necessidade da recuperação do óleo lubrificante usado	11
1.3-	Legislações vigentes para tal atividade	13
1.4-	Processos a serem adotados.....	14
1.4.1-	Coleta do óleo.....	14
1.4.2-	Desidratação	15
1.4.3-	Destilação	15
1.4.4-	Desasfaltamento.....	15
1.4.5-	Tratamento químico	15
1.4.6-	Clarificação e neutralização	15
1.4.7-	Filtração	15
1.4.8-	Testes físico-químicos	16
1.5-	Definições dos parâmetros físico-químicos:.....	16
1.5.1-	Ponto de fluidez	16
1.5.2-	Ponto de fulgor	16
1.5.3-	Determinação de massa específica (densidade).....	17
1.5.4-	Viscosidade	17
1.5.5-	Cor ASTM.....	17
1.5.6-	Índice de acidez total.....	17
1.5.7-	Aparência	17
1.5.8-	Cinzas sulfatadas.....	17
1.5.9-	Resíduo de carbono	18
1.5.10-	Corrosividade ao cobre	18
1.6-	Classificação do óleo lubrificante.....	18
1.6.1-	Classificação SAE.....	18
1.6.2-	Classificação API.....	19
2.0-	OBJETIVO	22
3.0-	MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1-	Reagentes.....	23
3.2-	Amostra de óleo utilizado	24
3.3-	Sistema de destilação para desidratação do óleo	24
3.4-	Materiais empregados no processo do tratamento químico	25

3.5- Instrumentação	26
3.5.1- Determinação do ponto de fluidez	26
3.5.2- Determinação do Ponto de Fulgor	27
3.5.3- Determinação da massa específica (densidade).....	28
3.5.4- Viscosidade cinemática a 40°C e a 100°C	28
3.5.5- Determinação potenciométrica do índice de acidez	29
3.5.6- Aparência	30
3.5.7- Determinação do teor de cinzas sulfatadas	30
3.5.8- Determinação do teor de resíduo de carbono.....	30
3.5.9- Determinação da Corrosividade ao Cobre a 50°C	31
3.6- MÉTODOS.....	32
3.6.1- Desidratação	32
3.6.2- Destilação.....	32
3.6.3- Tratamento químico.....	32
3.6.4- Decantação.....	33
3.6.5- Neutralização.....	33
3.6.6- Clarificação	33
3.6.7- Filtração.....	33
3.6.8- Determinação do ponto de fluidez	34
3.6.9- Determinação do Ponto de Fulgor.....	34
3.6.10- Determinação da massa específica (densidade).....	34
3.6.11- Viscosidade cinemática a 40°C e a 100°C	34
3.6.12- Determinação potenciométrica do índice de acidez	35
3.6.13- Aparência.....	35
3.6.14- Determinação do teor de cinzas sulfatadas.....	35
3.6.15- Determinação do teor de resíduo de carbono.....	35
3.6.16- Determinação da Corrosividade ao Cobre a 50°C	36
4.0- RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1- Cálculo do número de mols do ácido sulfúrico que foi adicionado ao óleo.....	38
4.1.1- Cálculo da massa de cal que foi adicionada	39
4.2- Determinação da massa específica (densidade)	40
4.2.1- Calibração do picnômetro.....	40
4.2.2- Cálculo da densidade do óleo	41
4.3- Viscosidade cinemática a 40°C e a 100°C.....	41
4.3.1- Cálculo da constante viscosimétrica do viscosímetro.....	42
4.3.2- Cálculo da viscosidade do óleo rerrefinado a 40 °C.....	42
4.3.3- Cálculo da viscosidade do óleo rerrefinado a 100 °C.....	42
4.3.4- Cálculo da viscosidade do óleo novo 10W-40 aditivado a 100 °C.....	43
4.4- Índice de acidez total, mg KOH / g óleo	43
4.4.1- Cálculo do índice de acidez do óleo, em mg KOH / g óleo	43
4.5- Cinzas sulfatadas.....	44
4.6- Resíduo de carbono.....	44

4.6.1- Cálculo da porcentagem em peso dos resíduos de carbono	44
4.7- Corrosividade ao cobre a 50 °C	45
4.8- Caracterização físico-química do óleo rerrefinado.....	46
4.9- Resíduos gerados.....	49
5.0- CONCLUSÕES	50
6.0- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51
7.0- GLOSSÁRIO	52

Índice de Ilustrações

Figura 1. Viscosidade versus Temperatura.	19
Figura 2. Evolução dos óleos lubrificantes.	20
Figura 3. Ácido sulfúrico 98%.	23
Figura 4. Hidróxido de cálcio puro.....	23
Figura 5. Terra diatomácea ou Terra Fuller, reagente clarificante.	24
Figura 6. Sistema de destilação utilizado no processo.....	25
Figura 7. Equipamento utilizado para a medição do ponto de fluidez.....	26
Figura 8. Equipamento utilizado para a medição do ponto de fulgor.....	27
Figura 9. Aparatos para medição da viscosidade cinemática.	28
Figura 10. Sistema utilizado para a medição do índice de acidez.	29
Figura 11. Equipamento utilizado para a determinação do teor de resíduo de carbono.	30
Figura 12. Equipamento para a medição da corrosividade ao Cobre.	31
Figura 13. Óleo com ácido sulfúrico em aquecimento.	33
Figura 14. Amostras de óleos.....	37
Figura 15. Borra ácida.....	38
Figura 16. Óleo mineral básico refinado.	40
Figura 17. Gabarito ASTM de corrosividade ao cobre.....	45
Figura 18. Resíduos gerados no processo.	49
Figura 19. Resíduos gerados no teste piloto.....	49

Índice de Tabelas

Tabela 1. Tempo de escoamento das análises no viscosímetro cinemático.	42
Tabela 2. Porcentagem em peso de Cinzas Sulfatadas.	44
Tabela 3. Dados da massa de resíduos de carbono para duas análises efetuadas.	44
Tabela 4. Dados das características físico-químicas do óleo rerrefinado.	46
Tabela 5. Especificações do óleo lubrificante básico rerrefinado segundo NBR e ASTM.	47

1.0- INTRODUÇÃO

1.1- O que são óleos lubrificantes?

Óleo lubrificante: é um líquido obtido pela destilação do petróleo bruto. A finalidade dos óleos lubrificantes é reduzir o atrito, o desgaste e lubrificar peças de ferro como pequenas engrenagens ou mesmo de mancais e bronzinas de bielas de motores a combustão, aumentando a vida útil das peças. Sem o óleo lubrificante os motores a combustão não funcionariam, ele é o maior responsável para o funcionamento destes.

O óleo pode ser de origem mineral, vegetal, semi-sintético ou sintético:

1.1.1- Óleo mineral

Obtido através do refino do petróleo, onde é composto por hidrocarbonetos na faixa de 20 a 25 carbonos. Este óleo básico deve ser padronizado para sempre obter misturas constantes e produtos uniformes ao decorrer do tempo em termos de aparência e características físico-químicas.

1.1.2- Óleo vegetal

Podem ser extraídos de canola, soja e milho. Estes óleos são mais utilizados em indústrias que exigem óleos de menor toxicidade ao meio ambiente e maior biodegradabilidade. Sua aplicação não é direta, são produzidos por modificação por transesterificação; apresenta limitações quanto as mudanças de temperatura, e um custo mais elevado que o óleo mineral.

1.1.3- Óleo básico sintético

É produzido através de reações químicas, onde envolve componentes de baixo peso molecular e o produto foi elaborado para satisfazer características físicas e químicas pré-determinadas. 95% dos sintéticos são constituídos de hidrocarbonetos sintéticos como as polialfaolefinas (PAO), demais ésteres ou diésteres fosfatos.

1.2- Necessidade da recuperação do óleo lubrificante usado

O óleo lubrificante utilizado em motores de combustão interna deve ser periodicamente trocado. Sua função nos motores é, principalmente, a de reduzir o atrito entre as peças, mas sua presença também promove a limpeza e refrigeração do

equipamento. Estas atribuições fazem com que ao fim de alguns ciclos de operação o óleo esteja sujo, ou seja, cheio de contaminantes, tais como água, gasolina, diesel, aditivos, hidrocarbonetos oxidados e restos de metais, não sendo recomendado, portanto, seu descarte no meio-ambiente. Assim, todo o óleo lubrificante usado que sai dos motores automotivos tem sido estocado, aguardando uma solução. A poluição gerada pelo descarte de uma tonelada por dia de óleo usado no solo ou em rios equivale ao esgoto doméstico de 40 mil habitantes. A queima indiscriminada do óleo lubrificante usado gera emissões significativas de óxidos metálicos, além de outros gases tóxicos, como a dioxina e óxidos de enxofre.

No mundo globalizado em que vivemos a frota de automóveis, motocicletas, caminhões, trens e navios só vêm aumentando. Com isso, a necessidade de uma maior produção de óleo lubrificante é essencial e vital para que estes motores possam funcionar, aumentando assim a produção do óleo, que é de origem mineral (petróleo), uma fonte não renovável, e o pior, aumentando o descarte do óleo já utilizado.

O óleo lubrificante usado ainda guarda hidrocarbonetos, que podem ser recuperados. Isso representaria um ganho econômico, pois o óleo-base retirado deste rejeito poderia receber novos aditivos e retornar ao motor. Isso também levaria a uma menor demanda de petróleo refinado (o óleo virgem), e a uma menor carga de poluentes despejados no meio-ambiente (RIMA – Constróleo Lubrificantes LTDA – 2008).

Atualmente os fabricantes de aditivos e formuladores de óleos lubrificantes vêm trabalhando com o propósito de desenvolver produtos com maior vida útil, reduzindo a geração de óleos usados (RIMA – Constróleo Lubrificantes LTDA – 2008).

Alguns lubrificantes suportam que um veículo rode até 5 mil quilômetros sem necessidade da troca de óleo. Outros duram até 10 mil quilômetros, alguns até 20 mil quilômetros. Isso mostra que os fabricantes de aditivos estão mesmo buscando uma vida útil maior para esses lubrificantes. Porém com o aumento da aditivização crescem as dificuldades no processo de regeneração após o uso.

Nos países desenvolvidos a coleta de óleos usados é tratada como uma necessidade de proteção ambiental, ressaltando que nesses países, a venda de lubrificantes em supermercado e a troca de óleo em domicílio são muito difundidas, assim é exigido um programa de coleta de lubrificantes usados voltada para o consumidor (RIMA – Constróleo Lubrificantes LTDA – 2008).

Na França e na Itália um imposto sobre os óleos lubrificantes custeia a coleta dos mesmos. Nos Estados Unidos e no Canadá, ao contrário do que ocorre no Brasil, normalmente é o gerador de óleo usado quem paga ao coletor pela retirada do mesmo. A Europa e os Estados Unidos recolhem 35% do seu óleo em relação ao consumo geral (RIMA – Constróleo Lubrificantes LTDA – 2008).

No Brasil, o início das instalações de usinas de rerrefino de óleos minerais, teve por volta de 1948. Com a crise do petróleo na década de 70, houve uma elevação no preço do petróleo, com isso surgiram novas empresas de rerrefino de óleo lubrificante. A partir de 1987, com a queda do imposto único e o aumento das exigências de proteção ambiental, verificou um significativo aumento no custo do rerrefino, com isso, hoje existem apenas 14 empresas no Brasil dedicadas ao rerrefino de óleos lubrificantes usados, situadas na região Sul e Sudeste. Nas regiões Norte, Nordeste e Centro-Oeste prevalecem o descarte indiscriminado e a queima irregular do produto (RIMA – Constróleo Lubrificantes LTDA – 2008).

As atividades de coleta são realizadas por aproximadamente 550 empresas, segundo a ANP, onde a frota de veículos atende principalmente as regiões Sul, Sudeste e Centro Oeste, e no Nordeste apenas as cidades capitais dos estados.

Estudos mostram que em todo o mundo, 40% dos óleos lubrificantes usados durante um ano têm condições de serem reaproveitados, assim devido a relevância econômica e ambiental do reaproveitamento, a ONU estimulou-se a financiar estudos que a melhor solução para o fim do óleo usado seria o rerrefino (RIMA – Constróleo Lubrificantes LTDA – 2008).

Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e a Agência Nacional do Petróleo Gás e Biocombustíveis (ANP) a melhor alternativa para o óleo lubrificante usado é o rerrefino, com isso aumentando o seu ciclo de vida.

1.3- Legislações vigentes para tal atividade

Para a implantação de uma usina do empreendimento de rerrefino de óleo lubrificante, onde o meio ambiente pode ser afetado, fazendo parte deste os recursos hídricos, o ar, o solo, a vegetação, alguns cuidados são extremamente e de fundamental importância para que o meio ambiente como um todo não seja afetado, assim algumas legislações existem e devem ser respeitadas.

No estado de São Paulo o licenciamento ambiental é regulado pela resolução CONAMA nº 01 de 23.01.86 e pela resolução CONAMA nº 237 de 19.12.97 que expressa a obrigatoriedade do estudo ambiental para a indústria química nos serviços de recuperação de óleos minerais. É necessário o devido respeito à legislação estabelecida no Decreto Estadual nº 8.468 de 08.09.86, Decreto Estadual nº 10.755 de 22.11.77 e resolução CONAMA 357 de 17.03.05 que informam parâmetros de cursos d'água no estado de São Paulo.

A vegetação tem proteção estabelecida pela Lei nº 4.771 de 15.09.65 (código florestal) e na resolução CONAMA nº 303 de 20.03.02 que vigoram a respeito de Áreas de Preservação Permanente (APP) das matas ciliares.

A respeito dos impactos sofridos pelo ar, existe a resolução CONAMA nº 05 de 15.06.89 que instituiu o PRONAR – Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar e nos termos da resolução CONAMA nº 03 de 28.06.90, nas quais são definidos os padrões adequados pela qualidade do ar.

A legislação que regula a poluição causada pelo óleo lubrificante usado é a resolução CONAMA nº 09 de 31.08.93 que considera proibido a disposição indiscriminada do produto em solos, águas, sistema de esgoto, águas residuais ou qualquer outra ação do produto que possa causar contaminação atmosférica. Esta norma considera que todo óleo lubrificante usado deverá ser destinado à reciclagem.

As atividades de rerrefino também são reguladas pela ANP mediante as portarias nº 125 de 30.07.99, nº 127 de 30.07.99 e nº 128 de 30.07.99 e a resolução CONAMA nº 362 de 23.06.05, que especificam as ações e os procedimentos a serem adotados nos processos, tanto burocráticos, como administrativo e industrial.

Para controlar a qualidade dos óleos lubrificantes reciclados, a portaria ANP nº 130 de 30.07.99, instituiu o regulamento técnico ANP nº 05/99 que estabelece as especificações ideais para os óleos lubrificantes básicos reciclados, baseados em características estabelecidas pelas Normas Brasileiras Registradas (NBR).

1.4- Processos a serem adotados

Os processos a serem adotados para o rerrefino do óleo lubrificante usado serão:

1.4.1- Coleta do óleo

Serão coletados os óleos usados armazenados em postos de coletas.

1.4.2- Desidratação

O óleo será desidratado a 180 °C, a fim de separar as partes não desejadas, tais como hidrocarbonetos leves e água, ambos receberão tratamentos adequados.

1.4.3- Destilação

O óleo já desidratado será aquecido a 280 °C a uma pressão de 28mmbar. Nesta etapa parte do óleo se tornará vapor e será condensado, este é o óleo neutro médio, que será armazenado para posterior despacho adequado.

1.4.4- Desasfaltamento

A fração restante do processo anterior será aquecida a 380 °C a uma pressão de 1mmbar onde uma parte do óleo será evaporada e esta receberá tratamento químico. A parte não evaporada, denominada borra neutra, ou parte asfáltica, será recolhida e armazenada para outras indústrias aproveitarem como matéria-prima para fabricação de asfalto.

1.4.5- Tratamento químico

O óleo desasfaltado será tratado com ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 – 98%) para a remoção dos contaminantes ainda presentes no óleo. A mistura óleo-ácido será agitada e depois decantada. A parte inferior, a chamada borra ácida, será retirada e tratada adequadamente. A parte superior, o sobrenadante, ou óleo sulfonado, será clarificado e neutralizado.

1.4.6- Clarificação e neutralização

O óleo sulfonado será clarificado, que tem por objetivo a obtenção da cor de óleo exigida pela legislação. A clarificação se dá pela adição de argila, ou terra diatomácea. A neutralização se dá pela adição de hidróxido de cálcio (cal), para a correção da acidez do óleo.

1.4.7- Filtração

Por fim, a mistura óleo/terra/cal será separada por um filtro prensa, com o objetivo da argila e da cal ficarem retidas no filtro, e então a parte líquida, o óleo básico

mineral que é o objetivo do processo, será separada. A mistura cal / terra diatomácea é reaproveitada por indústrias de cerâmica, tais como tijolos e telhas. A parte líquida ainda será passada por um filtro tipo cartucho com o objetivo de serem retiradas as últimas impurezas.

1.4.8- Testes físico-químicos

O óleo obtido será avaliado por alguns testes físico-químicos, tais como aparência, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, ponto de fluidez, índice de acidez, cinzas, resíduo de carbono, corrosividade ao cobre, densidade e cor.

1.5- Definições dos parâmetros físico-químicos:

1.5.1- Ponto de fluidez

É a menor temperatura na qual o óleo combustível flui quando sujeito a resfriamento sob condições determinadas de teste. Ele estabelece as condições de manuseio e estocagem do produto. Especificam-se limites variados para esta característica, dependendo das condições climáticas das regiões, de modo a facilitarem as condições de uso do produto.

1.5.2- Ponto de fulgor

É a menor temperatura na qual um líquido combustível ou inflamável desprende vapores em quantidade suficiente para que a mistura vapor-ar, logo acima de sua superfície, propague uma chama a partir de uma fonte de ignição. Os vapores liberados a essa temperatura não são, no entanto, suficientes para dar continuidade a combustão. A pressão atmosférica influi diretamente nesta determinação. A determinação do ponto de fulgor de um óleo sem uso tem importância sob o ponto de vista de segurança uma vez que temperaturas acima do ponto de fulgor podem conduzir a condições favoráveis à ocorrência de incêndios ou explosões. É também um dos testes mais indicativos na análise de óleos lubrificantes usados em motores de combustão interna, já que permite prever se o óleo em uso foi contaminado ou não pelo combustível. O ponto de fulgor, em relação a NBR 11341 e ASTM D92 deverá ser de no mínimo 226 °C para o óleo neutro peado.

1.5.3- Determinação de massa específica (densidade)

É a quantidade de massa em uma unidade de volume. $d = m / V$. A densidade de sólidos e líquidos, segundo o Sistema Internacional de Unidades é expressa em quilogramas por metro cúbico (kg/m^3). Entretanto as unidades gramas por centímetro cúbico (g/cm^3) ou gramas por mililitro (g/mL) são mais usualmente utilizadas.

1.5.4- Viscosidade

A viscosidade de um fluido é a medida da sua resistência ao escoamento a uma determinada temperatura. É uma das características de maior importância do óleo lubrificante, que determinará as condições de manuseio e utilização do produto.

1.5.5- Cor ASTM

É mais utilizada como um controle na produção do óleo lubrificante. As variações na cor determinada de um óleo lubrificante podem indicar uma possível contaminação ou indícios de oxidação. De acordo com a American Society for Testing and Materials a cor aferida do óleo lubrificante rerrefinado, segundo a norma ASTM D 1500 é de 4,5.

1.5.6- Índice de acidez total

Indica a eficiência do processo de neutralização dos resíduos ácidos resultantes do tratamento do óleo. É medida em miligrama de KOH por grama do óleo. E de acordo com a NBR 14248 e a ASTM D974 esse valor deve ser de no máximo 0,05 mg/g.

1.5.7- Aparência

A análise da aparência do óleo rerrefinado é um teste visual, onde o óleo não deve conter resíduos nem particulados, devendo ser visualmente límpido.

1.5.8- Cinzas sulfatadas

Uma amostra de óleo será reagida com ácido sulfúrico, então essa mistura será incinerada. Assim após a obtenção de um resíduo, a amostra será mantida em mufla a $775\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas. Esse teste deverá atender as normas NBR 9842 e ASTM D428.

1.5.9- Resíduo de carbono

Uma pequena amostra de óleo será queimada dentro de um equipamento na ausência de ar atmosférico. O ar atmosférico é substituído por gás Nitrogênio. Os resíduos de carbono que ficarão no tubo onde estava a amostra, deverão atender as normas NBR 4318 e ASTM D189.

1.5.10- Corrosividade ao cobre

É um teste onde por 3 horas, uma barra de cobre metálico medindo 10,0 cm de comprimento por 1,0 cm de largura e 4mm de espessura fica submersa em 70 mililitros do óleo a 50 °C. Esse teste é recomendado pelas normas NBR 14359 e ASTM D130. O resultado máximo deverá ser 1, comparado com o gabarito da ASTM.

1.6- Classificação do óleo lubrificante

Para facilitar a escolha do lubrificante correto para veículos automotivos várias são as classificações, sendo as principais SAE e API.

1.6.1- Classificação SAE

Estabelecida pela Sociedade dos Engenheiros Automotivos dos Estados Unidos, classifica os óleos lubrificantes pela sua viscosidade, que é indicada por um número. Quanto maior for este número, mais viscoso é o lubrificante, e são divididos em três categorias:

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

Óleos de Verão: SAE 30, 40, 50, 60.

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

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

Os óleos de inverno são menos viscosos, isso é devido às baixas temperaturas dificultarem o escoamento de um fluido. Assim para temperaturas baixas, o óleo lubrificante deve ser menos viscoso, para que consiga escoar. Já óleos para temperaturas elevadas, os óleos de verão, deverão ter uma maior viscosidade, já que a tais temperaturas o fluido escoar mais facilmente, e para o lubrificante não perder sua finalidade, deverá ser mais viscoso (www.br.com.br; www.castrol.com).

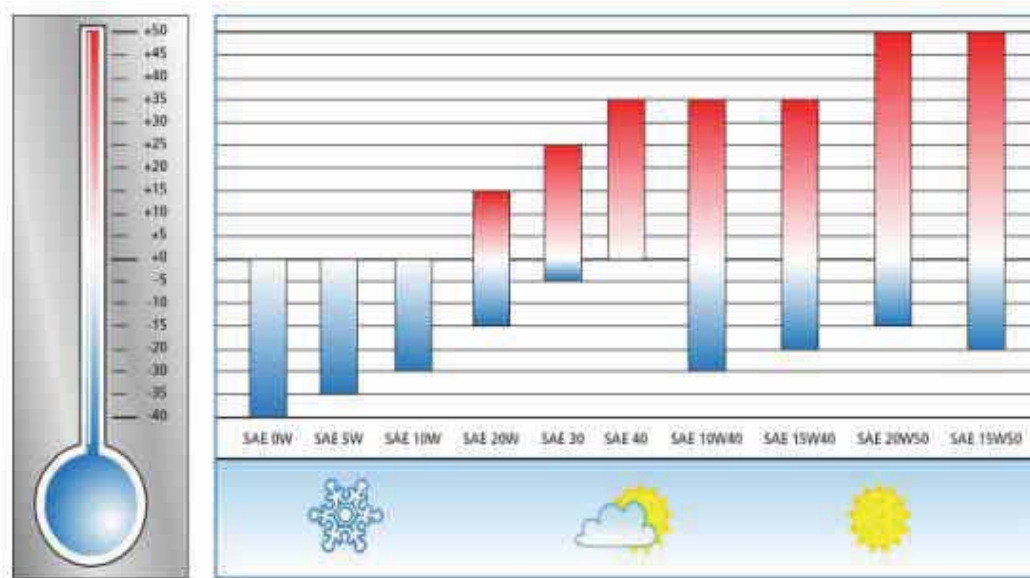


Figura 1. Viscosidade versus Temperatura.

1.6.2- Classificação API

Desenvolvida pelo Instituto Americano do Petróleo, também dos Estados Unidos, baseia-se em níveis de desempenho dos óleos lubrificantes, isto é, no tipo de serviço a que a máquina estará sujeita. São classificados por duas letras, a primeira indica basicamente tipo de combustível do motor e a segunda o tipo de serviço (www.br.com.br; www.castrol.com).

Para motores de veículos leves (Ciclo Otto) o “S” de Service Station (Postos de Serviço, Garagem) ou Spark (Faísca / Centelha), e a outra letra define o desempenho.

O óleo SJ (S de spark e J dos testes que foi submetido) é superior ao SH, isto é, o SJ passa em todos os testes que o óleo SH passa, e em outros que o SH não passa. Assim o Óleo SH é superior em suas características do que o óleo SG, o SG superior ao SF, e assim sucessivamente. O primeiro nível foi o API SA, obsoleto há muito tempo, consistindo em um óleo mineral puro, sem qualquer aditivação. Em ordem de eficiência (www.br.com.br; www.castrol.com):

$$SL > SJ > SH > SG > SF > SE > SD > SC > SB > SA$$



Figura 2. Evolução dos óleos lubrificantes.

- SA, SB, SC, SD Criadas a partir dos anos 30, atualmente estão obsoletas.
- SE Criada em 1972, especificação de serviço típica de motores a gasolina de veículos leves e alguns caminhões modelos 1971 a 1979.
- SF Criada em 1980, especificação de serviço típica de motores a gasolina de veículos leves e alguns caminhões modelos 1980 a 1989. Proporciona maior estabilidade à oxidação.
- SG Criada em 1989, especificação de serviço típica de motores a gasolina de veículos leves, vans e caminhonetes que solicitem esta especificação. Proporciona maior controle de depósitos no motor e estabilidade a oxidação.
- SH Criada em 1992, especificação de serviço típica recomendada para uso em motores a gasolina de veículos leves, vans e caminhonetes que solicitem esta especificação. Supera as especificações anteriores quanto a controle de depósitos, oxidação do óleo, desgaste e corrosão.
- SJ Criada em 1996, especificação de serviço típica de motores a gasolina de veículos leves, vans e caminhonetes que solicitem esta especificação. Supera e substitui todas as especificações anteriores.
- SL Criada em 2001, supera todas as especificações anteriores e mais algumas, até os dias de hoje, é a mais moderna (www.br.com.br; www.castrol.com).

No caso de motor a diesel, a classificação é API CI-4, CG-4, CF-4, CF, CE, etc. O “C” de Commercial (Linha Comercial, Frotas), ou Compression (Compressão), já que motores a diesel não necessitam faísca para a combustão, são motores a compressão. A API classifica ainda óleos para motores dois tempos e óleos para transmissão e engrenagens (www.br.com.br; www.castrol.com).

Os óleos lubrificantes para motores a gasolina 2 tempos, como os usados em motosserras, abrangem 3 níveis de desempenho: API TA, TB e TC.

O Instituto Americano do Petróleo (API) estabelece estes parâmetros de desempenho, através de uma seqüência de testes complexos e específicos, de acordo com metodologias padronizadas pela ASTM (American Society for Testing and Materials). O API não é o único órgão que homologa e testa lubrificantes, temos também:

ACEA: Association of Constructors of European Automobiles;

ILSAC: International Lubricant Standardisation & Approval Committee;

Montadoras: os fabricantes de veículos e de motores também têm desenvolvido testes e especificações próprias para lubrificantes (www.br.com.br; www.castrol.com).

2.0- OBJETIVO

Desenvolver o processo de rerrefino do óleo lubrificante tornando o óleo que seria descartado na natureza passível de ser reutilizado, diminuindo a necessidade de extraí-lo do petróleo e de descartá-lo no meio ambiente, aumentando então seu ciclo de vida.

3.0- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Reagentes

Ácido sulfúrico, hidróxido de cálcio, terra Fuller, hidróxido de sódio alcoólico foram adquiridos junto a Merck, (Merck-E, Merck RgaA, Germany).



Figura 3. Ácido sulfúrico 98%.



Figura 4. Hidróxido de cálcio puro.



Figura 5. Terra diatomácea ou Terra Fuller, reagente clarificante.

3.2- Amostra de óleo utilizado

O óleo empregado no desenvolvimento deste projeto de pesquisa foi adquirido junto ao Posto de gasolina, na cidade de Garça, São Paulo.

3.3- Sistema de destilação para desidratação do óleo

A desidratação da amostra de óleo foi efetuada empregando um sistema de destilação simples, constituída de uma manta de aquecimento com termostato, um balão de fundo redondo com capacidade de 500mL, uma conexão em formato de Y, um termômetro de 350 °C, condensador, uma pingadeira, um balão de fundo redondo com capacidade de 125mL e uma bomba de vácuo, como pode ser visto na **Figura 6**.



Figura 6. Sistema de destilação utilizado no processo.

3.4- Materiais empregados no processo do tratamento químico

O tratamento químico da amostra de óleo previamente destilada, foi efetuado empregando uma chapa de aquecimento, adquirida junto a Micronal, e ácido sulfúrico concentrado, adquirido junto a Merck (Merck Darmstad, Germany).

3.5- Instrumentação

3.5.1- Determinação do ponto de fluidez

Este teste foi realizado com o equipamento “Mini Pour / Cloud Point Tester”, modelo MPC-102L, adquirido junto a Tanaka Scientific Limited, Japan. De acordo com NBR 11349 e ASTM D97, o ponto de fluidez máximo do óleo lubrificante rerrefinado deverá estar em torno de -3 °C.



Figura 7. Equipamento utilizado para a medição do ponto de fluidez.

3.5.2- Determinação do Ponto de Fulgor

Uma amostra do óleo rerrefinado foi colocada no aparato de medição do ponto de fulgor, doado pela FEPASA, como mostra a **Figura 8**.



Figura 8. Equipamento utilizado para a medição do ponto de fulgor.

3.5.3- Determinação da massa específica (densidade)

Este teste foi realizado com o auxílio de um picnômetro com volume de 10mL.

3.5.4- Viscosidade cinemática a 40°C e a 100°C

Este ensaio foi realizado com um viscosímetro mergulhado em um banho de glicerina para que o óleo pudesse ser aquecido. O banho foi aquecido com uma chapa aquecedora. O sistema está ilustrado na **Figura 9**.



Figura 9. Aparatos para medição da viscosidade cinemática.

3.5.5- Determinação potenciométrica do índice de acidez

Este teste foi realizado em um sistema potenciométrico equipado com um eletrodo de referência e um eletrodo de prata, cloreto de prata, adquirido junto a Methrohm AG (Switzerland). A **Figura 10** mostra o equipamento utilizado.



Figura 10. Sistema utilizado para a medição do índice de acidez.

3.5.6- Aparência

A aparência da cor do óleo rerrefinado obtido foi verificada por uma análise visual.

3.5.7- Determinação do teor de cinzas sulfatadas

O teor de cinzas sulfatadas foi realizado com auxílio de uma mufla com temperatura ajustada em 775°C, adquirida junto a Quimis Aparelhos Científicos Ltda, São Paulo.

3.5.8- Determinação do teor de resíduo de carbono

Este ensaio foi realizado em um equipamento denominado ACR – M3 “Micro Carbon Residue Tester”, adquirido junto a Tanaka Scientific Limited (Japan). O aparelho está demonstrado na **Figura 11**.



Figura 11. Equipamento utilizado para a determinação do teor de resíduo de carbono.

3.5.9- Determinação da Corrosividade ao Cobre a 50°C

Este ensaio foi realizado em um equipamento denominado “Copper Strip Corrosion Apparatus” adquirido junto a Petrotest Instruments, GmbH & Co, Alemanha. Também foi utilizado o gabarito de corrosão da ASTM. Os equipamentos estão ilustrados na figura abaixo.

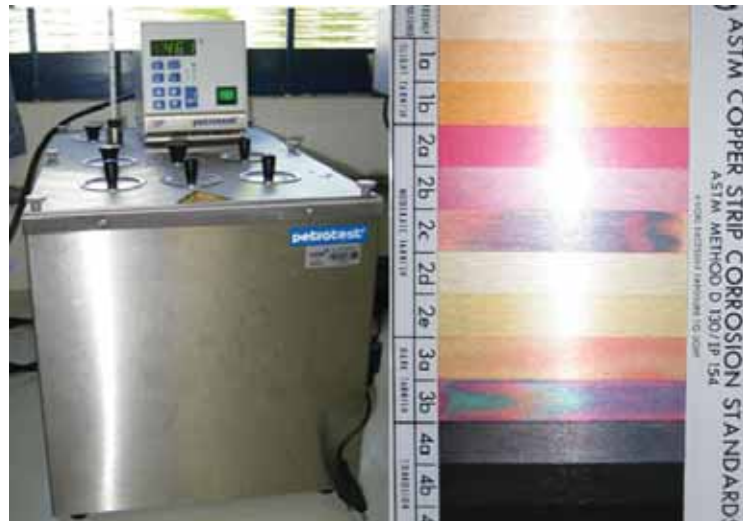


Figura 12. Equipamento para a medição da corrosividade ao Cobre.

3.6- MÉTODOS

3.6.1- Desidratação

Transferiram-se 475mL de óleo lubrificante usado para um balão de fundo redondo, e este foi ligado a um sistema de destilação. Nesta etapa do processo, o óleo foi submetido a uma temperatura de aproximadamente 180 °C, com pressão ajustada em 360 mmHg. Esta etapa de desidratação, não consiste em apenas retirar a água do óleo usado, mas também os hidrocarbonetos leves, tais como álcool combustível e gasolina. A destilação foi finalizada quando a esta temperatura e pressão, não se observou mais a destilação da fração leve.

3.6.2- Destilação

O óleo já desidratado foi submetido à outra destilação, desta vez a 260 °C, com pressão ajustada em 160 mmHg. O processo de destilação foi finalizado quando a esta temperatura e pressão, não se observou destilação de óleo correspondente a fração média.

3.6.3- Tratamento químico

O óleo neutro médio foi submetido ao tratamento químico. Nesta etapa, 2% de ácido sulfúrico (H_2SO_4 98%) concentrado foram adicionados ao volume total de óleo neutro médio. A mistura óleo-ácido, chamada de óleo sulfonado, foi colocada em um béquer e aquecida a 40°C com o auxílio de uma chapa aquecedora, e agitada constantemente por uma hora.



Figura 13. Óleo com ácido sulfúrico em aquecimento.

3.6.4- Decantação

O óleo sulfonado foi transferido para um funil de separação, onde este foi deixado em repouso por 8 horas.

3.6.5- Neutralização

Como o óleo foi sulfonado, ou seja, estava ácido, foi necessário a adição de hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (cal) para neutralizar o óleo. Aproximadamente 2% de cal foram adicionados ao volume total de óleo.

3.6.6- Clarificação

Juntamente com a etapa anterior, onde a cal foi adicionada, foram adicionados aproximadamente 9g de Terra diatomácea (ou terra fuller) para a clarificação do óleo. A mistura óleo/terra/cal foi colocada num balão de fundo redondo e este foi aquecido por uma manta aquecedora a 200°C por uma hora.

3.6.7- Filtração

Após a etapa anterior, a mistura óleo/terra/cal foi submetida a uma filtração a vácuo. Um funil de buchner foi colocado sobre um kitassato, e este último foi ligado a bomba de vácuo. No funil, foi colocado um filtro de porosidade média, para que pudesse passar apenas o óleo, e que a terra e a cal ficassem retidas nele. Assim o óleo rerrefinado foi obtido com sucesso.

A torta do filtro (mistura da terra/cal/ácido) foi descartada no mesmo frasco de descarte já citado algumas vezes anteriormente.

3.6.8- Determinação do ponto de fluidez

3mL da amostra do óleo refinado foram transferidos para uma cubeta do próprio equipamento e então o teste foi iniciado. O equipamento foi calibrado para resfriar até a temperatura de -5°C , já que o ponto de fluidez do óleo refinado, segundo a literatura (**Tabela 5**) era de -3°C . O ponto de fluidez encontrado para o óleo sintetizado neste trabalho está apresentado na **Tabela 4**.

3.6.9- Determinação do Ponto de Fulgor

O recipiente foi preenchido com o óleo até um ponto demarcado, e um termômetro foi mergulhado dentro. Como pode ser visto na **Figura 8**, uma chama em baixo da cuba aquece o óleo, assim a vareta com uma chama na ponta é constantemente passada por cima da cuba, então no momento em que ao passar a chama por cima, o óleo se inflama, a temperatura no termômetro é anotada, e esta é chamada de Ponto de Fulgor.

A temperatura registrada nesse ensaio está apresentada na **Tabela 4**.

3.6.10- Determinação da massa específica (densidade)

Inicialmente foi efetuada a aferição do equipamento com água destilada. Assim foi possível determinar realmente qual o volume do picnômetro, em seguida foi medida a densidade do óleo refinado. A temperatura ambiente no dia era de 23°C . A densidade calculada está apresentada na **Tabela 4**.

3.6.11- Viscosidade cinemática a 40°C e a 100°C

Antes da medição das viscosidades, foi necessário determinar a constante viscosimétrica c^* . Para isso 10 medições com água a 25°C foram realizadas.

Como pode ser visto na **Figura 9**, o óleo é puxado para cima com o auxílio de uma seringa, então ela é retirada e o óleo começa a escoar. Ao passar pela primeira marca, onde esta está situada entre o primeiro bulbo e o segundo de cima para baixo, o cronômetro é disparado. Quando o óleo passa pelo segundo bulbo e chega a segunda marca o cronômetro é travado, assim o tempo é medido e anotado.

Os tempos de escoamento da água e do óleo estão descritos na **Tabela 1**, e os valores das viscosidades estão apresentados na **Tabela 4**.

3.6.12- Determinação potenciométrica do índice de acidez

Primeiramente foi realizado um teste branco. Em um béquer de 50mL, foram colocados 16mL de éter etílico e 9mL de álcool anidro. Então a titulação da mistura foi iniciada com a adição de KOH alcoólico 0,1 mol/L.

A determinação da acidez do óleo foi realizada titulando uma amostra de 2mL do óleo dissolvidos em 25mL da solução orgânica composta de éter etílico (CH₃CH₂)₂O com álcool anidro numa proporção de 2:1 respectivamente (16mL de éter etílico e 9mL de álcool anidro). O índice de acidez calculado está apresentado na **Tabela 4**.

3.6.13- Aparência

A aparência da cor do óleo rerrefinado obtido foi verificada por uma análise visual. O óleo deveria estar límpido e livre de impurezas.

3.6.14- Determinação do teor de cinzas sulfatadas

Neste ensaio foi necessário de um cadinho e uma mufla. Primeiramente o cadinho foi calcinado, isso foi feito para eliminar qualquer impureza no cadinho que viesse a acarretar no teste seguinte. O cadinho, vazio, foi colocado dentro da mufla a 775°C por 6 horas. Em seguida foi resfriado dentro de um dessecador por aproximadamente 20min, então foi medida sua massa.

10mL do óleo rerrefinado foram colocados dentro do cadinho com a adição de 0,5mL de H₂SO₄. A mistura então foi incinerada, depois do término total das chamas, o cadinho foi levado novamente a mufla a 775°C por 6 horas. Em seguida foi resfriado dentro de um dessecador por aproximadamente 20min, então foi medida sua massa. Os dados estão apresentados na **Tabela 4**.

3.6.15- Determinação do teor de resíduo de carbono

Um mililitro da amostra do óleo rerrefinado foi transferido para uma cubeta do equipamento ACR – M3, então o teste foi iniciado. O equipamento incinera a amostra a 500°C na ausência de ar atmosférico, para que não ocorra nenhuma interferência na massa final do resíduo. A amostra é incinerada na presença de nitrogênio. Após atingir a

temperatura programada, o equipamento resfria automaticamente. Foram realizadas duas medições, para efeito de precisão. Os dados estão apresentados na **Tabela 4**.

3.5.16- Determinação da Corrosividade ao Cobre a 50°C

Neste ensaio, 70mL do óleo rerrefinado foram transferidos para um tubo de inox do equipamento. Em seguida uma barra de cobre foi colocada dentro do mesmo tubo. O tubo de inox foi mantido em banho-maria a 50°C por 3 horas. O equipamento para este teste está demonstrado na **Figura 12**.

Após as 3 horas, o tubo de inox foi retirado do banho, então a placa de cobre foi retirada do mesmo com auxílio de uma pinça. Para finalizar esse teste, a placa de cobre foi comparada com um gabarito da ASTM, que está apresentado na **Figura 17**. O valor está apresentado na **Tabela 4**

4.0- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na temperatura em que foi realizada a destilação coletou-se o óleo neutro médio. Após a destilação, este apresentou uma coloração castanho-claro. À parte asfáltica juntamente com o óleo neutro pesado, não são destilados nesse processo, já que para isto, necessitariam de uma temperatura superior a 380 °C, desta forma ficaram no balão de fundo redondo, que inicialmente foi colocado o óleo usado.

Portanto não foi possível obter o óleo neutro pesado, já que a destilação atingiu uma temperatura máxima de 260 °C, e a separação do óleo neutro pesado da parte asfáltica seria em torno de 380 °C.

No total, 200mL de óleo neutro médio foram coletados nesta destilação, e 195mL de óleo neutro pesado juntamente com a parte asfáltica restaram no balão. Esse volume de 195mL foi armazenado no frasco de descarte.

Após a destilação o óleo continha impurezas, pois não tinha sido ainda quimicamente tratado.



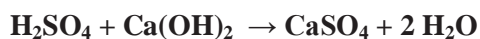
Figura 14. Da esquerda para a direita: 1º- óleo lubrificante usado (antes de iniciar qualquer etapa do tratamento), 2º- óleo neutro pesado com a parte asfáltica, 3º- óleo neutro médio obtido após a destilação a 260°C antes do tratamento químico, por último na direita hidrocarbonetos leves e água obtidos na destilação a 180°C. A mancha abaixo é uma amostra de óleo lubrificante novo aditivado.

Após o tratamento químico, ou seja, a reação do óleo com o ácido sulfúrico concentrado, este último reagiu com os contaminantes ainda presentes no óleo, tais como metais e compostos inorgânicos. As partículas se aglomeram e sedimentam, formando a chamada “borra ácida” na parte inferior do funil. Na parte superior está o óleo sulfonado. A “borra ácida” foi retirada e armazenada no frasco de descarte. O óleo sulfonado foi colocado novamente a um béquer para que a etapa seguinte pudesse ser realizada.



Figura 15. Borra ácida.

A reação do ácido sulfúrico com a cal é de 1:1, foi feito então o cálculo da massa necessária de cal a ser adicionada para neutralizar o óleo ácido:



4.1- Cálculo do número de mols do ácido sulfúrico que foi adicionado ao óleo

H_2SO_4

MM = 98g/mol, onde MM é a Massa Molar;

m = 3,56g, onde m é a massa do ácido que foi adicionada ao óleo neutro médio;

$n^\circ = ?$, onde n° é o número de mols do ácido referente a massa que foi adicionada;

$n^\circ = m / \text{MM}$

$$n^{\circ} = 3,56\text{g} \div 98\text{g/mol}$$

$$n^{\circ} = 0,04 \text{ mols}$$

4.1.1- Cálculo da massa de cal que foi adicionada

$$n^{\circ} = m / MM$$

$$MM = 74\text{g/mol}$$

$$m = ?$$

$$n^{\circ} = 0,04 \text{ mols}$$

$$m = MM \times n^{\circ}$$

$$m = 74 \times 0,04$$

$$m = 2,96\text{g}$$

Portanto na etapa de neutralização, foram adicionados aproximadamente 3g de cal, conforme os dados acima foram descritos. Após a adição de cal, foram adicionados 9g de terra diatomácea como reagente clarificante. A mistura óleo/terra/cal foi aquecida a 200 °C.

Na reação do ácido sulfúrico com o hidróxido de cálcio (cal) a água é um dos produtos indesejável para essa atividade, portanto um dos motivos do aquecimento nessa parte do processo é o de evaporar a água.

O óleo foi filtrado e ao final de todo o processo foram obtidos 170mL de óleo rerrefinado. O óleo lubrificante neutro rerrefinado obteve coloração castanho-claro e uma aparência límpida, sem resíduos.



Figura 16. Óleo mineral básico rerrefinado.

4.2- Determinação da massa específica (densidade)

Inicialmente foi realizada a aferição do equipamento com água destilada. Assim foi possível determinar realmente qual o volume do picnômetro, em seguida foi medida a densidade do óleo rerrefinado.

4.2.1- Calibração do picnômetro

O picnômetro de 10mL foi calibrado com água para medir o seu volume real. A temperatura ambiente no dia era de 23°C.

$$d = m / V$$

Onde:

d = densidade em g/mL, ou g/cm³;

m = massa em gramas;

V = volume em mL.

$$m_1 \text{ picnômetro vazio} = 17,2800\text{g}$$

$$m_2 \text{ picnômetro cheio de água} = 28,1950\text{g}$$

$$m_2 - m_1 = 10,9150\text{g de água para preencher o picnômetro.}$$

d H₂O a 23 °C = 0,9976 g/mL, dados da literatura;

$$d = m / V$$

$$V = m / d$$

$$V = 10,9150 / 0,9976$$

$$V_{\text{real}} = 10,9412 \text{ mL};$$

4.2.2- Cálculo da densidade do óleo

Com o volume real do picnômetro a 23°C, a densidade do óleo foi determinada.

$$m_1 \text{ picnômetro vazio} = 17,2800\text{g}$$

$$m_2 \text{ picnômetro cheio de óleo} = 26,7170\text{g}$$

$$m_2 - m_1 = 9,4370\text{g de óleo}$$

$$d_{\text{óleo}} = 9,4370 / 10,9414$$

$$d_{\text{óleo}} = 0,8625 \text{ g/cm}^3.$$

4.3- Viscosidade cinemática a 40°C e a 100°C

Para calibrar o viscosímetro, 10 medições do tempo de escoamento com água a 25°C foram realizadas. Sabendo que a viscosidade cinemática da água a essa temperatura é $v = 0,8917 \text{ cSt}$, ou mm^2/s , foi possível calcular c^* .

A viscosidade cinemática se dá pela equação abaixo:

$$v = c^* \cdot t$$

Onde:

v = viscosidade cinemática em cSt (centistokes) ou mm^2/s ;

c^* = constante viscosimétrica do viscosímetro utilizado, adimensional;

t = tempo em segundos.

Com o valor de c^* conhecido foram medidos 10 vezes os tempos de escoamento do óleo no viscosímetro para 40°C e para 100°C, assim foi possível determinar as viscosidades cinemáticas em ambas as temperaturas.

Alem de medir 10 tempos para o escoamento do óleo rerrefinado, foram feitas 10 medições para o óleo lubrificante novo aditivado 10W-40 Shell Helix Plus para efeito de comparação. Com o tempo médio de cada análise, foram medidas as viscosidades.

Tabela 1. Tempo de escoamento das análises no viscosímetro cinemático.

Tempo	Água a 25 °C	Óleo a 40 °C	Óleo a 100 °C	Óleo novo a 100 °C
T ₁	0,87s	15,84s	3,13s	10,00s
T ₂	0,88s	16,25s	3,06s	9,5s
T ₃	0,88s	15,84s	3,06s	9,63s
T ₄	0,91s	16,17s	3,06s	9,81s
T ₅	0,94s	16,00s	3,00s	9,81s
T ₆	0,94s	16,37s	3,09s	9,90s
T ₇	0,91s	16,16s	3,09s	9,94s
T ₈	0,94s	16,01s	3,06s	9,90s
T ₉	0,97s	15,97s	3,07s	9,90s
T ₁₀	0,91s	16,05s	3,03s	9,89s
T médio	0,92s	16,07s	3,07s	9,83s

4.3.1- Cálculo da constante viscosimétrica do viscosímetro

Utilizando o tempo médio da água a 25°C e o valor da viscosidade da água a essa temperatura tirada da literatura.

$$v = c^* \cdot t$$

$$c^* = v / t$$

$$c^* = 0,8917 / 0,92$$

$$c^* = 0,9692$$

4.3.2- Cálculo da viscosidade do óleo rerrefinado a 40 °C

Utilizando o tempo médio de escoamento do óleo a essa temperatura.

$$v = c^* \cdot t$$

$$v = 0,9692 \times 16,07$$

$$v = 15,57 \text{ cSt}$$

4.3.3- Cálculo da viscosidade do óleo rerrefinado a 100 °C

Utilizando o tempo médio de escoamento do óleo a essa temperatura.

$$v = c^* \cdot t$$

$$v = 0,9692 \times 3,07$$

$$v = 2,98 \text{ cSt}$$

4.3.4- Cálculo da viscosidade do óleo novo 10W-40 aditivado a 100 °C

Utilizando o tempo médio de escoamento do óleo a essa temperatura.

$$v = c^* \cdot t$$

$$v = 0,9692 \times 9,83$$

$$v = 9,53 \text{ cSt}$$

4.4- Índice de acidez total, mg KOH / g óleo

No teste branco, o volume de KOH necessário para titular a mistura orgânica (éter etílico + álcool anidro) para que atingisse um pH = 8,5 foi de 0,3mL. É recomendado pela literatura atingir esse pH de 8,5.

O volume de KOH necessário para que a mistura atingisse novamente um pH = 8,5, mas agora com a amostra de óleo junto com a mistura orgânica foi de 0,42mL. Como o volume de KOH adicionado foi maior que o do teste branco, obviamente o volume de óleo interferiu na titulação, demonstrando um caráter ácido.

Conhecendo a normalidade do hidróxido de potássio (KOH), o volume gasto na titulação da amostra de óleo, foi calculado o número de mols, e posteriormente a massa de KOH em miligramas.

4.4.1- Cálculo do índice de acidez do óleo, em mg KOH / g óleo

Na titulação do óleo, foram adicionados 2mL do mesmo, mas o índice de acidez se dá em mg KOH / g óleo, então foi necessário transformar o volume de óleo em massa de óleo;

$$d = m / V$$

$$m = d \times V$$

$$m_{\text{óleo}} = 0,8625 \times 2,0$$

$$m_{\text{óleo}} = 1,7250\text{g}$$

Portanto o índice de acidez do óleo foi de:

$$\frac{0,6676 \text{ mg KOH}}{1,7250 \text{ g Óleo}} = 0,39 \text{ mg KOH / g óleo.}$$

$$1,7250 \text{ g Óleo}$$

4.5- Cinzas sulfatadas

Este ensaio oferece informações da quantidade de impurezas presentes no óleo, que reagiram com ácido sulfúrico. Os valores obtidos podem ser observados na **Tabela 2**.

Tabela 2. Porcentagem em peso de Cinzas Sulfatadas.

Massa do cadinho vazio e calcinado m_1	38,4170g
Massa do cadinho + cinzas sulfatadas m_2	38,4263g
Massa das cinzas sulfatadas $m_2 - m_1$	0,0093g
Massa de óleo em 10mL do mesmo	8,6250g
% em peso das cinzas sulfatadas em relação a massa de 8,6250g de óleo	0,11 %

4.6- Resíduo de carbono

Os valores estão descritos na **Tabela 3**.

Tabela 3. Dados da massa de resíduos de carbono para as duas análises efetuadas.

Massa Cubeta	Cubeta + Resíduos	Resíduos de C.	
2,9693g	2,9699g	$m_1 = 0,0006g$	1ª análise
2,9557g	2,9569g	$m_2 = 0,0012g$	2ª análise
Média (m_3)	$m_1 + m_2 \div 2$	$m_3 = 0,0009g$	

4.6.1- Cálculo da porcentagem em peso dos resíduos de carbono

1mL de óleo que foi colocado na cubeta = 0,8625g de óleo;

Massa dos resíduos = 0,0009g

Portanto: $\frac{0,0009}{0,8625} \times 100 = 0,10 \%$

0,8625

4.7- Corrosividade ao cobre a 50 °C

Após o tempo de 3 horas, a placa de cobre que foi utilizada no teste obteve uma coloração satisfatória, como mostra a **Figura 17**.



Figura 17. Gabarito da ASTM de corrosividade ao cobre. Abaixo a placa de cobre que ficou imersa durante o teste.

4.8- Caracterizações físico-químicas do óleo rerrefinado

Todos os valores determinados nos ensaios físico-químicos para a amostra de óleo rerrefinado podem ser observados na **Tabela 4**.

Tabela 4. Dados das características físico-químicas do óleo rerrefinado.

CARACTERÍSTICAS	ÓLEO BÁSICO RERREFINADO
Aparência	Límpida
Viscosidade Cinemática, cSt a 40°C	15,57
Viscosidade Cinemática, cSt a 100°C	2,98
Ponto de Fulgor em °C	215
Ponto de Fluidez em °C	-2
Índice de Acidez Total, mg KOH / g Óleo.	0,39
Cinzas, % em massa.	0,11
Resíduo de Carbono, % em massa.	0,1
Corrosividade ao Cobre, 3h a 50°C	1b
Densidade, em g/mL	0,8625

O óleo foi caracterizado após a realização dos testes físico-químicos. Observando-se os valores da viscosidade a 40°C e de resíduo de carbono, apresentados na **Tabela 4**, ficaram próximos aos valores do óleo spindle, como mostra a literatura, apresentado na **Tabela 5**.

Tabela 5. Especificações do óleo lubrificante básico rerrefinado segundo a NBR e ASTM.

CARACTERÍSTICAS	SPINDLE RR	NEUTRO LEVE RR	NEUTRO MÉDIO RR	NEUTRO PESADO RR	Método
Aparência	Límpida	Límpida	Límpida	Límpida	Visual
Cor ASTM, máx.	2,0	3,0	4,0	4,5	ASTM D1500
Viscosidade Cinemática, cSt a 40°C	8 a 18	26 a 32	50 a 70	-	NBR 10441 ASTM D445
Viscosidade Cinemática, cSt a 100° C	-	-	-	9,6 a 12,9	NBR 10441 ASTM D445
Índice de Viscosidade, min.	-	95	95	95	NBR 14358 ASTM D2270
Ponto de Fulgor, °C, mín.	155	200	215	226	NBR 11341 ASTM D92
Ponto de Fluidez, °C, máx.	-3	-3	-3	-3	NBR 11349 ASTM D97
Índice de Acidez Total, mg KOH/g, máx.	0,05	0,05	0,05	0,05	NBR 14248 ASTM D974
Cinzas, % peso, máx.		0,02	0,02	0,02	NBR 9842 ASTM D482
Resíduo de Carbono Ramsbottom, % peso, máx.	0,2	0,3	0,3	0,3	NBR 4318 ASTM D189
Corrosividade ao cobre, 3h a 100° C, máx.	1	1	1	1	NBR 14359 ASTM D130

<http://www.anp.gov.br/doc/petroleo/P13099.doc>.

Portanto alguma etapa ainda seria necessária para aumentar a viscosidade. O cálculo do ponto de fulgor ficou dentro do valor do óleo neutro médio, conforme apresentados nas **Tabelas 4 e 5**. O ponto de fluidez, aparência e o teste de corrosividade ao cobre, estão em conformidade com as normas apresentadas na **Tabela 5**. Com relação aos valores obtidos nos testes de cinzas sulfatadas e o índice de acidez, estes ficaram acima do esperado pela literatura. Neste caso pode se inferir que as etapas de acidificação e neutralização do óleo devem ser reavaliadas. Portanto a quantidade de ácido adicionada foi maior que a necessária ou a etapa de neutralização do óleo não foi eficiente.

Observando-se as **Tabelas 4 e 5**, pode-se ver que algumas características físico-químicas do óleo obtido estão relacionadas aos valores do óleo spindle, e outras com o óleo neutro médio. Desta forma pode-se inferir que o óleo obtido ainda era uma mistura, e não apenas um tipo de óleo. A temperatura necessária para que a destilação fosse eficiente era de 380°C e com equipamentos próprios para esta atividade, mas o sistema utilizado atingiu a temperatura máxima de 260°C.

Nesta pesquisa foi obtido o óleo básico rerrefinado com aparência límpida e clara, livre da parte asfáltica e dos compostos organos voláteis. De acordo com os ensaios físico-químicos, a maioria das propriedades determinadas está em conformidade com os valores sugeridos pela NBR.

4.9- Resíduos gerados

Todos os resíduos gerados durante todo o processo foram armazenados e posteriormente descartados em um posto de coleta de óleo lubrificante usado. Os descartes estão apresentados nas **Figuras 18 e 19**.



Figura 18. Resíduos gerados no processo. **Figura 19.** Resíduos gerados no teste piloto.

5.0- CONCLUSÕES

Com a realização desse trabalho, foi possível obter o óleo mineral básico rerrefinado, que está em conformidade com NBR e ASTM na maioria das propriedades físico-químicas determinadas. Portanto o processo de rerrefino do óleo lubrificante usado é uma excelente finalidade para este, evitando seu descarte no meio ambiente e a queima indiscriminada, onde acarretaria inúmeros prejuízos a natureza. Dentro deste contexto o ciclo de vida do óleo lubrificante pode ser aumentado, contribuindo para a diminuição da poluição ambiental.

6.0- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO

www.anp.gov.br/petro/legislacao_qualidade.asp. Acesso em 18/09/09 às 00:46 h.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO - www.anp.gov.br/doc/petroleo/P13099.doc.

Acesso em: 23/09/09 às 01:15 h.

CARRETEIRO, R. P. e Moura C. R. S. (1998) Lubrificantes e Lubrificação, Makron Books, São Paulo - SP, Brasil.

CASTROL - <http://www.castrol.com>. Acesso em 22/10/09 às 14:10 h.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB:
http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/RISCO_HELP.htm. Acesso em 23/09/09 às 01:01 h.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB
http://www.cetesb.sp.gov.br/Servicos/licenciamento/postos/legislacao/Portaria_ANP_80_99.pdf. Acesso em 23/09/09 às 01:08 h.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - <http://www.mma.gov.br/conama>. Acesso em 20/09/09 às 13:00.

PETROBRÁS - <http://www.br.com.br>. Acesso em 25/09/09 às 14:20 h.

Relatório de Impacto Ambiental – RIMA: Constróleo Lubrificantes LTDA (2008).

7.0- GLOSSÁRIO

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ACEA – Association of Constructors of European Automobiles

ANP – Agência Nacional do Petróleo

API – American Petroleum Institute

ASTM - American Society for Testing and Materials

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

FEPASA – Ferrovia Paulista SA.

ILSAC – International Lubricant Standardisation & Approval Committee

NBR – Normas Brasileiras Registradas

ONU – Organização das Nações Unidas

PRONAR – Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar

RIMA – Relatório de Impacto Ambiental

SAE – Sociedade dos Engenheiros Automotivos dos Estados Unidos