



fema

**Fundação Educacional do Município de Assis
Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis
Campus "José Santilli Sobrinho"**

GABRIEL BATISTA DE MATTOS

**QUANTIFICAÇÃO DE METAIS EM ÓLEO LUBRIFICANTE USADO DE
POSTOS DE COLETA DA CIDADE DE ASSIS/SP**

**Assis/SP
2016**



**Fundação Educacional do Município de Assis
Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis
Campus "José Santilli Sobrinho"**

GABRIEL BATISTA DE MATTOS

**QUANTIFICAÇÃO DE METAIS EM ÓLEO LUBRIFICANTE USADO DE
POSTOS DE COLETA DA CIDADE DE ASSIS/SP**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Química Industrial do Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – IMESA e a Fundação Educacional do Município de Assis – FEMA, como requisito parcial à obtenção do Certificado de Conclusão.

Orientando: Gabriel Batista de Mattos

Orientadora: Dra. Patrícia Cavani Martins de Mello

**Assis/SP
2016**

FICHA CATALOGRÁFICA

MATTOS, Gabriel Batista

Quantificação de metais em óleo lubrificante usado de postos de coleta da cidade de Assis/SP / Gabriel Batista de Mattos. Fundação Educacional Do Município De Assis - FEMA – Assis, 2016.

37p

Trabalho de conclusão de curso-Fundação Educacional do Município de Assis– FEMA

Orientadora: Dra. Patrícia Cavani Martins de Mello

1.Contaminantes. 2.Óleos. 3. Lubrificantes.

CDD:660
Biblioteca da FEMA

QUANTIFICAÇÃO DE METAIS EM ÓLEO LUBRIFICANTE USADO DE POSTOS DE COLETA DA CIDADE DE ASSIS/SP

GABRIEL BATISTA DE MATTOS

Trabalho de conclusão de curso de Curso apresentado ao Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis, como requisito do Curso de Graduação, avaliado pela seguinte comissão examinadora:

Orientadora: Dra. Patrícia Cavani Martins de Mello

Examinadora: Dra. Silvia Maria Batista de Souza

AGRADECIMENTOS

A professora Patrícia Cavani Martins de Mello, pela orientação e pelo constante estímulo transmitido durante o trabalho.

A AGROLAB por facilitar e ajudar nas análises dos metais.

A CR Lubrificantes por facilitar e auxiliar com as coletas.

Aos meus familiares pelo apoio e suporte durante todo curso de Química industrial.

RESUMO

Com o aumento da frota de automóveis, o consumo de óleos lubrificantes aumenta a cada dia, assim como o volume de óleos usados que são descartados. No final de um ciclo de utilização de um óleo lubrificante pode-se constatar uma concentração elevada de metais, os quais causam contaminação se não forem descartados de maneira efetiva e controlada. O presente trabalho tem como finalidade coletar óleo usado proveniente de postos de troca da cidade de Assis e analisar a concentração dos metais ferro, cobre e zinco, através de espectrofotômetro de absorção atômica. Foram feitas 15 coletadas de 100ml e separadas em grupos de 3 unidades (300ml). Para análise via espectrometria de absorção atômica foi necessário tratamento por mufla, onde as amostras foram carbonizadas de 300°C até 600°C durante 6hrs. Os valores de metais encontrados foram próximos da literatura analisada ficando com concentrações medias de: Fe 101 mg/kg, Cu 9,18 mg/Kg e Zn: 1003 mg/kg.

Palavras-chave: Contaminantes, Óleo, Lubrificante.

ABSTRACT

With the increase in the fleet of cars, the consumption of lubricant oil increases daily, as well as the volume of waste oils which are discarded. At the end of a cycle of use of a lubricant, can observe a high concentration of metals, which cause contamination if they are not disposed of effective and controlled manner. This study aims to collect used oil from exchange stations of the city of Assis and analyze the concentration of metals such as iron, copper and zinc. Fifteen samples were made of 100ml each, separated into five groups of three units (300ml). For analysis by way of atomic absorption spectrometry, was necessary treatment if furnace, where the samples were charred 300 ° C to 600 ° C for 6hrs. The metal values were close to getting literature analyzed with average concentrations of Fe 101 mg / kg Cu 9.18 mg / kg and Zn: 1003 mg / kg

Keywords: Contaminants, oil, lubricant.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - processo de refino de petróleo (CERQUEIRA, 2004).....	14
Figura 2 - Volume de óleo vendido no Brasil (milhões de litros) (in: ANP,2015).....	18
Figura 3 - Volume de Óleo Lubrificante Usado Coletado no Brasil em 2015 (ANP,2015) .	18
Figura 4 - Modelo de Sistema de LIBS (in: ALVES, 2016).....	24
Figura 5 - Curva de Calibração de Cobre.	29
Figura 6 - Curva de Calibração de Zinco	29
Figura 7 - Curva de Calibração de Ferro.	30
Figura 8 - Teor de Fe nas amostras de óleo lubrificante usado.....	31
Figura 9 - Teor de Cu nas amostras de óleo lubrificante usado.	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais aditivos adicionados a óleo lubrificante	16
Tabela 2 - Rendimento médio de frações de óleo lubrificante usado	21
Tabela 3 - Principais contaminantes de óleos lubrificantes	22
Tabela 4 - Equações das retas e os desvios padrões	30
Tabela 5 - Cinzas totais	31

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	12
2.	ÓLEOS LUBRIFICANTES	13
2.1	DEFINIÇÃO, HISTÓRICO E CLASSIFICAÇÃO	13
2.2	DEMANDA MUNDIAL	13
2.3	FABRICAÇÃO	14
2.4	COMPOSIÇÃO	15
2.4.1	Óleo base.....	15
2.4.2	Aditivos	16
3.	PROCESSO DE RERREFINO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES ..	17
3.1	COLETA DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO	17
3.2	TAPAS DO PROCESSO DE RERREFINO	19
3.2.1	Desidratação	19
3.2.2	Destilação flash	19
3.2.3	Desasfaltamento.....	19
3.2.4	Tratamento químico	19
3.2.5	Clarificação e filtração	20
4.	RECUPERAÇÃO E REUTILIZAÇÃO DE ÓLEOS USADOS	21
4.1	CONTAMINANTES E SUAS ORIGENS.....	21
5.	ANÁLISE DE METAIS	23
5.1	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA (ICP - OES).....	23
5.2	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS)	23
5.3	ESPECTROMETRIA DE MASSA ACOPLADA AO PLASMA INDUTIVO (ICP-MS)	24
5.4	FLUORESCÊNCIA DE RAIO X (XRF)	24
5.5	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS).....	24
6.	HIDROCARBONETOS: APLICAÇÃO NO ENSINO MÉDIO	25
6.1	DESENVOLVIMENTO.....	25
6.2	PRÁTICA.....	26
6.2.1	Materiais utilizados	26
6.2.2	Procedimento Analítico	26
7.	METODOLOGIA	27
7.1	MATERIAIS E MÉTODOS	27

7.1.1	Materiais E Reagentes	27
7.1.2	Equipamentos	27
7.2	COLETA	28
7.3	TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO	28
7.4	ANÁLISE ESPECTROMÉTRICA DOS METAIS PRESENTES NO ÓLEO LUBRIFICANTE USADO	28
8.	RESULTADO	29
8.1	ANÁLISE ESPECTROMÉTRICA	29
8.2	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS E QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS NAS AMOSTRAS	31
9.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	34
	REFERÊNCIAS	35

1. INTRODUÇÃO

Desde os primórdios, a Era da Máquina, depende da lubrificação para manter girando as engrenagens, motores e eixos do progresso. Ao longo dos anos, na agricultura, indústria, construção, transporte nas estradas ou fora delas, os lubrificantes desempenham um papel imprescindível na execução do trabalho mecânico. Hoje, veículos e maquinaria mais sofisticada exigem o máximo dos lubrificantes, para sua manutenção e funcionamento correto, estes diminuem o desgaste gerado pelo atrito em seus componentes críticos, além de auxiliar na refrigeração e na limpeza dos componentes (MIYAMURA, LIMA, 2011).

É observado um desgaste destes e a deposição de partículas metálicas no fundo dos motores dos veículos de passeio, caminhões, maquinários, contaminando assim o óleo lubrificante. Estima-se que, anualmente, seja gerado 22 milhões de toneladas de óleo lubrificante usado, e somente 1 milhão de toneladas é rerrefinada no mundo todo. O Brasil é responsável pelo rerrefino de 40% deste montante. O restante é queimado ou descartado (PÉCORA, 2004).

A queima de óleos lubrificantes gera a emissão de milhões de toneladas de carbono para a atmosfera e o seu descarte descontrolado pode causar um número incalculável de impactos ao meio ambiente. Torna-se, de certo modo, obrigatório sua reciclagem, e para isso, deve-se ter o controle de contaminantes, como metais no óleo usado, para que o produto de rerrefino não apresente variação em sua fluidez e viscosidade, evitando desgaste precoce de componentes de motores e maquinários (GEMELLI, 2001).

Este trabalho tem como objetivo estimar o teor de metais (Fe, Zn e Cu) em óleos lubrificantes usados, coletados em postos de troca da cidade de Assis/SP. A partir dos resultados obtidos nesse trabalho, pondera-se desenvolver um plano de tratamento e reutilização do óleo usado, levando em consideração as imposições de fornecedores e empresas fabricantes de equipamentos.

2. ÓLEOS LUBRIFICANTES

2.1 DEFINIÇÃO, HISTÓRICO E CLASSIFICAÇÃO

Os óleos lubrificantes podem ser classificados em óleos minerais, óleos graxos, óleos compostos e óleos sintéticos. Os óleos lubrificantes minerais são obtidos do petróleo e apresentam características assim como o óleo cru que lhe deu origem e ao processo de refino que lhe foi empregado (GUIMARÃES, 2006).

Os óleos graxos foram os primeiros a serem empregados como lubrificantes, porém já foram substituídos quase que em sua totalidade por óleos minerais devido ao preço mais baixo, por não sofrerem hidrólise e por não gerar resíduos ácidos, que promovem corrosão. Os óleos compostos são misturas entre óleos graxos (1,0 - 30,0%) e minerais com a finalidade de aumentar a oleosidade destes. Já os óleos lubrificantes sintéticos são resultados de síntese química e só foram desenvolvidos para suprir a necessidade dos mais variados setores industriais (SILVEIRA et al, 2010).

Devido ao uso, o lubrificante perde suas características, e deve ser substituído, um resíduo potencialmente perigoso ao ambiente, mesmo tóxico ainda contem 85% de óleo base, em perfeitas condições, por isso deve ser destinado ao rerrefino (SILVEIRA et al, 2010).

2.2 DEMANDA MUNDIAL

Estima-se que em todo mundo usa-se 45 bilhões de litros de óleo lubrificante, desse total 20 bilhões de litros poderiam ser rerrefinados todos os anos, mas mais da metade desse volume tem descarte inapropriado, como queima indiscriminada, lagos rios e solos (TRISTÃO, JUNIOR, TRISTÃO, 2005).

Somente nos Estados Unidos são gerados 5 bilhões de litros de óleo usado, dos quais apenas 60% são coletados, dos quais apenas 8% são rerrefinados, e o restante são queimados (TRISTÃO, JUNIOR, TRISTÃO, 2005).

2.3 FABRICAÇÃO

O primeiro passo no processamento do petróleo (na refinaria) é sua separação por destilação em frações de diversas faixas de ponto de ebulição, ou seja, sob o efeito da temperatura, as frações mais leves vão se evaporando.

A separação por destilação se baseia na diferença de volatilidade dos componentes e é promovida através de sucessivas vaporizações e condensações.

A destilação do óleo cru em uma refinaria que produz óleo lubrificante é normalmente feita em dois estágios. O primeiro estágio ocorre em uma torre de fracionamento que opera à pressão atmosférica. Nesta torre são separados os combustíveis destilados e o gasóleo. No segundo estágio o resíduo é enviado ao aquecedor de uma segunda torre que opera a uma pressão reduzida (torre de vácuo), assim como podemos ver na Figura 1. (GÂNDARA, 2000).

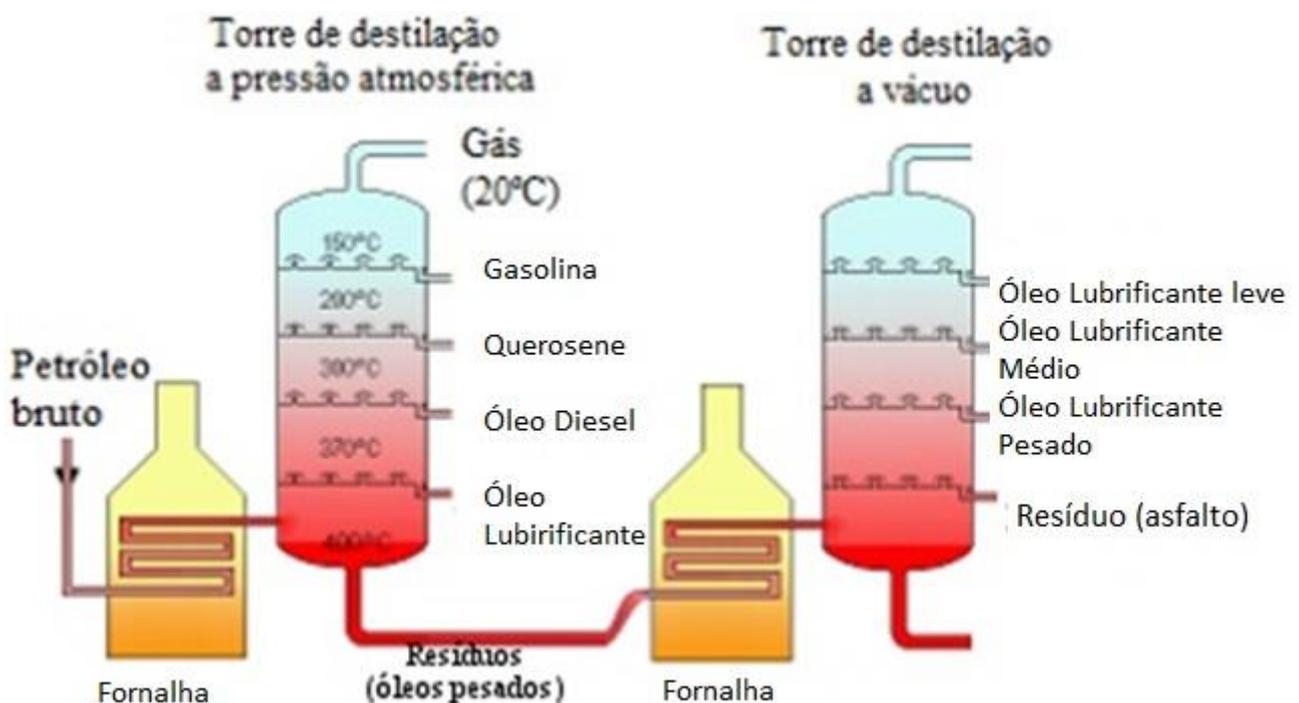


Figura 1 - processo de refino de petróleo (CERQUEIRA, 2004).

2.4 COMPOSIÇÃO

2.4.1 Óleo base

São hidrocarbonetos de 20 a 25 átomos de carbono, que podem ter origem mineral ou sintética. Óleos minerais são obtidos através do refino direto de petróleo, dependem diretamente da composição do óleo cru, que possuem hidrocarbonetos com caráter parafínicos, naftênicos ou aromáticos (Tabela 1). Já os sintéticos, utilizados em menor quantidade são produzidos a partir de produtos petroquímicos. (GUIMARÃES, 2006).

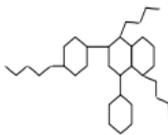
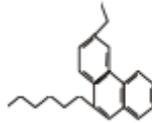
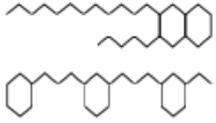
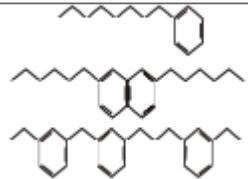
Hidrocarbonetos	Estrutura	Propriedades
Parafina de cadeia reta		Pouca variação de viscosidade em função da temperatura Alto ponto de fluidez Boa resistência a oxidação
Parafina de cadeia ramificada		Pouca variação de viscosidade em função da temperatura Pode ter baixo ponto de fluidez Boa resistência a oxidação
Anéis naftênicos com pequenas cadeias laterais		A viscosidade varia muito com a temperatura. Boa resistência à oxidação. Baixo ponto de fluidez. Torna-se pseudo-plástico em baixa temperatura.
Anéis aromáticos com pequenas cadeias laterais		A viscosidade varia muito com a temperatura. Facilmente oxidável. O ponto de fluidez varia de acordo com a estrutura.
Anéis naftênicos com grandes cadeias laterais		A viscosidade varia pouco com a temperatura. Boa resistência à oxidação. Pode ter baixo ponto de fluidez.
Anéis aromáticos com grandes cadeias laterais		A viscosidade varia pouco com a temperatura. Pode ter boa resistência à oxidação quando os anéis aromáticos não são numerosos. Pode ter baixo ponto de fluidez.

Tabela 1 - Relação entre propriedades e estruturas dos hidrocarbonetos encontrados nos óleos básicos (SCHILLING, A., 1968 apud GUIMARAES,2006).

2.4.2 Aditivos

Com o avanço tecnológico e o melhoramento do maquinário que opera em condições extremas, houve a necessidade de óleos lubrificantes melhores, deixando os óleos puros obsoletos. Assim foram desenvolvidos aditivos para melhorar as características do lubrificante puro (SILVEIRA et al, 2010).

Os aditivos são compostos adicionados no óleo base, para melhorar suas características, como cor, ponto fluidez, propriedades anticorrosivas e antioxidativas (MIYAMURA, LIMA, 2011). Os principais aditivos adicionados aos lubrificantes são mostrados na Tabela 2.

Detergentes/dispersantes	Mantem os componentes da máquina limpos, neutralizando compostos ácidos como SOx e NOx. Reduzem a formação de vernizes e borras evitando precipitação de compostos oxidados do óleo.
Antidesgaste	Utilizados para diminuir atrito entre superfícies metálicas, os mais utilizados são o: diotiofosfato de zinco, tricresil fosfato, compostos clorados e sulfurados
Extrema pressão	São compostos que reagem com superfícies metálicas sobe ação de extrema pressão e temperatura, evitando o rompimento da película lubrificante
Melhoradores de viscosidade	Diminuem a variação de viscosidade em função da temperatura, evitando o rompimento da película lubrificante a altas temperaturas
Antioxidantes	Tem a função deixar o lubrificante resistente a ataques do oxigênio, retardando o envelhecimento, como consequência evita o aumento indesejado da viscosidade.

Tabela 2 - Principais aditivos adicionados a óleo lubrificante (TEXACO,2005) (GUIMARAES,2006) (MIYAMURA, LIMA, 2011).

3. PROCESSO DE RERREFINO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES

Ao final de um ciclo de utilização, os óleos lubrificantes começam a apresentar, em sua composição, uma certa quantidade de contaminantes, água, metais, fuligem, produtos de oxidação, etc. – advindos do desgaste natural dos componentes básicos dos motores e dos lubrificantes – diminuindo a efetividade de lubrificar as superfícies metálicas, aumentando o atrito (MIYAMURA, LIMA, 2011).

Já que grande parte de seu volume ainda é aproveitável, pode-se aplicar um processo de separação, o qual é chamado de rerrefino. Esse processo consiste basicamente na remoção das impurezas do óleo, isentando-o de macropartículas metálicas, compostos oxidados, para posterior acerto de viscosidade (VARELLA, 2005).

A Resolução nº 362/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, torna obrigatório o processo de rerrefino, atividade socioeconômica sustentável que gera empregos e auxilia no controle de descarte destas substâncias, impedindo a contaminação e a poluição do ar, do solo e da água (MONTEIRO, 2005).

Sabe-se que a deposição de óleos e graxas em corpos hídricos ou até mesmo no solo pode impactar uma série de ciclos biogeoquímicos, como o ciclo da água, do carbono, entre outros, devido à alta complexidade de suas moléculas. Além disso, os metais pesados que compõem os óleos usados podem impedir o desenvolvimento de bactérias que fazem parte do processo de depuração da matéria orgânica (MANUAL,2008).

3.1 COLETA DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO

De setembro de 2014 a agosto de 2015 foram vendidos cerca de 1,5 bilhão de litros em todo território brasileiro, do total, 346 milhões de litros não podem ser coletados, uma vez que são lubrificantes destinados a usos que não possibilitam rerrefino, como óleo dois tempos e óleos utilizados em transformadores elétricos, restando a quantia de 1,2 bilhão de litros a ser coletada, assim como demonstrado na Figura 2 (ANP,2015).

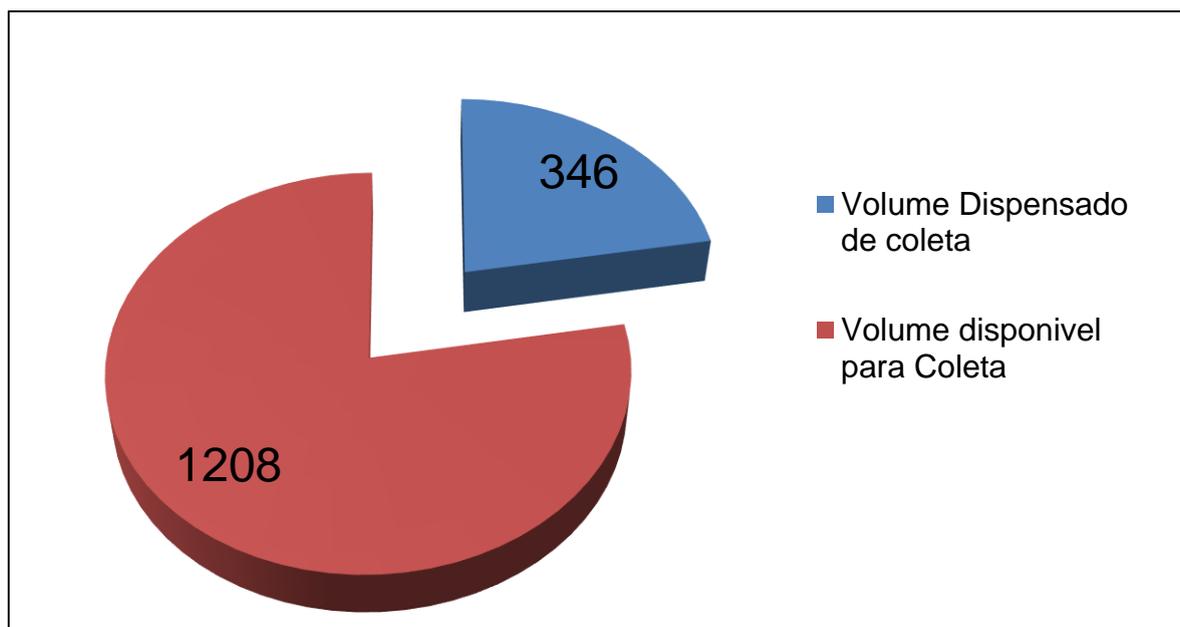


Figura 2 - Volume de óleo vendido no Brasil (milhões de litros) (in: ANP,2015)

A Agência Nacional de Petróleo (ANP), controla a venda, distribuição e coleta de óleo lubrificantes no Brasil, trazendo as metas de coleta de óleo usado distribuído por regiões, sendo estas: 35, 31, 32, 42 e 37 por cento, sendo centro-oeste, norte, nordeste, sudeste e sul respectivamente (Figura 3). Todas as regiões atingiram a meta para ano de 2015 (ANP,2015).

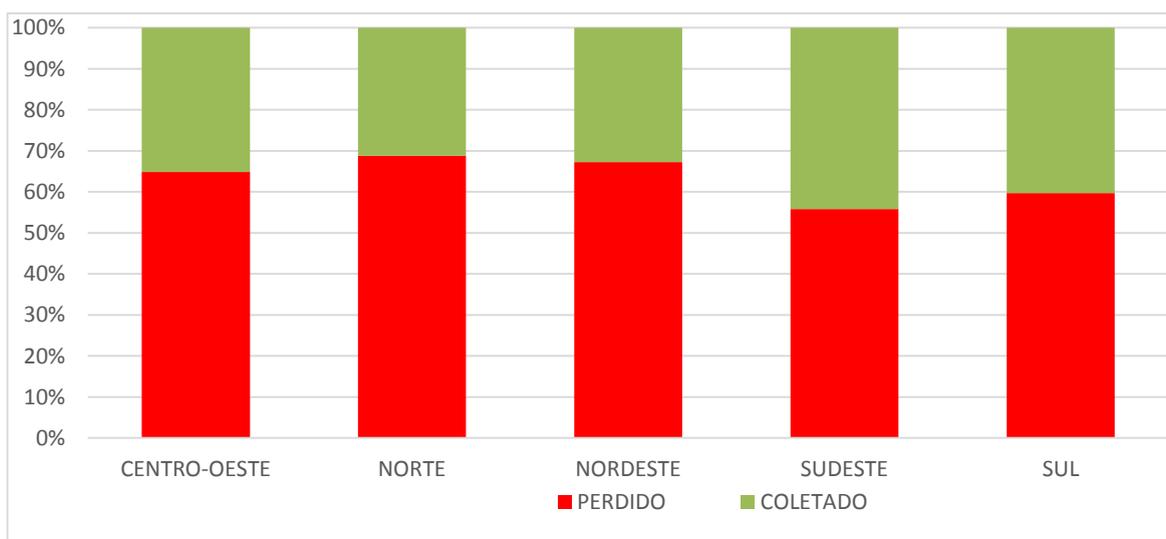


Figura 3 - Volume de Óleo Lubrificante Usado Coletado no Brasil em 2015 (ANP,2015)

3.2 TAPAS DO PROCESSO DE RERREFINO

3.2.1 Desidratação

Na primeira etapa do processo de rerrefino, o óleo usado é filtrado para a retirada de partículas grosseiras, depois pré-aquecido a 80°C. Após pré-aquecimento todo óleo é levado ao separador de fases a 180°C, onde são separadas a água e solventes. A água é levada para tratamento e os solventes são queimados nos aquecedores (GUIMARAES,2006).

3.2.2 Destilação flash

O óleo livre de água é levado a outro separador de fases, a 280°C e pressão de 28mBar (vácuo), onde são separados 3 produtos: óleo spindle, óleo neutro leve e óleo diesel. Óleo spindle já está pronto para comércio assim como o óleo neutro leve que será usado para formar outros lubrificantes e o óleo diesel é queimado no processo (MONTEIRO,2009).

3.2.3 Desasfaltamento

A 380°C o óleo contaminado é bombeado até um evaporador de película a vácuo (1mBar), onde será separada a fração pesada (asfáltica), destinada a fabricações de mantas e asfalto (CERQUEIRA, 2004).

3.2.4 Tratamento químico

No tratamento químico é adicionado ácido sulfúrico ao óleo usado, o ácido promove a aglomeração e decantação de compostos oxidados, formando a borra ácida. A borra é lavada e neutralizada e poderá ser usada na formulação de asfalto ou como combustível de alto poder calorífico. A água ácida é neutralizada com cal e lama, que serão usados na

fabricação de gesso e tijolos e ácido sulfúrico pode ser recuperado na forma de sulfato de magnésio (MONTEIRO,2009).

3.2.5 Clarificação e filtração

A clarificação consiste na adição de argila e cal ao óleo para promover absorção das partículas menores e clarear o produto final, depois usa-se um filtro prensa para retirar a argila, que e destinada a fabricas de cerâmica e de cimento (MIYAMURA, LIMA, 2011).

4. RECUPERAÇÃO E REUTILIZAÇÃO DE ÓLEOS USADOS

Lubrificantes usados são os únicos derivados de petróleo que podem ser reciclados, isso porque o óleo não é totalmente consumido restando até 80% do óleo base que o originou, mas esse óleo precisa passar por vários tratamentos para retirada das impurezas e poder ser utilizado novamente (ALVES, 2016).

Na tabela 3 seguem as frações que podem ser retiradas do óleo usado.

FRAÇÃO	RENDIMENTO (%)
Contaminantes leves	1 a 6
Contaminantes pesados, resíduos de destilação	10 a 15
Óleos básicos	60 a 80
Água	0 a 10
Aditivos	Até 15
Produtos de oxidação do óleo	5 a 8
Partículas	1 a 3

Tabela 3 - Rendimento médio de frações de óleo lubrificante usado (CUTTLER, 1975)

4.1 CONTAMINANTES E SUAS ORIGENS

Óleo lubrificante usado ou contaminado - OLUC, é todo óleo lubrificante que tenha se tornado inadequado, devido ao uso ou contaminação, que tenha perdido suas características iniciais, quando isto ocorre o mesmo deverá ser substituído.

Os principais contaminantes encontrados em OLUC são apresentados na Tabela 4 (MIYAMURA, LIMA, 2011).

Contaminante	Origem
Água	Umidade presente no ar, Infiltração, combustão e combustíveis.
Produtos voláteis: combustíveis líquidos	Misturas ricas de combustíveis, partidas subsequentes a frio, folgas nos cilindros, vazamento e combustão incompleta.
Partículas solidas: poeira, metais e carvão.	Desgastes de componentes e carbonização devido a queima incompleta.
Compostos insolúveis: aditivos degradados	Desgaste normal do lubrificante devido ao uso.
Compostos solúveis: resinas, vernizes, gomas, polímeros, entre outros.	Produtos de oxigenação do lubrificante, devido à alta temperatura.

Tabela 4 - principais contaminantes de óleos lubrificantes (MIYAMURA, LIMA, 2011)

5. ANÁLISE DE METAIS

As análises de metais em óleo lubrificantes pode ser feita de várias maneiras, as mais comumente utilizadas são:

- AAS - Espectrometria de Absorção Atômica.
- ICP - OES - Espectrometria de Emissão Óptica
- ICP-MS - Espectrometria de Massa Acoplada ao Plasma Indutivo
- XRF - Fluorescência de Raio X
- LIBS - Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser.

Tais métodos são detalhados a seguir.

5.1 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA (ICP - OES)

Os elementos a serem determinados são ionizados com plasma indutivamente acoplado (ICP). Os átomos excitados emitem um ou vários comprimentos de onda característicos, que são utilizados para determinação qualitativa. A determinação quantitativa fica a cargo da intensidade da luz emitida nos comprimentos de onda (ALVES,2016).

5.2 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (AAS)

As amostras a serem determinadas por AAS (Espectrometria De Absorção Atômica) são atomizadas, (vaporização e quebra de ligações moleculares). Os átomos livres são expostos a luz de comprimento de onda específico para o elemento analisado. A concentração do elemento é determinada pela quantidade de absorção do comprimento de onda característico. (SKOOG et al., 1998).

Este método embora apresente pouca sensibilidade, ainda é muito empregado, devido ao baixo custo e velocidade de análise, além de resistência a solventes orgânicos (ALVES,2016)

5.3 ESPECTROMETRIA DE MASSA ACOPLADA AO PLASMA INDUTIVO (ICP-MS)

Os átomos são ionizados e excitados por um ICP (plasma indutivamente acoplado). Os íons são separados por um analisador de massa de acordo com sua relação massa-carga por campos eletromagnéticos (ALVES,2014).

5.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIO X (XRF)

O Aparelho bombardeia a amostra com raios X. Cada átomo reage aos raios X emitindo assinaturas secundárias de raios X com características únicas proporcional a concentração de átomos na amostra. A desvantagem desse processo é o custo das análises, uma vez que necessita de padrões muito específicos (CERQUEIRA,2004).

5.5 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS)

LIBS utiliza um laser pulsado de 1 a 10 ns, frequência de 1 a 10 Hz e energia de 10 a 200 mJ. Com ajuda de uma lente convergente o laser é focado diretamente na amostra, promovendo a formação de plasma (8000 a 20000k). A alta temperatura faz com átomos se ionizem, com o decaimento de temperatura os átomos excitados liberam radiação com comprimento de onda específico, que é captada e direcionada para um espectrofotômetro como pode ser visto na figura 4(JUNIOR, 2014).

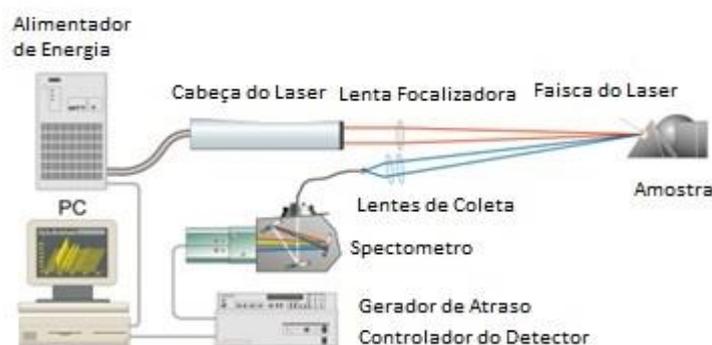


Figura 4 - Modelo de Sistema de LIBS (in: ALVES, 2016)

6. HIDROCARBONETOS: APLICAÇÃO NO ENSINO MÉDIO

O estudo da química é frequentemente visto como difícil pelos alunos e com distanciamento da realidade. Trazer materiais do cotidiano para sala de aula se torna essencial para melhor assimilação. Com o estudo de hidrocarbonetos isso não é uma exceção (ROCHA et al, 2014).

Existe uma enorme quantidade de materiais industrializados que possuem hidrocarbonetos em sua composição, logo cria-se um desejo de conhecer esses materiais. Quando o assunto for dominado começará a se introduzir novos conceitos em química orgânica (FERRARO et al., 2013).

A utilização do tema nesta aula tem como objetivo abordar vários hidrocarbonetos em diferentes estados físicos. Toda aula foi elaborada com elementos do cotidiano, como desodorante em spray, gasolina, parafina e isqueiro.

6.1 DESENVOLVIMENTO

Hidrocarbonetos são moléculas composta por carbono e hidrogênio, são apolares, podem ter de 1 carbono até centenas (chamados polímeros), são de origem fóssil (gás natural, petróleo ou carvão mineral) e podem originar muitas coisas do cotidiano, como combustível, parafina e lubrificantes. Possuem ligações intermoleculares do tipo Van der Waals, que são as ligações intermoleculares mais fracas, encontradas somente em moléculas apolares (ROCHA et al, 2014).

Os hidrocarbonetos são divididos em três grupos, alcanos, alcenos e alcinos. Alcanos possuem hidrocarbonetos que possuem somente ligações simples, alcenos possuem pelo menos uma ligação dupla e alcinos pelo menos uma tripla (ROCHA et al, 2014).

Seu ponto de fusão e ebulição depende do tamanho da cadeia, forma da cadeia e tipos de ligações que possui. Alcanos de 1 a 4 carbonos são gases, de 5 a 16 são líquidos e de 17 a n carbonos são sólidos (FERRARO et al., 2013).

6.2 PRÁTICA

6.2.1 Materiais utilizados

- Desodorante em Spray (metano, etano e propano)
- Gasolina
- Parafina
- Placas de petri
- Pipetas volumétricas
- Algodão
- Fósforos

6.2.2 Procedimento Analítico

1. Coloque um pouco de algodão em uma placa de petri, borrife um pouco de desodorante e acenda o algodão;
2. Com ajuda de uma pipeta de 10 ml coloque um pouco de gasolina em outra placa de pétri e acenda;
3. Coloque um pouco de parafina em outra placa de petri e coloque fogo na substância. Perceba que com o aumento da temperatura ela se liquefaz para, somente depois entrar em combustão.

Após o experimento podem ser feitas algumas perguntas aos alunos, como:

- 1- Qual o resultado da combustão de um hidrocarboneto?
- 2- Porque a parafina derrete primeiro, para depois entrar em combustão?
- 3- Com base no texto, quantos carbonos aproximadamente devem possuir cada substância?

7. METODOLOGIA

7.1 MATERIAIS E MÉTODOS

7.1.1 Materiais E Reagentes

- Água Destilada
- Ácido Clorídrico p.a. (Synth)
- Balão Volumétrico 25 mL
- Bastão de Vidro
- Capsula de porcelana
- Funil
- Óleo lubrificante usado
- Pipeta Graduada 5 mL
- Pêra de Segurança
- Proveta 100 mL

7.1.2 Equipamentos

- Balança Analítica (Marte AY – 220)
- Balança de Bancada (Radwag)
- Capela
- Espectrômetro de absorção atômica (Angelim 55aa)
- Estufa de secagem 105°C (JIIICA)
- Mufla (EDG Equipamentos EDG 3P – 5)

7.2 COLETA

As coletas foram feitas a cada 5 dias em postos de troca de óleo, no município de Assis, nos meses de junho, julho e agosto de 2016.

Ao todo foram coletadas 15 amostras, contendo 100 mL cada. Para homogeneização, as coletas foram separadas em 5 grupos, cada um contendo 3 coletas totalizando 300 ml cada.

7.3 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO

Foi pesado 7g de cada amostra de óleo, em cápsula de porcelana de 140ml, em seguida levada à mufla com temperatura inicial de 300°C e gradualmente elevada 100°C por hora, até a temperatura de 600°C, onde ficou por mais três horas.

Após carbonização total da amostra, a cápsula foi pesada para determinação das cinzas, tratada com 5mL de ácido clorídrico P.A. e avolumada para 25mL com água destilada, para realização de análise dos metais por espectrometria atômica.

A calibração do equipamento foi feita com soluções intermediárias de cobre (1 a 6,0 µg /mL), ferro (2,5 a 15 µg/mL) zinco (0,25 a 1,5 µg/mL).

7.4 ANÁLISE ESPECTROMÉTRICA DOS METAIS PRESENTES NO ÓLEO LUBRIFICANTE USADO

Para realização das análises de Cu, Zn e Fe contidos no óleo lubrificante usado por espectrometria de absorção atômica, foi feito o tratamento como descrito no item 6.4.

Como fontes de radiação do espectrômetro de absorção atômica, foram utilizadas lâmpadas de catodo oco de cobre ($\lambda = 324,7$ nm, $i = 6$ mA, fenda = 0,5 nm), de zinco ($\lambda = 213,9$ nm, $i = 6$ mA, fenda = 0,2 nm), de ferro ($\lambda = 372$ nm, $i = 6$ mA, fenda = 0,2 nm).

Em todos os casos foi utilizada chama oxidante ar-acetileno.

8. RESULTADO

8.1 ANÁLISE ESPECTROMÉTRICA

As curvas de calibração cobre zinco e ferro são apresentadas na figura 5.

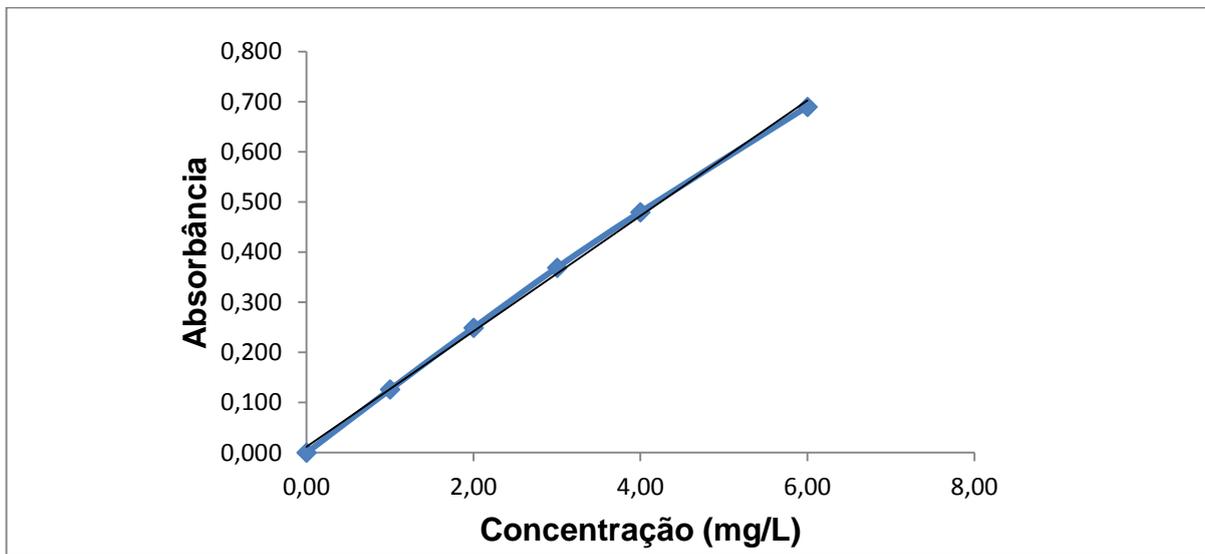


Figura 5 - Curva de Calibração de Cobre.

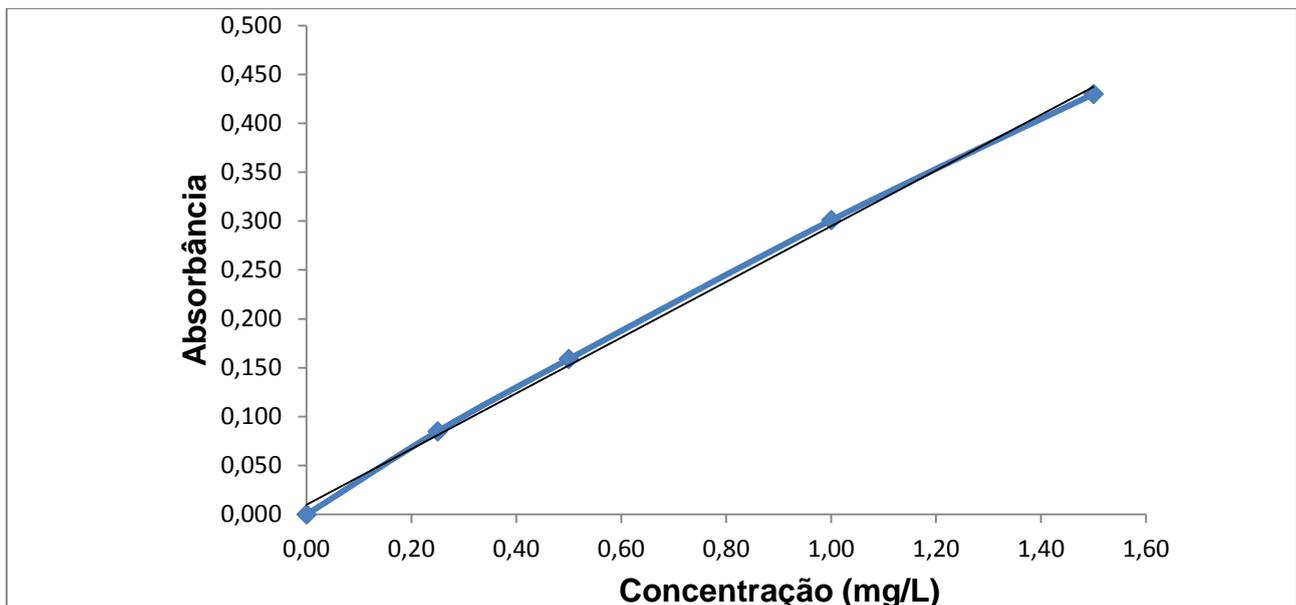


Figura 6 - Curva de Calibração de Zinco

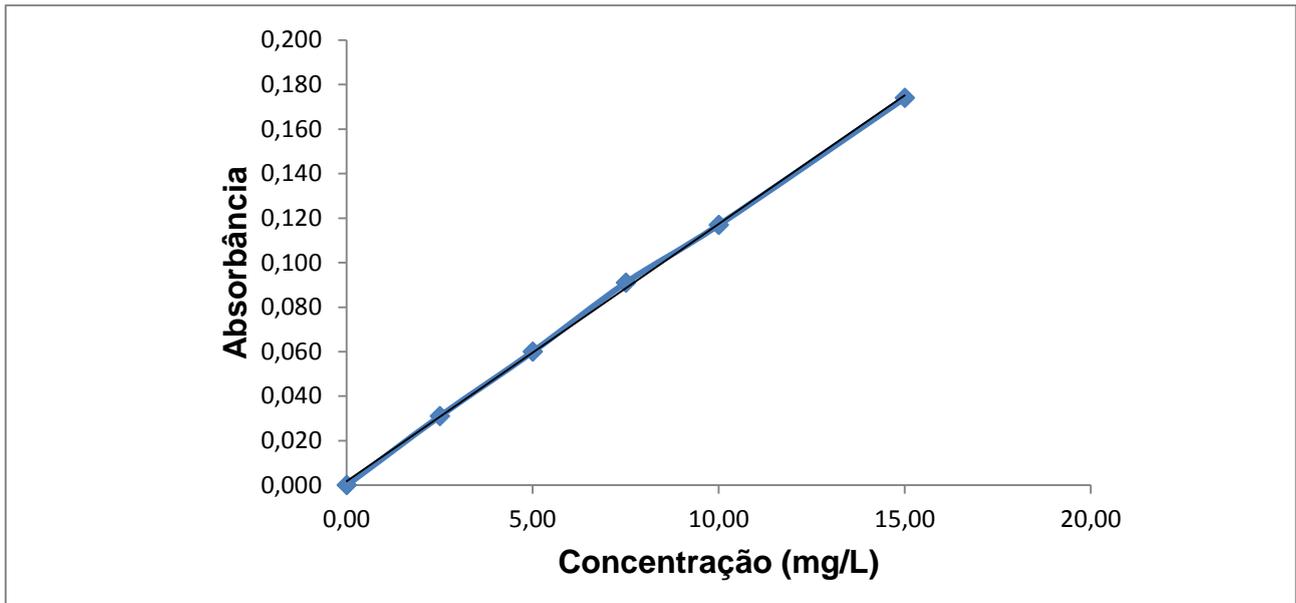


Figura 7 Curva de Calibração de Ferro.

Através da correlação entre as concentrações das soluções de metais e as respectivas absorbâncias, chegou-se às respectivas equações de reta e coeficientes de correlação (R^2) (Tabela 4).

Metal	Equação da reta	R^2
Cu	$y = 0,1152x + 0,0119$	$R^2 = 0,9982$
Zn	$y = 0,2848x + 0,0099$	$R^2 = 0,9979$
Fe	$y = 0,0116x + 0,0017$	$R^2 = 0,9994$

Tabela 4 - Equações das retas e os desvios padrões

Verificou-se um bom coeficiente de correlação (R^2) entre as soluções e a resposta do aparelho.

8.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS E QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS NAS AMOSTRAS

Primeira etapa foi feita a pesagem das amostras, carbonização e pesagem das cinzas (Tabela 5).

Amostra	Cinzas
1	0,06985g
2	0,03725g
3	0,07735g
4	0,09865g
5	0,08710g

Tabela 5 - Cinzas totais

Após a pesagem das cinzas, foram adicionadas 5 ml de ácido clorídrico para dissolução das partículas sólidas, avolumadas para 25ml com água deionizada analisadas por espectrometria de absorção atômica, para presença de Fe, Cu e Zn.

Os resultados obtidos, expressos em mg/kg, podem ser visualizados nas figuras 6, 7 e 8.

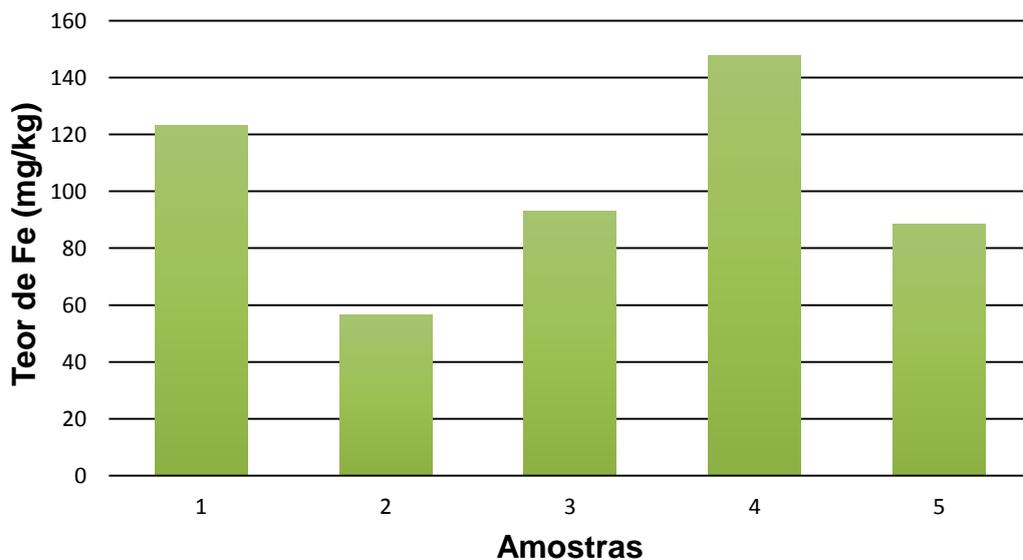


Figura 8 - Teor de Fe nas amostras de óleo lubrificante usado.

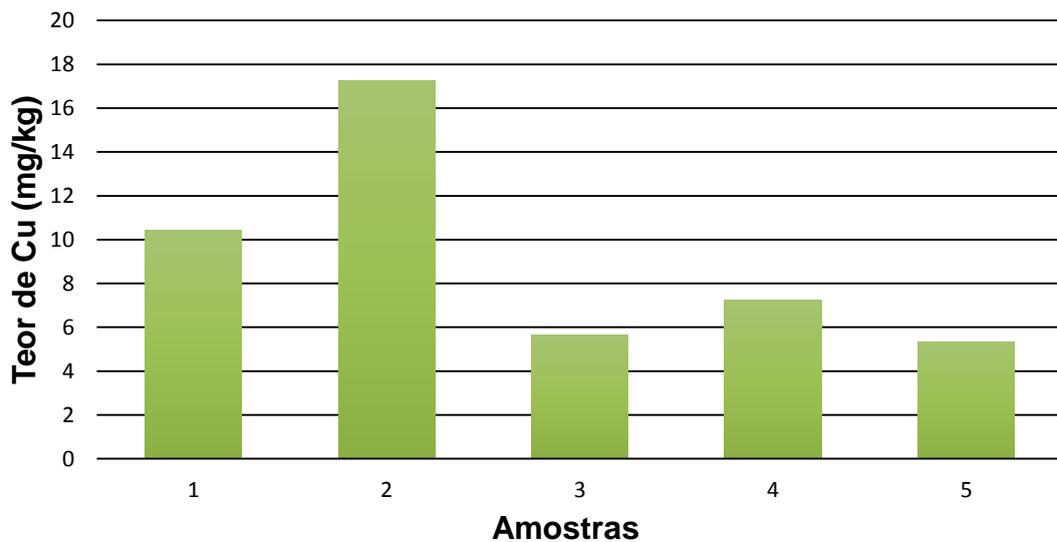


Figura 9 - Teor de Cu nas amostras de óleo lubrificante usado.

A presença de ferro e cobre, no óleo usado tem sua origem de contaminação, ou dos desgastes das peças do motor, uma vez que o ferro e o cobre não são adicionados ao lubrificante, diferentemente do zinco que é muito adicionado como aditivo em óleos novos. Alguns fatores influenciam no desgaste dos motores tais como: qualidade do trajeto, condutor, qualidade do lubrificante, idade e tempo do veículo (SILVEIRA et al, 2006).

Metais de desgaste tais como ferro, cobre, níquel, etc. indicam a existência de falhas ou possíveis quebras, fazendo com que muitas empresas se utilizam das análises de óleo, para medir a vida remanescente do óleo usado e possíveis falhas no motor, por exemplo presença excessiva de cobre indica problemas possíveis nos rolamentos, buchas, discos de transmissão, presença de níquel indica problemas em rolamentos (ALVES,2016).

As coletas foram retiradas de carros populares seminovos com valores de 30000 a 100000 quilômetros rodados. Como observado o teor de Fe e Cu são compatíveis, com o encontrado para veículos dessa quilometragem, poderiam ter apresentados valores até 500 Mg/kg, mantendo média de 100 a 200 mg/kg. (SILVEIRA et al, 2006).

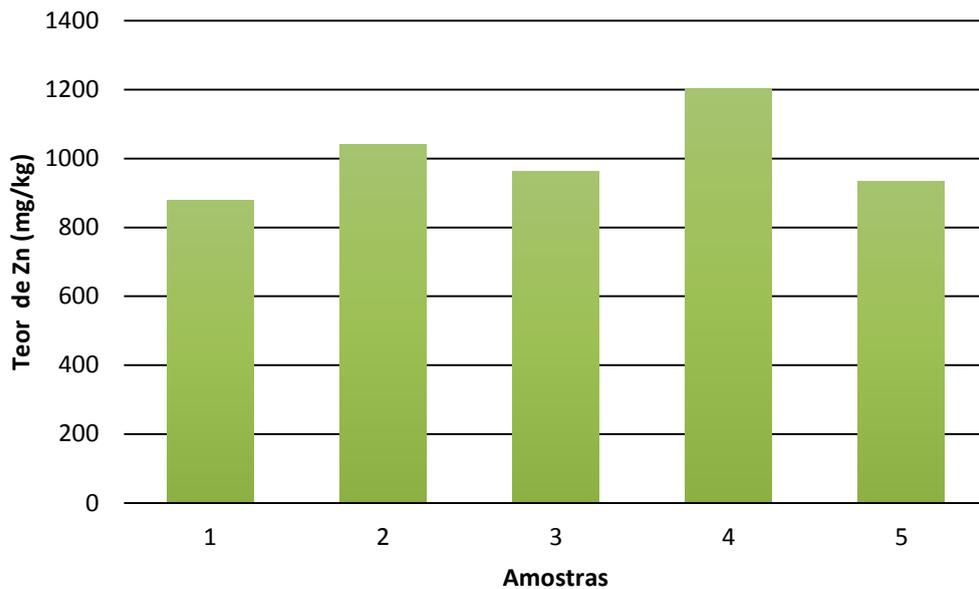


Figura 8 - Teor de Zn nas amostras de óleo lubrificante usado.

A alta concentração de Zn encontrada (de 5 a 10x o encontrado de Fe e Cu), e devido a sua adição aos óleos lubrificantes (dialquilditiofosfato de Zn). O Zn adiciona propriedades antidesgaste, anticorrosivas, detergentes e de extrema pressão aos lubrificantes, sendo um aditivo multifuncional (SILVEIRA et al, 2010).

A variação de Zn observada é e cerca de 20%, uma vez que os aditivos são adicionados ao óleo básico de acordo com a necessidade, isto pode indicar que os fabricantes utilizam de óleos base de diferentes qualidades, ou utilizam de aditivos diferentes que conferem propriedades similares a do zinco (SILVEIRA et al, 2006).

9. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Um dos principais aditivos de óleo lubrificante é o diotiofosfato de zinco, o que explica a alta concentração encontrada em relação aos demais metais analisados. Ferro e o cobre encontrados (60 a 140mg/kg) não implicam em grandes falhas, somente ao desgaste normal dos motores.

Não foi possível correlacionar a cinzas com as concentrações de metais, uma vez que os óleos lubrificantes usados possuem várias formas de contaminantes, como fuligem, enxofre e outras partículas.

Embora esses metais não apresentem riscos ao meio ambiente, o óleo lubrificante pode contaminar até 1000 vezes seu volume original de água, tornando o rerrefino a melhor alternativa.

REFERÊNCIAS

Agencia Nacional de Petróleo, ANP. **Dados de Mercado-Coleta-2015**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=81414&m=oluco&t1=&t2=oluco&t3=&t4=&ar=0&ps=1&1468240386835>>. Acessado dia: 10/07/2016 as 17 horas.

ALVES, Luana Flavia Nogueira. **Determinação De Metias Em Óleo Lubrificante Utilizando A Técnica De Espectrometria De Emissão Óptica Com Plasma Induzido Por Lazer**. São Paulo, SP: Autarquia Associada A Universidade De São Paulo, 2016. Visto em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-03032016-090542/publico/2016AlvesDeterminacao.pdf>. Acessado dia: 20 de outubro de 2016.

CERQUEIRA, Cláudio Pereira de. Estudo do reaproveitamento energético de óleos lubrificantes usados. Universidade Salvador – UNIFACS. Salvador BA. 2004. disponível em: <http://teste.tede.unifacs.br:8080/tede/handle/tede/323>. Acessado dia: 21/10/2016

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução N°362, de 23 de junho de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res36205.xml>>. Acessado dia: 09/04/2015 as 14 horas.

CUTTLER, E. T. **Rerefining: economically attractive way to conserve lube oil**. Pilot Research and Development Co. Meiron Station, Pennsylvania. 1975.

FERRARO, Concetta Schifino, LASCHUK, Eduardo Fischli, PRESTES, Andrezza, VOLKART, Priscylla Andrade, BOQUER, Rodrigo Estabel, KEMPKA, Sharon, & CUNHA, Simone Peçanha. **Experimentos de Química Orgânica: Estudo dos hidrocarbonetos saturados e insaturados em diferentes estados da matéria**. *Encontro de Debates sobre o Ensino de Química*, 1(01).2013 visto em: <http://www.abq.org.br/cbq/2015/trabalhos/6/7615-20916.html> no dia 22 de outubro de 2016.

FOLADORI, Guilherme. **Limites do desenvolvimento sustentável**. Campinas, SP: Unicamp, 2001.

GÂNDARA, Gustavo Morini Ferreira. **ÓLEOS LUBRIFICANTES MINERAIS: Uma Análise das Potencialidades da Reutilização** (Santa Bárbara d'Oeste, 2000). 88 p. - Faculdade de Engenharia Mecânica e de Produção, Universidade Metodista de Piracicaba - UNIMEP, 2000.

GEMELLI, Enori. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. 2001. 183p. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora AS.

GUIMARÃES, Jairo. **Refino de óleos lubrificantes de motores de combustão interna pelo processo de ultrafiltração e adsorção**. 2006.82p. Trabalho Final de Mestrado em Engenharia Ambiental Modalidade: Dissertação – Universidade Do Estado Do Rio De Janeiro-UREJ, Rio de Janeiro, 2006. Disponível em: <<http://www.peamb.eng.uerj.br/trabalhosconclusao/2006/JairoGuimaraespeamb2006.pdf>>. Em 18/07/2016.

JUNIOR, Dario Santos, Tarelho, Luiz Vicente Gomes, Krug, Francisco José Milor, Debora M. B. Pereira, Neto, Ladislau Martin, Junior, Nilson Dias Vieira Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS)-fundamentos, aplicações e perspectivas. **Revista Analytica**, 2014. Disponível em:

MANUAL de procedimentos para fiscalização das atividades relacionadas a óleos lubrificantes usados ou contaminados. Resolução Conama n. 362/2005. Brasília, DF: IBAMA, 2008.

MIYAMURA, Jimena Harumi Miazaki Ohara; LIMA, Livia Karoline Ruiz. **Perspectiva técnica e econômica do processo de ultrafiltração por membranas e adsorção aplicado ao refino de óleos lubrificantes usados e contaminados**. Trabalho de conclusão de curso-Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo/SP.2011. Disponível em: <<http://sites.poli.usp.br/p/augusto.neiva/TCC/arquivos/1320068716.pdf>>. Acessado dia 20/07/2016.

MONTEIRO, Éder do Amaral. O Processo De Refino E Seus Gargalos Em Empresas Coletoras E Fornecedoras De Óleos Lubrificantes No Estado Do Pará. Universidade do Pará. Belém PA. 2009. 14p.

PÉCORA, Marcelo Macedo Catuta. Degradação Fotoquímica e Eletroquímica da Fração Aromática do Resíduo de Óleo Lubrificante. 2004. 50p. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento de Química - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, Paraná, 2004.

ROCHA, Pedro. R., RODRIGUEZ, Marcia. Teixeira. SANTOS, Dezembrino. de J. de L Santos., & LASHUK, Eduardo **O USO DA EXPERIMENTAÇÃO PARA INVESTIGAÇÃO NO ENSINO DE HIDROCARBONETOS**. Programa institucional de bolsas de iniciação à docência (PIBID). Faculdade de química PUCRS (FAQUI).2014. Disponível em: http://www.sieduca.com.br/2014/admin/upload/42_pibid_artigo_hidrocarbonetos.doc. Acessado dia: 20 de outubro de 2016.

SCHILLING, A; **Reclamation of used Motor Oil; Motor Oil and Engine Lubrication**, Shropshire, England, Scientific Publications, 1968. p 2.14- 2.18 apud GUIMARÃES, Jairo. **Rerrefino de óleos lubrificantes de motores de combustão interna pelo processo de ultrafiltração e adsorção**. 2006.82p. Trabalho Final de Mestrado em Engenharia Ambiental Modalidade: Dissertação – Universidade Do Estado Do Rio De Janeiro-UREJ, Rio de Janeiro, disponível em:<
<http://www.peamb.eng.uerj.br/trabalhosconclusao/2006/JairoGuimaraespeamb2006.pdf>>.
 Acessado dia: 06/07/2016

SILVEIRA, Eva. Lucia. Cardoso. CALAND, Lilia Basílio; MOURA, Carla Verônica Rodarte; MOURA, Edmilson Miranda. (2006). **Determinação de contaminantes em óleos lubrificantes usados e em esgotos contaminados por esses lubrificantes**. *Química Nova*, 29(6), 1193. Acessado dia: < <http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v29n6/08.pdf>>. Dia 22/10/2016 as 17 horas.

SILVEIRA, Eva Lúcia Cardoso; COELHO, Ronaldo Cunha; NETO José Machado Moita; MOURA, Carla Verônica Rodarte; MOURA, Edmilson Miranda. **Determinação de metais em óleos lubrificantes, provenientes de motores de ônibus urbano, utilizando a FAAS**. *Química Nova* 2010, vol.33, n. 9 1863-1867. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422010000900008>. Acessado dia 20 de julho de 2016.

SKOOG, HOLLER; NIEMAN; *Principles of Instrumental Analysis*; 5ª edição; Saunders College Publishing, 1998.

TEXACO, Chevron do Brasil Ltda. **Fundamentos de Lubrificação**. 2005. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/doc/9866894/Apostila-de-Fundamentos-de-Lubrificacao>>. Acessado dia: 20 de outubro de 2016.

TRISTÃO, José Américo Martelli, JUNIOR, Jadir Vilela de Sousa, TRISTÃO, Virgínia Talaveira Valentini. **Gestão ambiental de resíduos de óleos lubrificantes: o processo de rerrefino**. *Anais eletrônicos*, 2005. Disponível em: <<http://www.anpad.org.br/admin/pdf/enanpad2005-apsc-2161.pdf>>. Acessado dia 20 de outubro de 2016.

VARELLA, Carlos Alberto Alves. **Constituição dos Motores. 6p. Departamento de Engenharia - UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**. 2005. Disponível em: <www.ufrj.br/institutos/it/...motores_e.../constituicao_dos_motores.doc>. Acessado dia 22/07/2015 às 20 horas.