



Rodrigo Fernandes Pais

Regeneração de óleos lubrificantes usados pelo processo de extração por solvente

Dissertação do Mestrado Integrado na área científica de Engenharia Química, orientada pelo Professor Doutor Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira e pela Professora Doutora Margarida Maria João de Quina, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra

Setembro de 2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Rodrigo Fernandes Pais

Regeneração de óleos lubrificantes usados pelo processo de extração por solvente

Dissertação do Mestrado Integrado na área científica de Engenharia Química apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra

Supervisores

Professor Doutor Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira

Professora Doutora Margarida Maria João de Quina

Instituição

Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra

Coimbra, Setembro de 2017

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos os professores e a todas as pessoas que me acompanharam ao longo do meu percurso acadêmico e que me permitiram atingir o meu objetivo.

Aos meus orientadores, Professor Doutor Licínio Ferreira e Professora Doutora Margarida Quina, agradeço todo o apoio, orientação e ajuda, sendo elementos chave para a conclusão deste trabalho.

À Carolina Pinheiro, devo-lhe um agradecimento especial, por todo apoio ao longo do trabalho experimental, pela partilha de conhecimentos e por toda a paciência e disponibilidade para me ajudar na conclusão da dissertação.

Agradeço aos melhores amigos que Coimbra me podia ter dado, Alexandra, Ana Rita, Andreia, Danilo, Inês, Kevin, Miguel, Rafael e Vera por todas as brincadeiras que foram uma constante ao longo destes 5 anos e que permitiram sorrir mesmo nos momentos mais críticos deste trabalho.

Um agradecimento especial para a Vanessa, ela que sempre acreditou em mim, por toda a paciência para ouvir as minhas lamentações e pelas horas dispensadas para ler este trabalho. Muito obrigado por me mostrares que era possível concluir esta etapa e por me conseguires fazer acreditar quando eu estava em baixo.

Por fim, o maior a agradecimento, aos meus pais e ao meu irmão, a quem devo tudo o que sou hoje, é graças a eles que estou prestes a atingir o nosso sonho, e foram eles quem me encorajou e me ouviram nos momentos negativos.

Resumo

Os óleos lubrificantes são um produto com inúmeras aplicações no dia-a-dia, e que têm um papel fundamental na redução do atrito e do desgaste. Estes produtos, durante a sua utilização, sofrem contaminações que levam à perda das suas funcionalidades, obrigando à substituição. Após o uso os óleos lubrificantes são considerados um resíduo perigoso, necessitando de um tratamento. A regeneração destes óleos é o tratamento mais usado e recorre frequentemente a inúmeras tecnologias.

Este trabalho incidiu sobre a etapa de extração por solvente. O objetivo foi avaliar o desempenho de dois solventes orgânicos, a metil-etil-cetona (MEK) e o butanol, e estudar o comportamento de dois tipos de óleos lubrificantes usados (classe A e C). Foi também estudada a influência das variáveis de processo, concentração de hidróxido de potássio e razão solvente/óleo, no rendimento e percentagem de remoção de lamas usando um desenho de experiências com recurso ao *Box-Behnken design*. Com os modelos de previsão obtidos foi realizada uma otimização recorrendo ao método das somas ponderadas sendo que, os pontos ótimos encontram-se todos muito próximos dos níveis máximos, razão solvente/óleo de 6:1 e concentração de hidróxido de potássio de 3 g/L. A maior percentagem de remoção de lamas foi obtida para o óleo da classe A para a extração com butanol e foi de 11%. O maior rendimento foi obtido com o óleo classe C para a extração com Metil-etil-cetona, foi de 98,9%.

Por fim, foi realizada uma caracterização do óleo regenerado de modo a avaliar a qualidade deste. As características foram melhoradas após a extração por solvente, havendo um aumento da viscosidade e uma menor presença de contaminantes.

Palavras-chave: Óleo lubrificante usado; Extração por solvente; MEK; Butanol; Otimização

Abstract

Lubricating oils are products with many applications in everyday life, and have a key role in reducing friction and wear of machinery. During usage, these products undergo contaminations that lead to loss of their function, forcing them to be replaced. The generated waste lubricating oils are considered a hazardous waste, requiring proper treatment. Regeneration of waste oil is the most commonly treatment used for the recycling of this waste and is often accomplished through several technologies.

This work is focused on the regeneration of waste lubricant oil by solvent extraction. The main objectives of the study were to evaluate the performance of two organic solvents, methyl ethyl ketone (MEK) and butanol, and study the behaviour of two waste lubricant oils with different physicochemical properties (class A and C). The influence of process variables such as potassium hydroxide (KOH) concentration and solvent/oil ratio on the yield, and percentage of sludge removal (PSR) were evaluated using the Box-Benken experiment design.

The optimization of process conditions was performed using the obtained prediction models. By means of the Weighted Sum Method for Multiobjective Optimization, results showed that the optimum values are all very close to the maximum levels (solvent/oil ratio of 6: 1 and potassium hydroxide concentration of 3 g/L). The highest percentage of sludge removal of 11% was obtained for the class A oil using butanol. The highest yield was obtained with the oil class C for extraction with Methyl ethyl ketone, reaching 98.9%.

Finally, in order to evaluate the quality of the regenerated oil, a physicochemical characterization was performed. The characteristics of the oil were improved after solvent extraction, with an increase in viscosity and a lower presence of contaminants.

Keywords: Waste lubricant oil; Solvent extraction; Methyl ethyl ketone; Butanol; Optimization

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract.....	v
Índice de figuras	xi
Índice de tabelas	xiii
1. Introdução.....	1
1.1. Motivação	1
1.2. Objetivos	2
1.3. Estrutura.....	2
2. Fundamentos teóricos.....	5
2.1. Óleos lubrificantes	5
2.2. Óleo Base.....	5
2.2.1. Óleos minerais	6
2.2.2. Óleos Sintéticos	8
2.3. Aditivos.....	9
2.3.1. Antioxidantes.....	9
2.3.2. Inibidores de corrosão e ferrugem	10
2.3.3. Melhoradores do índice de viscosidade.....	10
2.3.4. Depressores do ponto de fluxo.....	11
2.3.5. Aditivo anti-espuma	11
2.3.6. Detergentes e dispersantes.....	12
2.3.7. Aditivos anti-desgaste e extrema pressão	12
2.3.8. Modificador de atrito	13
2.4. Propriedades físico-químicas dos óleos lubrificantes	13
2.4.1. Viscosidade e índice de viscosidade.....	13
2.4.2. Densidade e grau API.....	14
2.4.3. Temperatura de inflamação e combustão	14

2.4.4.	Ponto de fluxão e de turvação	15
2.4.5.	Índice de acidez total (TAN).....	15
2.4.6.	Índice de saponificação	15
2.5.	Óleos lubrificantes usados.....	16
2.5.1.	Impactes ambientais	16
2.5.2.	Gestão de óleos lubrificantes usados	17
2.6.	Extração por solvente	18
3.	Estado de arte.....	21
4.	Materiais e métodos	25
4.1.	Materiais.....	25
4.2.	Métodos de caracterização físico-química	26
4.2.1.	Viscosidade cinemática.....	26
4.2.2.	Índice de acidez total.....	26
4.2.3.	Índice de saponificação	27
4.2.4.	Fluorescência de raios-X.....	27
4.2.5.	Densidade.....	28
4.3.	Procedimento experimental de extração.....	28
4.4.	Planeamento de experiências.....	30
5.	Análise e discussão dos resultados	31
5.1.	Caracterização de OLU	31
5.2.	Estudos de extração por solvente	33
5.2.1.	Seleção dos solventes.....	33
5.2.2.	Seleção de variáveis para o planeamento de experiências	33
5.2.3.	Planeamento de experiências	36
5.2.4.	Modelo de previsão	40
5.2.5.	Superfícies de resposta.....	42
5.2.6.	Otimização das condições de operação.....	43
5.2.7.	Validação do modelo	44

5.3. Qualidade do óleo regenerado	45
6. Conclusões e trabalhos futuros.....	47
Bibliografia.....	49

Índice de figuras

Figura 2.1 – Etapas do processo de obtenção do óleo base (Adaptada de: (Wright, 2012)).....	7
Figura 2.2 – Esquema de gestão de óleos lubrificantes usados (Adaptado de: (SOGILUB, 2017.).....	17
Figura 4.1 – Estrutura química do 1-butanol.....	25
Figura 4.2 – Estrutura química da MEK	25
Figura 4.3 – Procedimento de extração	29
Figura 5.1 – Densidade de amostras de OLU (A1 a A12) em função da temperatura.....	31
Figura 5.2 – Efeito da adição de KOH na PSR usando uma razão solvente/óleo 3:1 (a) Classe A; (b) Classe C.	35
Figura 5.3 – Efeito da razão solvente/óleo e da concentração de KOH para extração com MEK (a) Rendimento com Classe A; (b) Rendimento com Classe C; (c) PSR com Classe A; (d) PSR com Classe C.	36
Figura 5.4 – Efeito da concentração de KOH e razão solvente/óleo para extração com butanol (a) Rendimento com Classe A; (b) Rendimento com Classe C; (c) PSR com Classe A; (d) PSR com Classe C.	37
Figura 5.5 – Diagrama de Pareto para extração com MEK (a) Rendimento com o Classe A; (b) Rendimento com o Classe C; (c) PSR com o Classe A; (d) PSR com o Classe C.....	38
Figura 5.6 – Diagrama de Pareto para extração com butanol (a) Rendimento com o Classe A; (b) Rendimento com o Classe C; (c) PSR com o Classe A; (d) PSR com o Classe C.	39
Figura 5.7 – Superfícies de resposta para a extração com MEK (a) Rendimento com classe A; (b) Rendimento com classe C; (c) PSR com classe A; (d) PSR com classe C.....	42
Figura 5.8 – Superfícies de resposta para extração com butanol (a) Rendimento para a classe A; (b) Rendimento para a classe C; (c) PSR para a classe A; (d) Rendimento para a classe C. ...	43

Índice de tabelas

Tabela 2.1 – Classificação API de óleos base (Adaptado de:(API, 2011)).....	6
Tabela 2.2 – Vantagens e desvantagens dos óleos sintéticos e minerais (Adaptado de:(Maintenance Technology, 2007)).....	8
Tabela 2.3 – Categorias dos aditivos e exemplos (Adaptado de :(Heverly, 2012))	9
Tabela 3.1 – Referência a estudos realizados sobre extração por solvente	21
Tabela 4.1 – Lista de solventes usados nos ensaios de extração	25
Tabela 5.1 – Caracterização das amostras de óleo classe A e C	32
Tabela 5.2 – Variáveis de processo e níveis de cada variável	35
Tabela 5.3 – Coeficientes de determinação das regressões para os óleos classe A e C	41
Tabela 5.4 – Condições ótimas da extração	44
Tabela 5.5 – Validação experimental dos modelos obtidos	45
Tabela 5.6 – Caracterização do OLU antes e após a extração com butanol.....	46

1. Introdução

1.1. Motivação

No dia-a-dia são inúmeros os produtos imprescindíveis ao ser humano. Os óleos lubrificantes são um exemplo desses produtos. De facto, podem não estar visíveis, mas são inúmeras as atividades em que estão presentes. Nomeadamente, na indústria, setor automóvel, marinha e aviação. Sendo que os dois primeiros ramos consomem 95% dos óleos lubrificantes produzidos e desta fatia cerca de 60% destinam-se ao setor automóvel (Dresel and Mang, 2017). O principal objetivo do uso de lubrificantes é redução do atrito e do desgaste de componentes de máquinas.

Estudos realizados indicam que os custos diretos associados aos fenómenos do atrito e do desgaste presente em superfícies interatuantes, podem ser responsáveis por quase 10% do produto nacional bruto (PNB) em muitos países industrializados. Usando o lubrificante mais adequado no local correto estima-se que pode permitir uma poupança de até 1% do PNB (APETRO- Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas, 2012).

Os óleos lubrificantes são constituídos essencialmente por óleo base e aditivos. O óleo base pode ser obtido através do petróleo ou através da síntese química. Os aditivos são adicionados ao óleo base com intuito de melhorar as características e assim promover uma melhor lubrificação.

Durante a sua utilização os lubrificantes estão sujeitos a contaminações provenientes do exterior ou das superfícies que estão a ser lubrificadas e devido à degradação do próprio lubrificante. Como consequência, o óleo lubrificante perde as suas funcionalidades e tem de ser substituído.

É após a utilização que os óleos lubrificantes usados se tornam um problema, pois são considerados resíduos perigosos e, portanto, uma fonte de poluição para o ambiente. Tudo isso se deve ao facto do óleo lubrificante usado ter na sua constituição materiais perigosos, tais como metais pesados, óxidos metálicos, cloro, enxofre, fósforo, bifenilos policlorinados (PCB) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH).

A procura global de óleos lubrificantes no mercado mundial tem-se mantido estável desde 2000, em cerca de 35 milhões de toneladas por ano (Mortier et al., 2010). Estima-se que cerca de 50% dos óleos lubrificantes novos colocados no mercado geram óleos usados. Uma vez que após utilização, os óleos usados são considerados um resíduo perigoso, é necessário tratar de forma adequada esta fonte de poluição (SOGILUB, 2016).

Diversas tecnologias têm vindo a ser desenvolvidas para o tratamento de óleos lubrificantes usados. Inicialmente, a tecnologia que ganhou mais protagonismo foi regeneração de óleos

lubrificantes usados usando um tratamento com argilas ácidas, no entanto tinha a desvantagem de originar lamas ácidas que ainda causavam mais poluição que o óleo lubrificante usado. Houve, portanto, a necessidade de desenvolver uma técnica que tratasse os óleos lubrificantes usados e que não causasse grande impacto no ambiente.

A solução encontrada foi a alterar etapas do processo de regeneração dos óleos lubrificantes usados. A regeneração consiste na produção de óleos base a partir da refinação de óleos usados. O processo envolve um pré-tratamento onde há remoção de partículas sólidas, água e uma desmetalização, a fase de tratamento, que engloba uma recuperação de fração leve, destilação a vácuo ou extração, refinação catalítica e tratamento com terras ativadas (Cardoso, 2012). Uma etapa crucial para o bom desempenho do processo é a remoção de asfaltos que pode ser efetuada por destilação a vácuo ou extração por solvente. A extração por solvente em comparação com a destilação a vácuo tem a vantagem de não ter associados problemas com incrustações devido à destilação direta do óleo.

A etapa de extração por solvente baseia-se numa extração líquido/líquido que requer a miscibilidade completa entre o óleo base e o solvente. Não deve existir miscibilidade entre os compostos indesejáveis presentes no óleo e o solvente, para que estes compostos sejam removidos. Assim, da extração obtêm-se duas fases, uma líquida (solvente e óleo) e uma sólida (lamas). As lamas contêm os aditivos, os produtos carbonáceos e as impurezas removidas do óleo base. O solvente pode ser recuperado por evaporação.

1.2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho consiste em avaliar o desempenho de dois solventes orgânicos para a regeneração de óleos lubrificantes usados pelo processo de extração líquido-líquido. Para tal, foram considerados dois solventes distintos (butanol e MEK) e dois tipos de óleos (classe A e C). O desempenho dos solventes foi avaliado em termos de algumas condições operatórias, de modo a selecionar as condições de operação ótimas do processo. As principais variáveis estudadas foram o efeito da razão solvente/óleo e a concentração de hidróxido de potássio. Na última fase do trabalho, o óleo regenerado foi caracterizado de forma a avaliar a adequabilidade deste para a formulação de óleos lubrificantes novos.

1.3. Estrutura

Esta tese encontra-se dividida em 6 capítulos. No capítulo 1 é feita uma introdução aos óleos lubrificantes e à necessidade de desenvolver tecnologias para o seu tratamento. No capítulo 2,

é abordada a constituição dos óleos lubrificantes, as suas propriedades e os óleos lubrificantes usados e seus impactos. No capítulo 3 é apresentado o estado de arte, em que estão apresentados os processos por extração por solvente aplicados aos óleos lubrificantes usados. No capítulo 4 encontram-se os materiais e métodos usados neste trabalho. No capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Por fim, no capítulo 6 é onde encontram as principais conclusões e sugestões para melhoria em trabalhos futuros.

2. Fundamentos teóricos

2.1. Óleos lubrificantes

Os lubrificantes são substâncias colocadas entre duas superfícies capazes de formar uma película protetora e têm como principal objetivo reduzir o atrito e o desgaste das superfícies (APETRO- Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas, 2012). Estas funcionalidades permitem diminuir a perda de energia e aumentar o tempo de vida e eficiência do equipamento.

Podem atuar também como fluido de transporte, transportando os contaminantes e detritos até à remoção do sistema em que circulam, e protegem também as superfícies contra a corrosão. São ainda vedantes para gases uma vez que ocupam o espaço entre duas superfícies móveis não permitindo assim a saída destes e funcionam como agentes de transferência de calor e energia.

Os principais constituintes presentes nos lubrificantes são o óleo base e os aditivos. Os tipos de aditivos e as suas quantidades variam consoante o tipo de lubrificante e as condições de operação deste (temperatura, materiais dos equipamentos). O seu principal objetivo é melhorar e conferir novas propriedades aos óleos lubrificantes.

Os óleos lubrificantes podem ser classificados tendo em conta a sua aplicação, dividindo-se em 4 grupos: os lubrificantes para automóveis, para a indústria, para a aviação e para a marinha. O sector automóvel é o maior consumidor destes.

2.2. Óleo Base

O constituinte maioritário do óleo lubrificante é o óleo base, podendo variar numa gama de 70 a 99% (m/m) da formulação final (Dresel and Mang, 2017). Este é obtido de duas formas: através da refinação do petróleo, designando-se de óleo base mineral ou através de síntese química, denominando-se de óleo base sintético.

A procura global de lubrificantes sintéticos é menor que os lubrificantes minerais devido ao seu custo superior, tendo em 2014 atingindo 8-10% da procura total de lubrificantes, com tendência a crescer nos próximos anos (IHS, 2015).

A produção de lubrificantes minerais baseia-se na separação dos hidrocarbonetos pesados dos hidrocarbonetos leves, sendo os primeiros processados para a obtenção do óleo base.

Os óleos bases podem ser categorizados de acordo com o sistema de classificação uniformizado desenvolvido pelo Instituto Americano do Petróleo (API). Esta classificação baseia-se em três parâmetros: teor de enxofre, teor de saturados e o índice de viscosidade, que representa as

alterações da viscosidade com a temperatura (definido com mais detalhe na secção 2.4.1.), como representado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Classificação API de óleos base (Adaptado de:(API, 2011))

Tipo de óleo base	Categoria	Enxofre (%)		Saturados (%)	Índice de viscosidade
Minerais	Grupo I	>0.03	e/ou	<90	80-120
	Grupo II	<0.03	e	>90	80-120
	Grupo III	<0.03	e	>90	>120
Sintéticos	Grupo IV	Polialfaolefinas (PAO)			
	Grupo V	Todos os óleos base que não estão incluídos nos grupos I a IV			

Os óleos base minerais encontram-se divididos nos grupos I, II e III. No grupo I estão os óleos base com maior percentagem de enxofre e menor percentagem de saturados que, por norma, são os mais baratos no mercado. Os óleos do grupo II são produzidos através do uso de uma etapa de tratamento com hidrogénio. Este método de produção é superior ao uso de solventes uma vez que converte os componentes indesejáveis (hidrocarbonetos insaturados) em hidrocarbonetos de interesse (saturados). Quanto aos óleos base do grupo III, são os mais refinados uma vez que são sujeitos a altas pressões e temperaturas, rearranjando hidrocarbonetos indesejáveis como os aromáticos em parafínicos.

Os óleos base sintéticos encontram-se distribuídos pelos grupos IV e V. O grupo IV é constituído pelas Polialfaolefinas (PAO). O grupo V enquadram-se todos os outros óleos base que não se encontram nas categorias anteriores como é o caso de poliésteres, polialquilenoglicóis (PAG) e dos silicones (Fitch, 2017).

2.2.1. Óleos minerais

O petróleo é a matéria-prima para a produção de óleos base minerais. Este é sujeito a diversos processos de refinação para a remoção de compostos indesejáveis ou conversão destes em moléculas mais estáveis. As propriedades dos óleos minerais estão dependentes do grau de refinação e da qualidade do crude.

O óleo base é obtido após o petróleo sair de uma coluna de destilação fracionada que separa os hidrocarbonetos tendo em conta o peso molecular. Este é constituído por hidrocarbonetos de cadeia mais longa, normalmente entre 20 a 50 átomos de carbono (Galp, 2015). Por norma o óleo base refinado também pode conter organosulfuretos, oxigénio e azoto.

Para se obter o óleo base final o processo tem várias etapas, tal como está demonstrado na Figura 2.1.

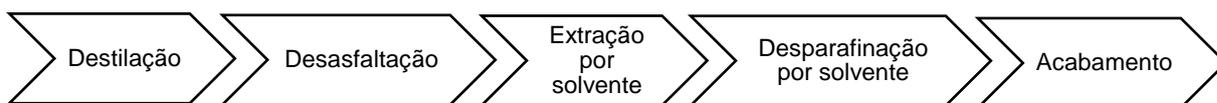


Figura 2.1 – Etapas do processo de obtenção do óleo base (Adaptada de: (Wright, 2012))

Após a destilação, o resíduo obtido sofre um processo para remoção de componentes mais pesados (asfaltos e resinas), denominado desasfaltação, geralmente efetuado através da extração por solvente. Os solventes mais utilizados na indústria petrolífera são o fenol, o furfural e o dióxido de enxofre (Wright, 2012). O refinado segue para a fase de desparafinação por solvente cujo objetivo é remover os hidrocarbonetos lineares (ceras que cristalizam) reduzindo a fluidez a baixas temperaturas. O acabamento é feito através de uma reação química que envolve hidrogénio para remoção de algumas impurezas ainda presentes, melhorando assim a qualidade do produto final (Mortier et al., 2010).

Os óleos minerais podem ser classificados em nafténicos, parafínicos ou aromáticos consoante a estrutura química dos compostos presentes no petróleo.

Os óleos nafténicos são constituídos por estruturas cíclicas saturadas, ciclohexanos ou ciclopentanos. As vantagens destes são o seu baixo ponto de fusão, o que leva a que tenham pouca cera, e a sua capacidade de dissolver os aditivos. As principais desvantagens são os baixos índices de viscosidade e a reduzida estabilidade térmica e oxidativa.

Os óleos parafínicos caracterizam-se pela presença de alcanos lineares ou ramificados e a sua fórmula geral é C_nH_{2n+2} . Por norma estes óleos têm boa estabilidade oxidativa e térmica, mas há propriedades que variam em função da estrutura linear ou ramificada do alcano. Os lineares têm melhores índices de viscosidade enquanto que, os ramificados possuem menor tendência a formar cera.

Por último, os óleos aromáticos possuem estruturas cíclicas com ligações duplas, anéis benzénicos. Por comparação com os anteriores são os que possuem maior viscosidade, densidade e maior poder de solvência. Contudo caracterizam-se pela sua reduzida estabilidade oxidativa e ainda pelo baixo índice de viscosidade e baixo ponto de fluxão (temperatura mínima onde se deixa de verificar a fluidez do óleo).

2.2.2. Óleos Sintéticos

Os óleos minerais revelam limitações como é o caso da presença de ceras (alcanos lineares), elevada viscosidade e reduzida estabilidade oxidativa a altas temperaturas. De modo a suprir estas lacunas foram criados os óleos sintéticos. Estes são obtidos através da reação química de dois compostos de baixo peso molecular para obtenção de um produto com peso molecular elevado. A reação é controlada para que o produto tenha consistência adequada e as propriedades requeridas.

A característica que distingue os óleos sintéticos dos óleos minerais é a capacidade de operarem a gamas de temperatura muito amplas sem que ocorra alteração das suas funcionalidades. Outras vantagens e as desvantagens dos óleos sintéticos podem ser observadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Vantagens e desvantagens dos óleos sintéticos e minerais (Adaptado de:(Maintenance Technology, 2007)).

Óleos Sintéticos		Óleos minerais	
Vantagens	Desvantagens	Vantagens	Desvantagens
Baixo ponto de fluxão	Alto custo	Baixo ponto de fluxão	Dificuldade de dissolução dos aditivos
Boa estabilidade térmica e oxidativa	Capacidade de mistura	Baixo custo	Estabilidade hidrolítica
Alto índice de viscosidade	Toxicidade	Alta temperatura de inflamação	Baixa proteção contra a corrosão
Alta temperatura de inflamação	Estabilidade hidrolítica		

Existem diversos tipos de óleos base sintéticos, como por exemplo as polialfaolefinas, os aromáticos alquilados, os ésteres (ésteres de poliol e os diésteres), polialquilenoglicóis e silicones. As polialfaolefinas são os óleos sintéticos mais usados no mercado dos lubrificantes, seguido pelos ésteres e por fim os polialquilenoglicóis.

As polialfaolefinas têm como principais vantagens a possibilidade de operação numa ampla gama de temperaturas. São fluidos com boa estabilidade térmica e oxidativa e altos índices de viscosidade. Contudo, têm como desvantagem a fraca capacidade em dissolver os aditivos, devido à baixa polaridade.

Nos ésteres a sua polaridade é importante para a formulação de óleos lubrificantes uma vez que permite uma melhor dissolução dos aditivos.

Os ésteres caracterizam-se por baixa pressão de vapor, baixa volatilidade e alta temperatura de inflamação, bom poder de solvência, estabilidade térmica e hidrolítica (capacidade de os óleos resistirem à decomposição química na presença de água) e são biodegradáveis.

Os polialquilenoglicóis referem-se a uma vasta gama de moléculas poliméricas. As propriedades que tornam os polialquilenoglicóis adequados ao uso em lubrificantes são a ampla gama de viscosidade, bom índice de viscosidade, baixo ponto de fluxo, boa estabilidade térmica, alta temperatura de inflamação, baixa toxicidade, boa lubrificação, resistência à corrosão e a alterações da viscosidade quando óleo é sujeito a pressões extremas (Rudnick, 2006).

2.3. Aditivos

Os aditivos são compostos químicos adicionados ao óleo base com o propósito de melhorar as características deste e proporcionar aos lubrificantes a capacidade de operar em diferentes condições. Atualmente, a grande maioria dos óleos lubrificantes contém aditivos, sendo que a sua quantidade pode variar, entre pequenas percentagens até cerca de 30% (Kuo, 2011).

Os aditivos podem ser divididos em três categorias gerais: os aditivos que protegem o óleo base, os que aumentam o desempenho do óleo base e os que protegem as superfícies lubrificadas. Na Tabela 2.3 encontram-se exemplos de aditivos pertencentes cada uma das categorias.

Tabela 2.3 – Categorias dos aditivos e exemplos (Adaptado de : (Heverly, 2012))

Proteção do óleo base	Melhoria do desempenho do óleo base	Proteção das superfícies lubrificadas
Antioxidantes	Melhoradores do índice de viscosidade	Anti espuma
Anticorrosão e antiferrugem	Depressores do ponto de fluxo	Detergentes e dispersantes Anti desgaste e extrema pressão Modificadores de atrito

2.3.1. Antioxidantes

Um dos aspetos importantes nos óleos lubrificantes é a sua estabilidade oxidativa. O contacto do lubrificante com o oxigénio, por vezes, na presença de altas temperaturas e de metais, leva a uma aceleração do processo de oxidação o que provoca um aumento da viscosidade e traz efeitos negativos no processo de lubrificação. A oxidação dos hidrocarbonetos leva à formação

de ácidos gordos, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres e peróxidos que dão origem a materiais asfálticos e resinosos no estado sólido.

De forma a minimizar e atrasar a degradação oxidativa, adicionam-se antioxidantes aos lubrificantes.

Em função da sua forma de atuação, os antioxidantes podem ser primários, secundários ou desactivadores de metais. Os antioxidantes primários libertam átomos de hidrogénio que reagem com radicais alquilo e/ou peróxido de alquilo, interrompendo o processo de auto oxidação. Nos antioxidantes secundários os compostos de enxofre e/ou fósforo reduzem os hidroperóxidos de alquilo em álcoois sem radicais prevenindo a propagação da oxidação. Os metais desactivadores dividem-se ainda em dois tipos, os agentes quelantes e os agentes formadores de filme. Os agentes quelantes formam um complexo estável com iões metálicos reduzindo a atividade catalítica. Os agentes formadores de filme cobrem a superfície metálica prevenindo a entrada de iões metálicos no óleo e a corrosão da superfície (Stachowiak and Batchelor, 1993).

Os principais compostos usados como antioxidantes são sulfuretos de alquilo, sulfuretos de aromáticos, aminas aromáticas e ditiofosfatos de zinco.

2.3.2. Inibidores de corrosão e ferrugem

De forma a evitar a corrosão e o aparecimento de ferrugem nos equipamentos em contacto com o óleo, são usados aditivos cujo princípio de funcionamento consiste na formação de um filme protetor que impede o ataque da superfície.

A diferença está no facto dos aditivos antiferrugem protegerem superfícies ferrosas, enquanto os inibidores da corrosão protegem superfícies não ferrosas dos ácidos orgânicos que se desenvolvem no óleo lubrificante e dos contaminantes que são transportados por este (Speight and Exall, 2014)

2.3.3. Melhoradores do índice de viscosidade

O índice de viscosidade (IV) é indicador da variação da viscosidade com a temperatura. Os lubrificantes necessitam de um alto IV de modo a que as alterações da viscosidade com a temperatura não sejam significativas.

Os melhoradores de IV são polímeros de cadeia longa, alto peso molecular e têm como objetivo provocar um maior aumento da viscosidade a altas temperaturas do que a baixas temperaturas. Isto deve-se a uma alteração da configuração do polímero com o aumento da temperatura (Speight and Exall, 2014). No lubrificante a baixas temperaturas, as moléculas adotam uma forma enrolada, para que o efeito sobre a viscosidade seja minimizado. No óleo a elevadas temperaturas, as moléculas tendem a desenrolar-se, e a interação das moléculas com o óleo é maior, o que produz um espessamento do fluido.

Os polímeros habitualmente utilizados são os metacrilatos, os acrilatos, olefinas e co-polímeros de estireno e butadieno.

2.3.4. Depressores do ponto de fluxo

O ponto de fluxo é a temperatura mais baixa a que se deixa de observar a fluidez de um óleo. Esta temperatura deve ser baixa para que o lubrificante possa assegurar a lubrificação.

Os óleos minerais têm na sua constituição alguma quantidade de ceras. A baixas temperaturas, as ceras tendem a separar-se em cristais que formam estruturas rígidas. Estas podem reter uma quantidade de óleo provocando, assim, a inibição do fluxo de óleo e até mesmo dificultar a lubrificação.

Os aditivos atuam sobre o crescimento e bloqueio da estrutura dos cristais de cera (Kuo, 2011). Estes caracterizam-se por alto peso molecular. Geralmente os compostos usados são análogos aos aditivos melhoradores do índice de viscosidade, como os poliacrilatos e polimetacrilatos.

2.3.5. Aditivo anti-espuma

Durante o período de funcionamento o óleo lubrificante pode estar sujeito a agitação, levando à formação de espuma. Esta pode causar um aumento da oxidação, devido ao contacto do óleo com o ar, dificultando o processo de lubrificação.

O objetivo dos agentes anti-espuma é a remoção do ar contido no interior da espuma. Ou seja, há um ataque à superfície das bolhas de ar que leva à redução da tensão superficial, juntando-se em bolhas maiores que se dirigem para a superfície onde rebentam, e assim libertam o ar (Totten et al., 2003).

Os compostos mais frequentemente usados são os silicones.

2.3.6. Detergentes e dispersantes

Alguns óleos lubrificantes têm o problema de manterem em suspensão produtos indesejáveis provenientes da degradação química e térmica destes, como por exemplo a fuligem e lamas.

Os detergentes, especialmente os mais básicos, atuam neutralizando os ácidos provenientes da oxidação em sais, prevenindo a acumulação de contaminantes. Os grupos polares característicos dos detergentes são os carboxilatos, sulfonatos e fenatos.

Relativamente aos dispersantes, estes operam de forma a manter os produtos indesejáveis dispersos no óleo, de modo a não formarem aglomerados que dificultem a lubrificação. Os dispersantes derivados de poliisobutileno são os mais utilizados e estão associados a um grupo polar que, por norma, é um grupo amina.

2.3.7. Aditivos anti-desgaste e extrema pressão

O desgaste pode ocorrer de três formas: contacto entre duas superfícies – desgaste adesivo- contacto entre a superfície e matéria externa – desgaste abrasivo- e por erosão devido a materiais corrosivos – desgaste corrosivo.

Os dois últimos tipos de desgaste podem ser resolvidos. O desgaste abrasivo através de um mecanismo de filtração, que impeça o contacto entre a matéria e a superfície. O desgaste corrosivo com o uso de agentes anticorrosivos. No caso do desgaste adesivo são usados os aditivos anti desgaste e os agentes de extrema pressão.

O mecanismo de funcionamento destes dois aditivos é similar, a principal diferença é que os aditivos anti desgaste operam em condições suaves e os aditivos de extrema pressão atuam em condições severas. O seu mecanismo consiste na decomposição térmica, formam-se produtos que reagem com a superfície metálica formando um filme protetor. Desta forma evita-se o contacto direto entre as superfícies diminuindo consequentemente o desgaste (Speight and Exall, 2014).

Tipicamente usam-se compostos com enxofre e fósforo neste tipo de aditivos, como por exemplo o dialquilditiofosfato de zinco.

2.3.8. Modificador de atrito

São aditivos que reduzem o atrito ao formarem um filme protetor, por adsorção em superfícies e por associação ao óleo. São compostos de cadeia linear longa tais como ácidos gordos, compostos de molibdénio e grafite (Totten et al., 2003).

2.4. Propriedades físico-químicas dos óleos lubrificantes

Os lubrificantes podem ser obtidos através de diferentes óleos base e podem conter vários tipos de aditivos. Desta forma, em função da sua composição, as características diferem, sendo que cada óleo lubrificante é específico para uma determinada aplicação.

Para tal, torna-se necessário conhecer as propriedades físico químicas dos óleos lubrificantes, de modo a compreender as condições a que se pode operar. Estas propriedades também são importantes porque permitem conhecer o tipo de contaminantes presentes no óleo lubrificante durante o uso e quando este necessita de ser trocado.

Nesta secção serão abordadas algumas das características fundamentais dos óleos lubrificantes e que são as tipicamente medidas para caracterização dos óleos lubrificantes.

2.4.1. Viscosidade e índice de viscosidade

A viscosidade é a medida da resistência de um fluido ao escoamento. É uma característica chave, uma vez que influencia a capacidade de o óleo formar um filme que aumente a lubrificação ou minimize a fricção (Kuo, 2011). Esta propriedade sofre alterações com a temperatura, sendo em alguns casos muito significativa. Deste modo deve conhecer-se a gama de temperaturas de operação e obter uma viscosidade ótima nessa gama.

A viscosidade dinâmica representa a resistência ao movimento e é uma relação entre a tensão de corte e a taxa de corte. A unidade S.I. é Pascal.segundo, mas é também habitual ser expressa em *Poise*. Adicionalmente, pode também definir-se a viscosidade cinemática, que é o quociente entre a viscosidade dinâmica e a massa volúmica do fluido. No sistema S.I. a viscosidade cinemática é expressa em m²/s ou em *Stoke*.

O índice de viscosidade representa as alterações da viscosidade com a temperatura, sendo calculado tendo em conta dois óleos de referência a 40 °C, um com IV igual a zero e outro com IV igual a 100, mas tendo ambos a mesma viscosidade que o óleo que se está a medir a 100 °C. A Equação (2.1) mostra a fórmula de cálculo do IV,

$$IV = \frac{L - U}{L - H} \times 100 \quad (2.1)$$

em que L e H as viscosidades a 40 °C do óleo com IV igual a zero e do óleo com IV de 100, respetivamente. U representa a viscosidade do óleo que se pretende medir a 40 °C. Os valores de L e H estão tabelados (ASTM D2270).

Valores mais altos de índices de viscosidade indicam que esta propriedade não sofre grandes alterações com as variações de temperatura. Este fator tem grande importância na indústria dos lubrificantes, uma vez que, caso se verifiquem alterações nas condições de operação, não se verificam grandes alterações na viscosidade do lubrificante e, portanto, as suas funcionalidades não são alteradas.

2.4.2. Densidade e grau API

A densidade é a razão entre a massa e o volume de uma substância. A densidade dos óleos lubrificantes encontra-se numa gama entre os 800 e os 900 kg/m³ (Stachowiak and Batchelor, 1993). Valores fora desta gama podem ser indicativos da presença de contaminantes.

A densidade específica é definida pela razão entre a massa de um determinado volume de óleo e a massa do mesmo volume de água, a uma certa temperatura. Para produtos petrolíferos por norma é usada a temperatura de 15,6 °C.

Uma alternativa à densidade é o grau API, desenvolvido pelo Instituto Americano do Petróleo para medir a densidade relativa de líquidos, descrito pela a Equação (2.2)

$$\text{grau API} = \frac{141,5}{\text{Densidade específica}} - 131,5 \quad (2.2)$$

2.4.3. Temperatura de inflamação e combustão

A temperatura de inflamação é a temperatura à qual os vapores do óleo, na presença de ar, sofrem ignição. A temperatura de combustão é a temperatura em que é produzido vapor suficiente para haver combustão, após a ignição.

Por questões de segurança é importante conhecer estas temperaturas para não haver risco de incêndio aquando da sua utilização. Tipicamente a temperatura de inflamação é 210 °C e a de combustão é 230 °C (Stachowiak and Batchelor, 1993).

2.4.4. Ponto de fluxo e de turvação

O ponto de fluxo é a temperatura mínima onde se deixa de verificar a fluidez do óleo. É uma característica importante em sistemas que operam a temperaturas baixas, uma vez que o óleo deixa de lubrificar por estar muito viscoso ou porque a cera presente cristalizou.

O ponto de turvação é a temperatura a que as ceras e outros materiais do óleo começam a precipitar. Este ponto pode ser observado em óleos incolores devido ao seu aspeto tornar-se turvo e dá indicação que óleo poderá estar prestes a perder a fluidez.

2.4.5. Índice de acidez total (TAN)

O TAN é a medida da acidez dos óleos lubrificantes. A concentração de ácidos é influenciada pelos aditivos, pelos contaminantes e produtos de oxidação. Este índice é expresso em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) por grama de amostra, isto é, quantidade de KOH necessárias para neutralizar um grama de amostra.

O TAN sofre alterações ao longo do tempo de utilização dos lubrificantes devido à sua tendência para oxidarem, o que indica a necessidade de ser substituído.

2.4.6. Índice de saponificação

O índice de saponificação (IS) indica o teor de ésteres presentes no lubrificante, sendo indicativo da possibilidade de ocorrerem reações de saponificação. A reação de um éster com uma base conduz à formação de sabão e um álcool. Quanto maior for o IS maior é a probabilidade de serem formadas lamas (sabão).

Este indicador é também expresso em gramas de KOH por grama de solução.

2.5. Óleos lubrificantes usados

Os óleos lubrificantes usados (OLU) são todos os óleos, minerais ou sintéticos, que já não exercem a sua função de lubrificação adequadamente, devido à perda da funcionalidade ou por contaminação. Os contaminantes podem ser de dois tipos, os contaminantes externos e os contaminantes resultantes da deterioração do próprio lubrificante (Speight and Exall, 2014).

Os contaminantes externos podem ser provenientes do ar, como poeiras e água, ou do equipamento onde é colocado o lubrificante, como metais, partículas carbonáceas resultantes da combustão incompleta, óxidos metálicos, água do sistema de refrigeração ou combustíveis.

Como resultado da deterioração do óleo, formam-se vários produtos que causam a sua contaminação. São exemplos disso as lamas, compostos asfálticos e resinosos.

Para além destes contaminantes, o OLU possui uma quantidade de óleo base que não sofreu alterações e que pode ser recuperado para ser utilizado novamente na formulação de um novo óleo lubrificante (Reis and Jerónimo, 1988).

Após uso, os óleos lubrificantes são classificados como resíduos perigosos uma vez que contêm metais pesados, cloro, enxofre, fósforo e outros compostos tóxicos.

2.5.1. Impactes ambientais

Um óleo lubrificante, como referido anteriormente, é constituído por inúmeras moléculas diferentes, de modo a aumentar a qualidade, estabilidade e a longevidade do mesmo. O teor de aditivos tem grande importância nas preocupações ambientais, pois muitos desses compostos causam impactes negativos no ambiente.

Tendo em conta a perigosidade dos OLU é importante que seja efetuada uma gestão adequada de forma a minimizar os riscos ambientais. Estes podem causar poluição do ar, dos solos ou da água.

A poluição aquática ocorre quando os óleos lubrificantes são descarregados diretamente em rios ou esgotos, ou quando arrastados por águas pluviais. Quando o óleo é misturado com a água, forma um filme à superfície que não permite a passagem de oxigénio levando à morte dos organismos aquáticos (SOGILUB, 2017.). Ocorre também a bioacumulação dos metais pesados presentes nos OLU. Esta contaminação da água põe em risco a saúde humana, a fauna e a flora.

A poluição do ar é essencialmente causada quando os OLU são queimados para valorização energética (Reis and Jerónimo, 1988). Durante a queima são libertados gases tóxicos e

partículas metálicas nocivas. Os mais relevantes e perigosos são os bifenilos policlorinados (PCBs), os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), as dioxinas, óxidos metálicos e metais pesados (Stachowiak and Batchelor, 1993).

A contaminação dos solos deve-se à descarga indiscriminada de óleos lubrificantes nos solos, em esgotos ou em aterros. O derrame destes óleos produz efeitos nefastos na fertilidade dos solos e na flora. Os metais pesados acumulam-se nos solos e há translocação para as plantas mantendo-se assim ao longo de vários níveis do ciclo de vida.

2.5.2. Gestão de óleos lubrificantes usados

O principal objetivo do sistema de gestão de OLU é assegurar de forma segura, eficiente e económica a recolha, o transporte, o tratamento e eliminação dos resíduos.

O sistema de gestão divide-se em quatro fases, a recolha, o transporte e armazenamento, pré-tratamento e tratamento (Diphare et al., 2013). O tratamento pode ser efetuado de três maneiras distintas, tal como pode ser observado na Figura 2.2, a reciclagem, a regeneração e a valorização energética. A reciclagem corresponde à conversão do OLU em novos produtos. A regeneração consiste na produção de óleo lubrificante através dos óleos usados (Pinheiro et al., 2017). A valorização energética é a produção de energia através da queima dos OLU, atualmente em Portugal este tratamento já não é efetuado devido aos impactes negativos causados no ambiente, mas noutros países continua a fazer-se. A incineração vai contra o conceito da economia circular dos óleos, pois objetivo é que o óleo seja utilizado e recuperado, de forma a minimizar a poluição e o consumo de petróleo para a produção de novos óleos base.

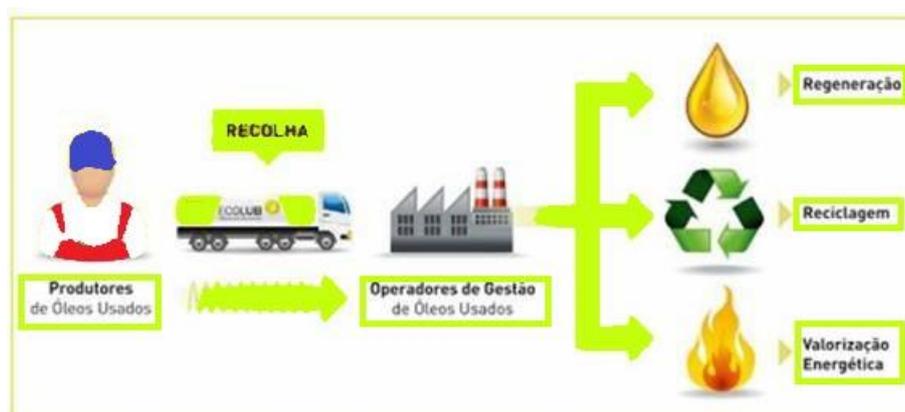


Figura 2.2 – Esquema de gestão de óleos lubrificantes usados (Adaptado de: (SOGILUB, 2017.)

Os produtores de OLU são incentivados a armazená-los em recipientes adequados e entregá-los à entidade licenciada, que vai fazer a recolha, para gerir este tipo de resíduos. Em Portugal

os OLU são geridos através de um sistema de gestão integrado (SIGOU) que é implementado pela SOGILUB-Sociedade de Gestão Integrada de Óleos Lubrificantes, Lda.

A fase de recolha de óleos usados é um passo crítico no sistema de gestão uma vez que, os produtores são responsáveis pela recolha, separação e armazenamento de diferentes tipos de OLU. Os principais problemas desta fase são causados devido ao facto de os produtores misturarem diferentes tipos de óleo, que possuem diversos tipos de contaminantes como águas de lavagem, fluidos de travão, anticongelantes, etc.

O transporte deve ser feito tendo em conta que se trata de um resíduo perigoso cumprindo os requisitos legislados. O local de armazenamento deve encontrar-se longe de fontes de calor. Após o transporte os OLU são submetidos a um pré-tratamento para remoção de água e sedimentos. O objetivo deste pré-tratamento é melhorar as propriedades dos OLU de modo a satisfazer os requisitos dos possíveis destinos finais.

Por fim, um exemplo da reciclagem é a utilização dos OLU pré-tratados na produção de agregados de argila expandida. Outro tratamento final, é a regeneração dos OLU que pode ser efetuada através de destilação a vácuo ou recorrendo à extração por solvente para obtenção de óleo base.

Em 2016 foram introduzidos no mercado 62 092 t de novos óleos lubrificantes, que geraram potencialmente 27 321 t de OLU. O SIGOU atingiu uma taxa de recolha de 94% a qual é superior à meta para 2016 (90%). Das 21 666 t de óleos usados pré-tratados 76% foram enviados para regeneração e o restante foi reciclado, ou seja, nenhuma quantidade de OLU foi enviada para valorização energética, uma vez que esta gera poluição (SOGILUB, 2016).

A meta de regeneração em 2016 era de 70%, tendo-se atingido 76% e a meta de reciclagem (que engloba a regeneração e reciclagem) era de 90% e já atingiu 100%. Estes resultados demonstram o sucesso do sistema de gestão de OLU em Portugal.

2.6. Extração por solvente

É importante reciclar os OLU pelo facto de serem uma fonte de poluição e para proteger as reservas de petróleo. A regeneração dos OLU é uma das formas de tratamento encontradas. Na regeneração há a remoção de contaminantes, produtos de degradação e aditivos de forma a recuperar o óleo base que não sofreu alterações e que tem grande potencial para produzir novos óleos lubrificantes.

Apesar de a composição dos OLU ser muito diferente de caso para caso, o processo de regeneração é igual para todos e assemelha-se ao processo de refinação do petróleo para obtenção de óleo base. As etapas da regeneração são o pré-tratamento, desidratação e remoção dos hidrocarbonetos leves, desasfaltação, acabamento e fracionamento. No pré-tratamento são removidos os sólidos que poderiam provocar problemas nas etapas seguintes. Usualmente, as operações utilizadas nesta etapa são a filtração e centrifugação. Segue-se a desidratação e remoção de hidrocarbonetos leves onde é removida a água, os hidrocarbonetos leves com baixo ponto de ebulição e os contaminantes leves através de uma destilação *flash* ou à pressão atmosférica. O passo seguinte é o mais importante, trata-se da desasfaltação que é onde se removem os contaminantes pesados, como por exemplo os asfaltos (Kajdas, 2014). O acabamento é a etapa onde se melhora a qualidade do óleo base. Por fim, há um fracionamento para separar as diferentes classes de óleo base.

A etapa de desasfaltação pode ocorrer de diversas formas, atualmente as duas mais frequentemente utilizadas são a destilação a vácuo e a extração por solvente. Inicialmente, uma tecnologia que ganhou protagonismo, foi o tratamento por argilas ácidas. O processo baseava-se na mistura de óleo usado com ácido sulfúrico concentrado, depois o óleo tratado com ácido era misturado com argilas e de seguida era filtrado. Mas esta tecnologia apresentava a desvantagem de originar lamas ácidas com elevado impacto ambiental (Reis and Jerónimo, 1988).

A destilação a vácuo é utilizada para remover os hidrocarbonetos mais pesados, não removidos na etapa anterior. Esta destilação tem diversos problemas associados como é o caso da formação de depósitos e *hot-spots* que causam incrustações na coluna, dificultando a operação contínua. Para resolver este problema foram aplicados evaporadores de filme fino, que previnem as incrustações, devido a um rotor que ao contactar com as paredes espalham o óleo, aumentando a transferência de calor para o óleo. O tempo de residência curto e a temperatura controlada permitem o processamento de um material sensível ao calor sem ocorrer degradação. Mas o problema deste método é requerer altas temperaturas e alto vácuo o que obriga a altos custos de investimento e operação. Outra alternativa baseada na destilação a vácuo que pode ser utilizada, é a desasfaltação térmica, que consiste em uma destilação a alto vácuo e uma coluna com quatro secções. Em cada secção recupera-se o óleo base, combustíveis, hidrocarbonetos e asfaltos. Uma alta taxa de refluxo lava a coluna prevenindo que ocorram incrustações (Kajdas, 2014).

A extração por solvente baseia-se numa extração líquido/líquido que requer a miscibilidade completa entre o óleo base e o solvente. O solvente escolhido para além de ser miscível com o óleo deve rejeitar os contaminantes (Rincón, et al., 2005). Depois de misturados, obtém-se duas

fases, uma fase líquida que contém o óleo base misturado com solvente e uma fase sólida que contém os compostos indesejáveis (Elbashir, et al., 2002). Esta tecnologia tem a vantagem de ser mais económica que as outras, visto não envolver grandes custos de investimento e operação, sendo também menos poluente. Outra vantagem é o facto de os solventes poderem ser recuperados e reutilizados.

3. Estado de arte

Nesta secção é feita uma referência aos estudos desenvolvidos na área da extração por solvente para regeneração de OLU. Na Tabela 3.1 apresentam-se resumidamente diversos trabalhos em que se descreve os solventes utilizados, as condições operatórias e os principais resultados obtidos. Os solventes mais frequentemente utilizados pertencem à família dos álcoois, cetonas e hidrocarbonetos. Como se pode observar na Tabela 3.1 o butanol e o MEK são os mais frequentemente usados e os que apresentam melhores resultados.

As condições operatórias geralmente avaliadas no processo de extração são a razão solvente/óleo, a temperatura, a concentração de KOH no solvente, tempo de agitação e velocidade de agitação, de forma a obter uma maior percentagem de remoção de lamas e maior rendimento, e diminuir a perda de óleo.

Tabela 3.1 – Referência a estudos realizados sobre extração por solvente

Referência	Solvente	Condições de Operação	Resultados
(Reis and Jerónimo, 1988)	- Álcoois: 1-butanol, sec-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol - Cetonas: Metil-etil-cetona (MEK), metil-n-propilcetona, metilisobutilcetona	- T= 20 °C, 35 °C, 50 °C - Razão solvente/óleo 1:1-10:1	- Quanto maior a diferença entre a solubilidade do solvente e dos contaminantes maior a remoção de lamas. - Das cetonas, a MEK obtém a maior percentagem de remoção de lamas (PSR) - No grupo dos álcoois o que obtém maior PSR é o 1-butanol - A PSR é maior para a temperatura de 20 °C
(Reis and Jeronimo, 1990)	Mistura com composição mássica de 0.25 de óleo usado, 0.20 n-hexano, 0.55 2-propanol com KOH	- Concentração do KOH no 2-propanol entre 0 e 20g/L	- Concentrações de KOH entre 1 e 3 g/L traduzem aumentos significativos na PSR
(Nimir et al., 1997)	2-propanol, 1-butanol, MEK	- Razão solvente/óleo: 1:1 – 9:1 - T=25, 28, 50 °C	- Propanol e butanol apresentam melhor PSR - MEK apresenta menor perda de óleo (POL)
(Elbashir et al., 2002)	2-propanol, 1-butanol, MEK	- T=20; 28; 50 °C - Agitação a 275 rpm por 15 minutos	- MEK é o solvente com melhor desempenho relativamente à POL - A T=50 °C há menores POL
(Rincón et al., 2003)	Propano líquido	- P=30; 40; 50; 60 kg/m ³ - Caudal de propano= 1; 2; 3; 4 L/min - Massa de óleo= 25; 50; 75; 100 g - T=20 a 140 °C - Tempo de extração= 0 a 5 horas	- Rendimento não é dependente da pressão - Rendimento maior para maiores massas de óleo, mas menos remoção de metais - Remoção de compostos de oxidação aumenta com o aumento da temperatura - Condições ótimas de operação: P=30 kg/m ³ , T=90 °C, tempo de contacto= 4,5h, massa de óleo=50 g, Caudal de propano= 2 L/min

Tabela 3.1 – Referência a estudos realizados sobre extração por solvente (continuação).

Referência	Solvente	Condições de Operação	Resultados
(Rincón et al., 2005)	2-propanol, 2-butanol, 2-pentanol, MEK, metil n-propil cetona	- Tempo de contacto entre o solvente e óleo: 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 60 min - T= 25 a 60 °C - Razão solvente/óleo: 1:1 - 15:1	- Rendimento aumenta com o aumento da razão solvente/óleo até um ponto e estabiliza - Rendimento aumenta com o peso molecular do solvente - Remoção de impurezas aumenta com o aumento da razão solvente/óleo
(Sterpu et al., 2012)	25% 2-propanol, 25% MEK, 50% 1-butanol	- Razão solvente/óleo: 2:1 – 6:1	- % de óleo recuperado aumenta com a razão solvente/óleo - Razões superiores a 6:1 foram considerados economicamente inviáveis - Remoção de cinzas aumenta até à razão 4:1 e depois começa a diminuir - Razão ótima de 4:1
(Durrani et al., 2012)	MEK, 1-butanol, 2-propanol	- T=20, 30 e 50 °C - Razão solvente/óleo: 1:1 – 7:1 - 2ª extração com n-hexano e 2-propanol para remover óleo que está contido nas lamas	- POL menor e PSR maior com MEK - Diminuição do POL com a temperatura
(Al-Zahrani and Putra, 2013)	MEK, 1-butanol, 2-propanol, triclorotrifluoretano (CFC-113), triclorofluormetano (R-11)	- Razão solvente/óleo: 1:1 - 5:1 - T=23, 30, 40 e 50 °C	- Menor POL para o solvente R-11 - POL diminui com o aumento da razão solvente/óleo - POL diminui com a temperatura
(Diphare and Muzenda, 2013)	n-hexano, tolueno, heptano, butano, 1-hexanol e propanona Agentes de degradação: KOH, LiOH, NaOH		- KOH e n-hexano foi os que apresentaram melhores resultados para % de óleo recuperado sendo 39% e 73.39%, respetivamente
(Yang et al., 2013)	i-butanol/etanolamina (MEA), n-butanol/etanolamina	- Razão solvente/óleo: 1:1 – 11:1 - 1 – 3 g MEA/kg solvente - Tempo de contacto entre o solvente e óleo: 5 – 50 min - T= 10 – 50 °C	- Condições ótimas: T=30 °C; t=20 min; razão solvente/óleo=5:1; concentração de floculante: 2 g/kg solvente - Maior rendimento com o i-butanol/MEA - MEA melhora a floculação e sedimentação
(Mohammed et al., 2013)	n-hexano, 1-butanol, éter de petróleo, 1-hexanol, acetona, tetracloreto de carbono Adição de KOH	- Razão solvente/óleo: 1:1-4:1 - Massa de KOH: 1-3 g	- 1-butanol obteve maior PSR - Aumento da razão solvente/óleo provoca aumento da PSR - PSR máxima para a razão solvente/óleo 3:1
(Hussein et al., 2014)	Metanol, 1-propanol, butanol, isobutanol, propanona, MEK, hexano	- Razão solvente/óleo: 4:1 – 9:1 - Tempo de agitação: 5, 15, 25 min - Velocidade de agitação: 400, 800 1200 rpm - T=25, 40, 60 °C	- Apenas o butanol apresenta melhor rendimento para menor tempo de agitação, velocidade de agitação e temperatura - Maior teor metálico nas extrações em que se usa um álcool como solvente - Teor de enxofre no óleo é maior quando se usam cetonas

Tabela 3.1 – Referência a estudos realizados sobre extração por solvente (continuação).

Referência	Solvente	Condições de Operação	Resultados
(Omolara, Olurotimi, & Olatunji, 2015)	1-butanol, 2-propanol, 1butanol/etanol	- Razão solvente/óleo: 1:1 – 6:1 - T=35, 45, 50 °C - t= 20, 30 min	- PSR aumenta com o tempo de contacto - 1-propanol apresenta maior PSR e menor POL na extração
(Epelle, Lukman, & Otaru, 2016)	Fenol, furfural e metilpirrolidona	- Razão solvente/óleo: 1:1 – 4:1 - T=40, 60, 80, 100 °C	- Rendimento diminui com a temperatura - Rendimento diminui com o aumento da razão solvente/óleo - A 100 °C e com uma razão 4:1 o furfural apresentou maior rendimento (90%)

Pela análise da Tabela 3.1 observa-se que o Butanol e a MEK são utilizados na grande maioria dos estudos efetuados. Este facto deve-se aos álcoois e cetonas com baixo peso molecular não dissolverem o óleo base e caso sejam álcoois e cetonas com longas cadeias moleculares impedem a agregação das impurezas, daí optarem por usar compostos nem com baixo nem muito elevado peso molecular (Rincón et al.,2005). Estes solventes são os que são mais vezes utilizados e os que produzem melhores resultados para a percentagem de remoção de lamas e para o rendimento.

Conclui-se também, que apesar de serem estudadas inúmeras variáveis de processo algumas delas não influenciam significativamente o desempenho do processo. As variáveis que causam variações significativas na percentagem de remoção de lamas e no rendimento são a razão solvente/óleo e a concentração de hidróxido de potássio. Devido à razão solvente/óleo influenciar a miscibilidade entre o óleo base e o solvente e devido à concentração de KOH aumentar o efeito floculante, e assim permitir uma agregação dos contaminantes.

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais

Neste trabalho foram seleccionadas 12 amostras de OLU (designadas A1 a A12), recolhidas em diversos produtores de OLU (oficinas, indústrias e outros) com o objetivo de avaliar a variação da densidade com a temperatura. Adicionalmente, para os ensaios de extração foram recolhidas duas amostras de OLU com características físico-químicas muito diferentes e classificadas como óleos classe A e C, tendo em conta o resultado do teste de coagulação definido por Pinheiro et al. (2017). Este é um teste empírico tipicamente utilizado na indústria de regeneração para avaliar as reações adversas que podem ocorrer na fase de desasfaltação em coluna de destilação entre o OLU e o KOH adicionado no pré-tratamento dos óleos. Todas as amostras de OLU foram recolhidas em produtores Portugueses durante a recolha por camiões cisterna que faz parte do sistema integrado de gestão de OLU implementado no país. Em cada caso, foram recolhidos 0,5 L de amostra, em frascos de plástico e armazenados no escuro para manter a sua integridade até utilização. As amostras classe A e C foram previamente pré-tratadas para remoção de água e sólidos.

Na extração por solvente foram utilizados dois solventes: butanol e MEK. Ao butanol e ao MEK foi adicionado hidróxido de potássio (KOH) em pellets da AzkoNobel Eka.

Tabela 4.1 – Lista de solventes usados nos ensaios de extração

Solvente	Fórmula	Massa molar (g/mol)	Ponto de ebulição (°C)	Fornecedor	Pureza (%)	Viscosidade cinemática (cSt)	Parâmetro de solubilidade (MPa ^{1/2})
1-Butanol	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	74,12	118	Carlo Erba	≥ 99,5	3,63	23,2
MEK	CH ₃ COC ₂ H ₅	60,10	80	Sigma-Aldrich	≥ 99,5	1	19,1

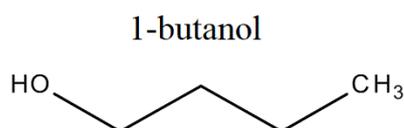


Figura 4.1 – Estrutura química do 1-butanol

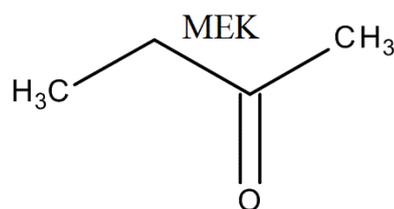


Figura 4.2 – Estrutura química da MEK

4.2. Métodos de caracterização físico-química

4.2.1. Viscosidade cinemática

Para determinação da viscosidade cinemática foi usado um banho TAMSON TV 2000, de acordo com a norma ASTM D445. Selecionaram-se os viscosímetros Cannon-Fenske opaque viscometer série 200 e 300, tendo em conta o valor de viscosidade esperado. A viscosidade cinemática é obtida através da Eq. (4.1),

$$\text{Viscosidade cinemática} = C \times t \quad (4.1)$$

em que C é a constante associada a cada bolbo do viscosímetro de vidro, em mm^2/s^2 e t representa o tempo que a amostra leva a fluir entre o menisco inferior e o menisco superior do bolbo, em s. A temperatura do banho pode ser definida, permitindo assim a medição da viscosidade cinemática a 40 e 100 °C.

4.2.2. Índice de acidez total

O índice de acidez total (TAN) foi determinado por titulação potenciométrica automática com recurso ao titulador volumétrico Metrohm 905 Titrando. Foi usado um elétrodo Solvotrode easyClean com eletrólito de cloreto de lítio em etanol para a medição do potencial.

Adicionam-se 125 mL de um solvente constituído por tolueno, isopropanol e água (50, 49,5 e 0,5 v/v % respetivamente) à massa de amostra pesada de acordo com o valor de TAN esperado. A titulação é efetuada com uma solução de KOH em isopropanol (0,1M). Foi necessário determinar um branco sendo que, essa determinação foi feita apenas com o solvente.

O *software* Tiamo, permite controlar a titulação em tempo real, identifica o ponto de equivalência e a partir da massa de amostra pesada calcula o TAN, através da Eq. (4.2),

$$\text{TAN} = \frac{(V_a - V_{\text{branco}}) \times C_{\text{KOH}} \times f \times M_{\text{KOH}}}{m_a} \quad (4.2)$$

sendo V_a o volume de titulante gasto até ao ponto de equivalência na titulação da amostra (mL), V_{branco} o volume de titulante gasto até atingir o ponto de equivalência na determinação do branco (mL), C_{KOH} é a concentração do KOH no isopropanol (mol/L), f é o fator de correção para a concentração do titulante, M_{KOH} é a massa molar de KOH (g/mol), e m_a é a massa de amostra (g).

4.2.3. Índice de saponificação

O índice de saponificação (IS) foi determinado por titulação potenciométrica automática com recurso ao titulador volumétrico Metrohm 905 Titrando usando o eletrodo Solvotrode com um eletrólito de brometo de tetraetilamônio em etilenoglicol (0,4 mol/L).

De acordo com a norma ASTM D94 é necessário determinar-se um branco. Para isso prepara-se uma solução de 25 mL de KOH 0,5M e 25 mL de MEK. Para a titulação da amostra além dos reagentes adicionados no caso do branco adicionam-se 25 mL de White Spirit (*EC number* 919-446-0) por causa da difícil dissolução de amostras orgânicas nos reagentes utilizados.

Um condensador é ligado ao Erlenmeyer onde se encontra a amostra e deixa-se aquecer por 30 min, após o início do refluxo. Após este período, lava-se o condensador com 50 mL de éter de petróleo para remover resíduos de amostra que tenham ficado retidos nas paredes. Este procedimento acontece tanto para a determinação do branco como da amostra. Por fim, efetua-se a titulação enquanto a amostra ainda está quente com ácido clorídrico 0,5 M.

Através do *software* Tiamo determina-se o IS através da Eq. (4.3),

$$IS = \frac{(V_{\text{branco}} - V_a) \times C_{\text{HCl}} \times M_{\text{KOH}}}{m_a} \quad (4.3)$$

onde V_{branco} é o volume de titulante gasto até ao ponto de equivalência aquando da determinação do branco (mL), V_a é o volume de titulante gasto até atingir o ponto de equivalência na titulação da amostra (mL), C_{HCl} é a concentração de ácido clorídrico na água (mol/L), M_{KOH} é a massa molar de hidróxido de potássio (g/mol), e m_a é a massa de amostra (g).

4.2.4. Fluorescência de raios-X

A fluorescência de raios-X permite a medição da concentração de metais e outros elementos como cloro, enxofre e fósforo, provenientes de aditivos ou da utilização do óleo.

Nesta técnica, uma fonte de raios-X excita os eletrões dos átomos da amostra e, uma vez que cada elemento químico tem uma estrutura atômica única, a emissão dos raios-X pelos átomos permite a caracterização da amostra.

O equipamento usado foi o Rigaku Nex CG, que está parametrizado pela norma ASTM D-4927. Este permite fazer a análise de elementos desde o sódio ao urânio em concentrações desde algumas partes por milhão (ppm) até 1-2% (wt%).

4.2.5. Densidade

Para determinação da densidade das amostras de óleos lubrificantes usados, a diversas temperaturas, o equipamento utilizado foi um densímetro de tubo vibrante DMA 60 da Anton Paar, um banho termostático Julabo F12-ED, que utiliza etilenoglicol como fluido térmico e uma célula de alta pressão DMA 512P, Anton Paar. O DMA 60 determina o período de vibração, mas é no DMA 512P onde se encontra a célula de medida do tubo vibrante e onde o líquido está a uma certa pressão e temperatura. No interior da célula existe um tubo oco em forma de U que está devidamente isolado. Este tubo está sujeito a vibrações, segundo um determinado período de vibração. A densidade do corpo vibrante relaciona-se com o período de vibração deste, através da Eq. (4.4),

$$\rho = B \times \left(\frac{\tau^2}{\tau_0^2} - 1 \right) \quad (4.4)$$

Sendo τ o período, em μs , τ_0 é um parâmetro que varia com a temperatura (Eq.(4.5)) e B é um parâmetro que varia com a pressão e temperatura (Eq. (4.6)).

$$\tau_0 = a \times T^2 + b \times T + c = 2,047 \times 10^{-7} \times T^2 + 8,396 \times 10^{-6} \times T + 3,853 \quad (4.5)$$

$$B = d + e \times T + f \times P = 14951,038 - 20,161 \times T - 1,347 \times P \quad (4.6)$$

Os parâmetros a, b, c, d, e, f foram obtidos através da calibração do densímetro (Sarabando, 2016).

4.3. Procedimento experimental de extração

Pesaram-se previamente os tubos falcon e adicionou-se a massa desejada de OLU e solvente. A massa de cada um depende da razão solvente/óleo, sendo que, no total a massa de óleo e solvente deve ser igual a 20 g. Após a pesagem, as amostras foram introduzidas na placa de aquecimento e agitação num banho a uma temperatura de 25 °C durante 20 minutos. Introduziu-se um agitador magnético em cada falcon, para promover a homogeneização da amostra, a uma velocidade de 500 rpm. De seguida, os tubos de falcon são centrifugados a 4000 rpm, durante 20 minutos para promover a separação da fase sólida que contém aditivos, impurezas e partículas carbonáceas (lamas) da fase líquida (óleo base e solvente).

O passo seguinte é retirar o óleo e solvente dos tubos falcon para balões previamente pesados. Os tubos falcon com as lamas são secos numa estufa durante 2 h a 80 °C de forma a evaporar o solvente que ainda permanecia nos interstícios das lamas.

Os balões com o óleo e solvente são colocados no evaporador rotativo que tem acoplado uma bomba de vácuo STUART RE3022C e um banho STUART RE3000B. No evaporador rotativo o objetivo é recuperar o solvente, através da evaporação deste com o auxílio da bomba de vácuo para baixar o ponto de ebulição e aumentar a quantidade evaporada. O banho é mantido a 150 °C para evaporação do MEK e a 165 °C para o butanol. A evaporação ocorre durante 20 min no primeiro caso e 25 min para o segundo. No final, determina-se a massa de óleo recuperado e assim calcula-se o rendimento através da Eq. (4.7).

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{m_{\text{óleo base}}}{m_{\text{óleo usado}}} \times 100 \quad (4.7)$$

Após os tubos estarem 2 h na estufa adicionou-se n-hexano e isopropanol (numa proporção de 20/80 v/v%, respetivamente) de modo a que a razão solvente/óleo mais lamas seja de 31/1. Esta segunda extração tem como objetivo retirar o óleo presente nos interstícios das lamas. Os tubos são centrifugados durante 25 min a 4000 rpm. Depois de separada a fase líquida (solvente e óleo base) da fase sólida (lamas), secaram-se os tubos na estufa a 80 °C durante 1h. A Figura 4.1 resume o procedimento de extração utilizado. No final, são pesados e calcula-se a percentagem de lamas removidas (PSR) e a percentagem de óleo perdida (POL) através das Eqs. (4.8) e (4.9), respetivamente.

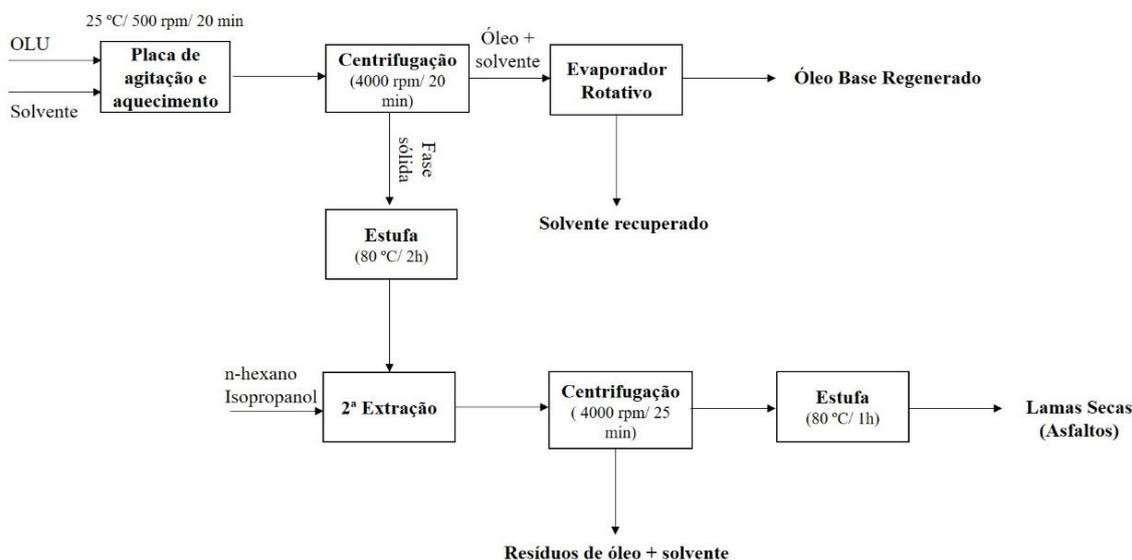


Figura 4.3 – Procedimento de extração

$$\text{PSR (\%)} = \frac{m_{\text{lama seca}}}{m_{\text{óleo usado}}} \times 100 \quad (4.8)$$

$$\text{POL (\%)} = \frac{m_{\text{lama molhada}} - m_{\text{lama seca}}}{m_{\text{óleo usado}}} \times 100 \quad (4.9)$$

4.4. Planejamento de experiências

Foi realizado um planejamento de experiências tendo por base um desenho fatorial do tipo *Box-Behnken design* para estudar a influência da razão solvente/óleo e da concentração de KOH (variáveis independentes) no rendimento e na percentagem de lamas removidas (PSR) (variáveis dependentes). Para tal definiram-se 3 níveis para as variáveis independentes e combinaram-se os diversos níveis entre eles, dando um total de 9 combinações (3^2). O principal objetivo desta estratégia de planejamento fatorial é encontrar as condições ótimas de extração maximizando o PSR e o rendimento.

Utilizou-se o *software* Statistica 7 para o tratamento estatístico dos resultados.

5. Análise e discussão dos resultados

5.1. Caracterização de OLU

Este estudo faz parte de um projeto mais abrangente, onde já foi realizado um trabalho exaustivo de caracterização. Os estudos apresentados nesta secção, permitem assim, complementar estes estudos de caracterização. Deste modo, foram consideradas 12 amostras de OLU (A1 a A12) para avaliar a variação da densidade com a temperatura usando um densímetro de tubo vibrante (Pinheiro et al., 2018). O comportamento da densidade em função da temperatura é representado na Figura 5.1.

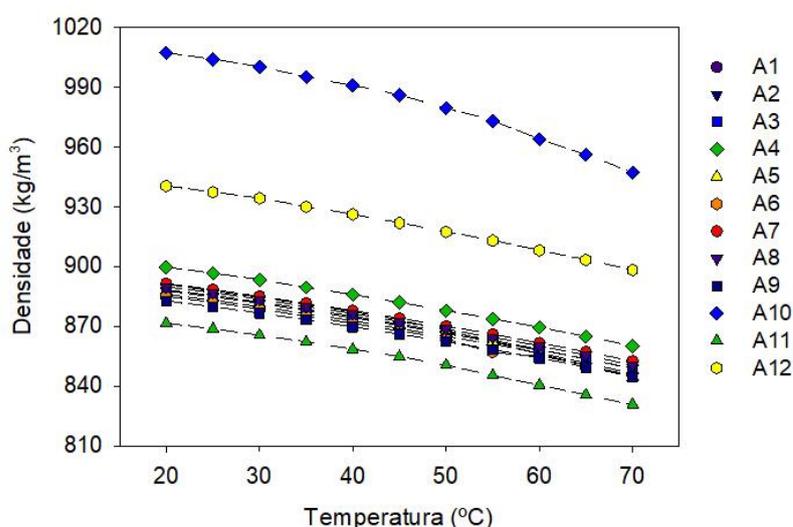


Figura 5.1 – Densidade de amostras de OLU (A1 a A12) em função da temperatura

Tal como era esperado, a grande maioria das amostras a 20 °C apresentam densidade compreendida entre 800 e 900 kg/m³ (Stachowiak and Batchelor, 1993). Com o aumento da temperatura a densidade diminui. Isto deve-se ao facto, de o aumento da temperatura aumentar o volume de amostra devido ao aumento do grau de agitação das moléculas e, consequentemente, o aumento da distância média entre as mesmas, e ao facto de a densidade ser inversamente proporcional ao volume (Fogel'son and Likhachev, 2009). As amostras A10 e A12 têm densidades acima do esperado, o que mostra que óleos lubrificantes usados podem ter diversos contaminantes.

Na Tabela 5.1 encontram-se as características das duas amostras de OLU, da classe A e C recebidas da SOGILUB. Os OLU distinguem-se através do teste de coagulação, este teste é muito utilizado na indústria da regeneração e consiste na adição de hidróxido de potássio ao óleo usado e depois é aquecido a 180 °C. Após este aquecimento o resultado para o óleo classe A é diferente do resultado para o óleo classe C. No caso do óleo classe A não se verificam alterações na matriz de óleo após o aquecimento. No óleo classe C após o aquecimento forma-

se um sabão (matriz de óleo parece um gel) devido às reações de saponificação entre os ésteres presentes neste óleo e o hidróxido de potássio (Pinheiro et al., 2017). Estas amostras foram caracterizadas com mais detalhe do que as anteriores, porque serão usadas nos estudos de extração por solvente.

Tabela 5.1 – Caracterização das amostras de óleo classe A e C

	Classe A	Classe C
Densidade a 15 °C (kg/m³)	870,0	876,2
Viscosidade a 40 °C (cSt)	85,0	66,6
TAN (mg KOH/g)	0,48	1,87
IS (mg KOH/g)	7,4	19,6
Ca (ppm)	1990	1620
Cl (ppm)	123	202
Fe (ppm)	142	212
P (ppm)	761	717
S (%)	1,02	1,13
Zn (ppm)	1020	980

Os resultados mostram que as duas amostras têm características muito distintas, tal como se pretendia para os estudos subsequentes. Diferenças significativas podem ser destacadas em relação à viscosidade, ao índice de saponificação e ao índice de acidez total. Segundo a literatura, o TAN varia entre 0,43 e 4,48 mg KOH/g, portanto as amostras caracterizadas encontram-se neste intervalo, as diferenças devem-se à quantidade de ácidos presentes na amostra. No caso do IS sabe-se que este varia consoante a constituição do óleo base, uma vez que óleos com maior presença de ésteres têm um maior IS. Estudos feitos a óleos lubrificantes usados indicam que esta característica varia entre 5 e 20 mg KOH/g (C. T. Pinheiro et al., 2017).

Também as quantidades de outros compostos são distintas. Este facto deve-se a estas amostras terem origem e aplicações diferentes. O Cálcio é um constituinte presente em grandes quantidades uma vez que estão associados aos detergentes adicionados ao óleo. O Fósforo e o Zinco são constituintes muitas vezes utilizados em aditivos, como por exemplo nos antioxidantes e inibidores da corrosão. A gama de valores destes normalmente encontra-se entre 800 – 1200 ppm (C. T. Pinheiro et al., 2017).

A densidade das amostras de óleo classe A e C são idênticas. A densidade é uma característica que não apresenta grande variabilidade para diferentes amostras de óleo usado tal como comprova a Figura 5.1.

5.2. Estudos de extração por solvente

5.2.1. Seleção dos solventes

Na etapa de extração por solvente, a escolha do solvente é um passo crítico, uma vez que, o óleo base deve ser miscível no solvente e o solvente deve ter a capacidade de rejeitar aditivos e partículas dispersas (Reis and Jerónimo, 1988). Para a escolha dos solventes há três estratégias a considerar, nomeadamente a diferença entre as solubilidades do solvente e dos contaminantes, a existência de estudos sobre o solvente na regeneração de OLU e a capacidade de o solvente extrair o óleo base. A diferença entre as solubilidades do solvente e dos contaminantes é importante porque quanto maior for esta diferença maior é a capacidade de o solvente rejeitar aditivos e impurezas do óleo usado (Elbashir et al., 2002). Outra estratégia por vezes utilizada é a classificação de Burrell's que se baseia na capacidade de os solventes formarem pontes de hidrogénio (Rincón et al., 2005). Neste caso, pode dividir-se a capacidade de extração por solventes em: alta (álcoois, aminas, ácidos, aldeídos), moderada (cetonas, éteres, ésteres) e baixa (hidrocarbonetos).

Habitualmente, os solventes usados são líquidos orgânicos, tais como hidrocarbonetos, cetonas e álcoois, e misturas multicomponente destes, uma vez que, exibem as propriedades requeridas. Álcoois e cetonas com baixo peso molecular não dissolvem o óleo base e se forem álcoois e cetonas de longas cadeias moleculares podem impedir a agregação das impurezas (Rincón et al., 2005).

Para este trabalho a escolha foi feita tendo em conta o desempenho dos solventes em estudos já realizados, o seu carácter “verde” (Pinheiro et al., 2017) e o preço. A escolha recaiu em um álcool e uma cetona com 4 carbonos, o 1-butanol e a MEK.

5.2.2. Seleção de variáveis para o planeamento de experiências

A regeneração de OLU envolve diversas variáveis que podem ser estudadas de forma a perceber a influência destas no processo. Neste trabalho as variáveis estudadas são a razão solvente/óleo e a concentração de KOH. Outras variáveis do processo normalmente estudadas são: a temperatura (Rincón et al., 2005), o tempo de extração (Rincón et al., 2003), o tempo de contacto entre o solvente e o óleo (Yang et al., 2013), velocidade de agitação (Hussein et al., 2014) e pressão de extração (Rincón et al., 2003). Estas variáveis não vão ser estudadas neste trabalho, porque estudos anteriores mostraram que não influenciam significativamente a extração.

A razão solvente/óleo é uma variável que influencia o desempenho da regeneração de OLU, uma vez que esta provoca alterações significativas nas variáveis dependentes (rendimento e PSR). A razão para que o rendimento aumente com o aumento da razão solvente/óleo é que para razões baixas o solvente satura e não consegue dissolver todo o óleo base presente. Mas este aumento é apenas até uma certa razão solvente/óleo porque a fração de óleo base que cada solvente pode dissolver é esgotada. A PSR aumenta com o aumento da razão solvente/óleo, devido a três fatores. O primeiro é que o aumento da razão provoca um aumento na diferença de solubilidade entre a mistura e as impurezas, levando a maior rejeição dos compostos indesejados. Em segundo lugar, a viscosidade diminui com o aumento da razão o que facilita aglomeração das impurezas e, conseqüentemente, estas são mais fáceis de remover. Por fim, para razões de solvente/óleo mais altas a diluição das impurezas é maior o que permite maior destabilização da dispersão de óleo usado (Rincón et al., 2005).

O intervalo de razões solvente/óleo usado neste trabalho vai ser entre 2 e 6. Este intervalo é pequeno, pois só se vai trabalhar na gama onde se verificam variações significativas nas variáveis dependentes. Este intervalo foi obtido com base num estudo realizado para uma ampla gama de razões solvente/óleo de forma a conhecer o comportamento (C.T. Pinheiro et al., 2017).

A outra variável em estudo que influencia o desempenho da regeneração de OLU é a concentração de KOH. A adição de KOH promove a rápida floculação das impurezas. Os grupos OH adicionados neutralizam as repulsões eletrostáticas, quebram as pontes de hidrogénio entre as impurezas polares e os dispersantes, e destabilizam as partículas melhorando a floculação e, conseqüentemente, permite uma maior remoção de lamas (Mohammed et al., 2013). Outro fenómeno que acontece com a adição de KOH é os metais presentes no óleo usado reagirem com iões hidróxido e formarem hidróxidos metálicos que precipitam com o aumento do pH.

Foi realizado um estudo mais exaustivo para compreender o comportamento da PSR com a concentração de KOH, visto que este efeito ainda não está bem percebido na literatura, e de forma a encontrar o intervalo onde a variável independente provoca variações significativas na variável dependente. Foi utilizada uma razão solvente/óleo 3:1, e foi feita a extração para duas classes de óleo diferentes e para os dois solventes utilizados neste trabalho. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 5.2.

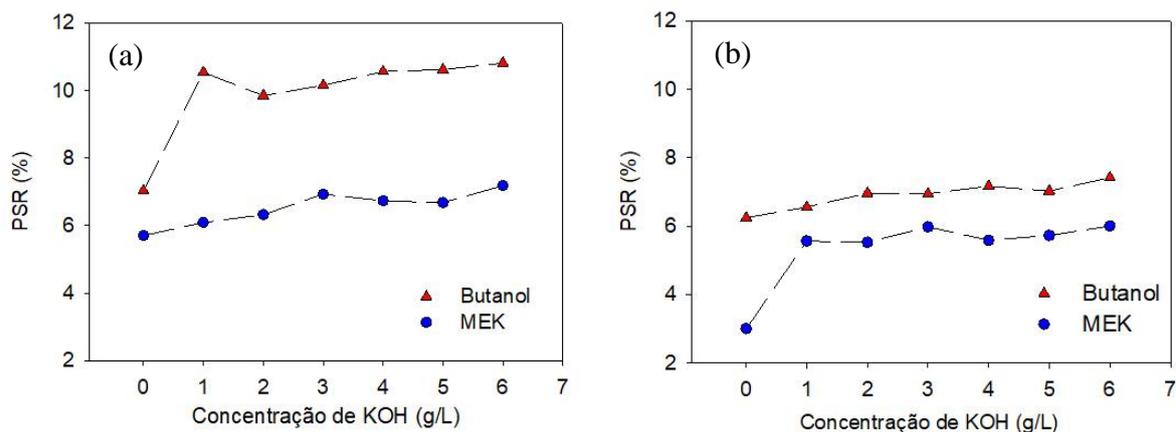


Figura 5.2 – Efeito da adição de KOH na PSR usando uma razão solvente/óleo 3:1 (a) Classe A; (b) Classe C.

Tal como esperado, em geral há um aumento da PSR com a introdução de KOH, mas o aumento da concentração de KOH para valores superiores a 2 g/L não produz variações significativas na PSR em nenhum dos casos. De facto, no caso do óleo classe C utilizando o butanol como solvente não se verifica grande aumento, isto deve-se a este óleo ser composto por ésteres que interagem com o KOH através de reações de saponificação, diminuindo o efeito flocculante deste.

Através deste estudo, definiu-se o intervalo de concentração de KOH com que se vai trabalhar. O intervalo escolhido foi entre 0 e 3 g/L, pois é onde se verificam variações significativas na PSR.

Para o desenho de experiências foi necessário definir três níveis das variáveis do processo. Na Tabela 5.2 encontram-se os níveis e as variáveis escolhidas com base nas justificações referidas anteriormente.

Tabela 5.2 – Variáveis de processo e níveis de cada variável

Variáveis	Nível		
	-1	0	+1
Razão solvente/óleo	2	4	6
Concentração de KOH (g/L)	0	1,5	3

5.2.3. Planeamento de experiências

Do planeamento de experiências obtiveram-se 9 combinações entre os níveis definidos. Portanto, estas nove combinações foram realizadas para cada combinação entre cada óleo e solvente. E para cada combinação realizaram-se três réplicas, o que perfaz um total cento e oito experiências realizadas em laboratório.

Os resultados obtidos para o solvente MEK estão apresentados na Figura 5.3.

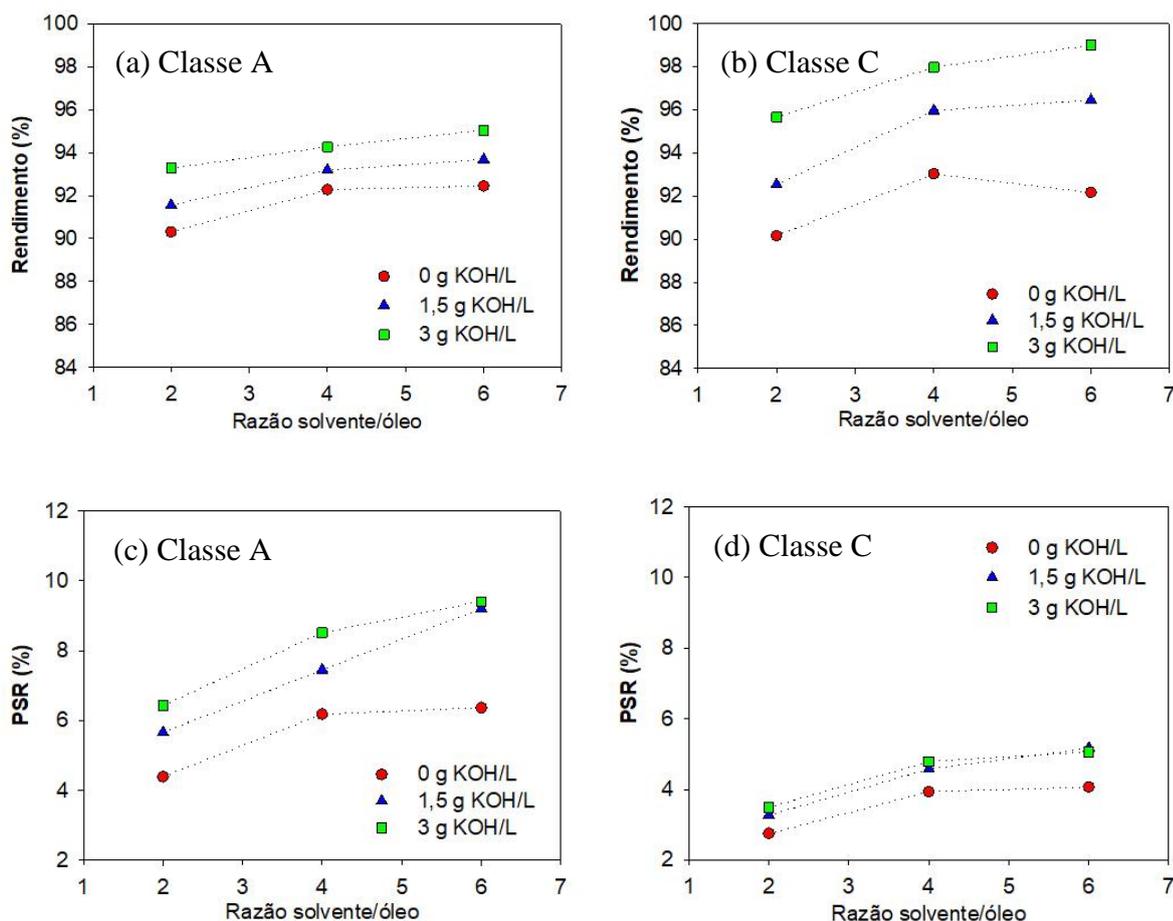


Figura 5.3 – Efeito da razão solvente/óleo e da concentração de KOH para extração com MEK (a) Rendimento com Classe A; (b) Rendimento com Classe C; (c) PSR com Classe A; (d) PSR com Classe C.

Da Figura 5.3 observa-se que o rendimento aumenta com a razão solvente/óleo e com o aumento da concentração de KOH, tal como era esperado. O rendimento aumenta devido ao aumento da razão solvente/óleo provocar maior dissolução do óleo base no solvente. Obteve-se melhores rendimentos para o óleo classe C.

A PSR aumenta com o aumento da razão solvente/óleo e com a concentração de KOH visto que, o KOH promove a rápida floculação das impurezas, havendo uma maior aglomeração destas e consequentemente, uma maior rejeição. Os melhores resultados foram obtidos com o óleo classe A.

Os resultados para a extração com butanol encontram-se na Figura 5.4.

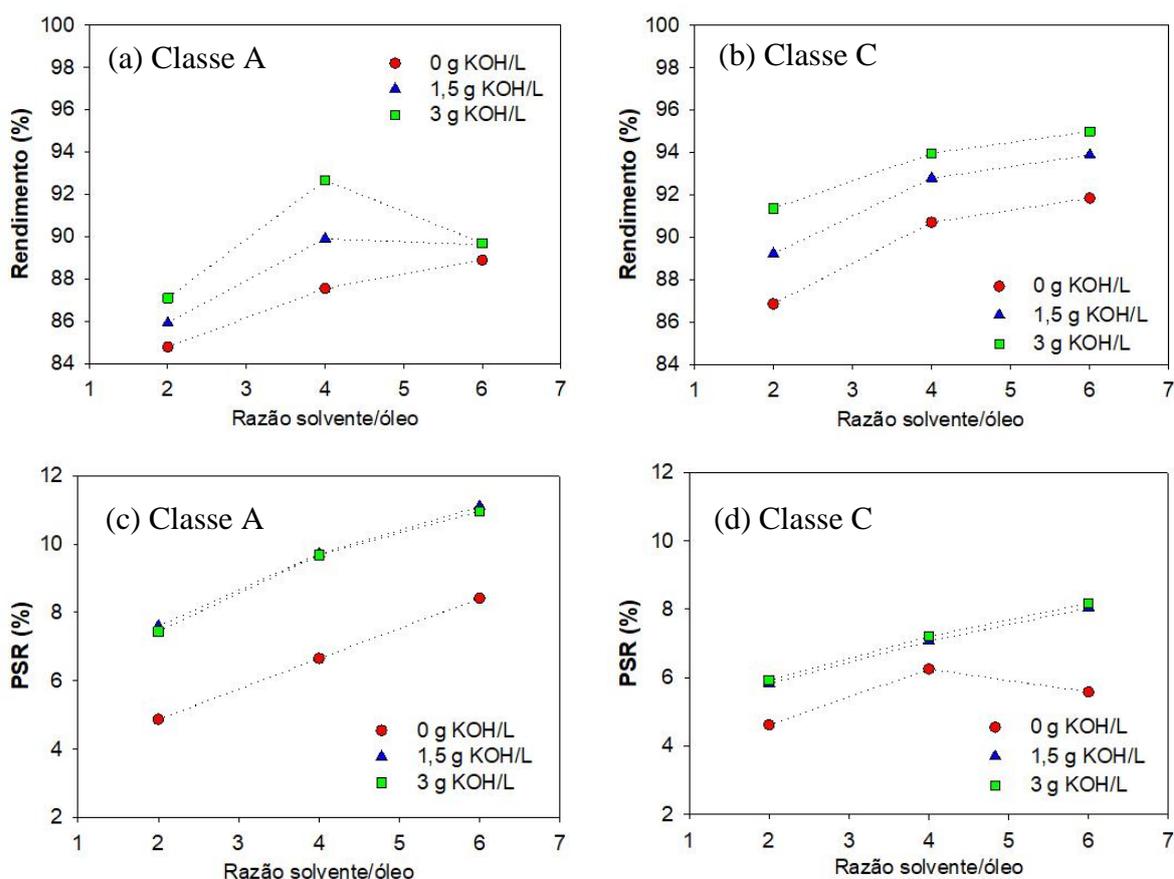


Figura 5.4 – Efeito da concentração de KOH e razão solvente/óleo para extração com butanol (a) Rendimento com Classe A; (b) Rendimento com Classe C; (c) PSR com Classe A; (d) PSR com Classe C.

O comportamento do rendimento com a variação da razão solvente/óleo e da concentração de KOH foi similar ao verificado no caso da extração com MEK. E também foi com óleo classe C que se obtiveram os melhores resultados.

O comportamento da PSR com a variação da concentração de KOH e da razão solvente/óleo também foi bastante semelhante ao obtido com a MEK. O óleo classe A foi que produziu maior remoção de lamas.

Na extração com um determinado solvente registou-se um padrão de comportamento das variáveis dependentes do processo diferente para as duas classes de óleo. Isto deve-se ao facto de as classes possuírem características muito distintas como é o caso do índice de saponificação e do índice de acidez total, como se observa na Tabela 5.1. Também os contaminantes presentes em cada classe são diferentes pois as amostras de cada classe têm origem diferente. A diferença de rendimento obtido para a classe A e C pode dever-se ao parâmetro de solubilidade de cada classe de óleo ser diferente. A maior remoção de lamas verificada no processo de extração aplicado ao óleo classe A pode ser justificada devido ao óleo classe C ter maior índice de

saponificação, o que indica maior probabilidade de ocorrência de reações de saponificação na presença de KOH, e assim este é utilizado nestas reações não exercendo a sua função de provocar a floculação.

Comparando os solventes, com o butanol obtém-se maiores valores de PSR porque este solvente consegue rejeitar maior quantidade de impurezas e aditivos que a MEK. Isto deve-se à maior diferença entre a solubilidade do butanol e dos contaminantes (Reis and Jerónimo, 1988). Quanto ao rendimento obtém-se maiores valores com a MEK, este facto, deve-se ao parâmetro de solubilidade típico de um óleo base ser de cerca de $18 \text{ MPa}^{1/2}$ e como se observa na Tabela 4.1 o solvente com parâmetro de solubilidade mais próximo do parâmetro do óleo base é a MEK o que indica maior miscibilidade entre eles, daí conseguir extrair maior quantidade de óleo.

Do tratamento estatístico destes dados com o *software* STATISTICA obtém-se diagramas de Pareto, os quais são úteis porque indicam os fatores que mais influenciam o desempenho da extração por solvente. Foram estudadas as interações lineares e quadráticas de cada fator e a interação linear entre cada fator. Nas Figuras 5.5 e 5.6 encontram-se os diagramas obtidos para a MEK e o butanol, respetivamente.

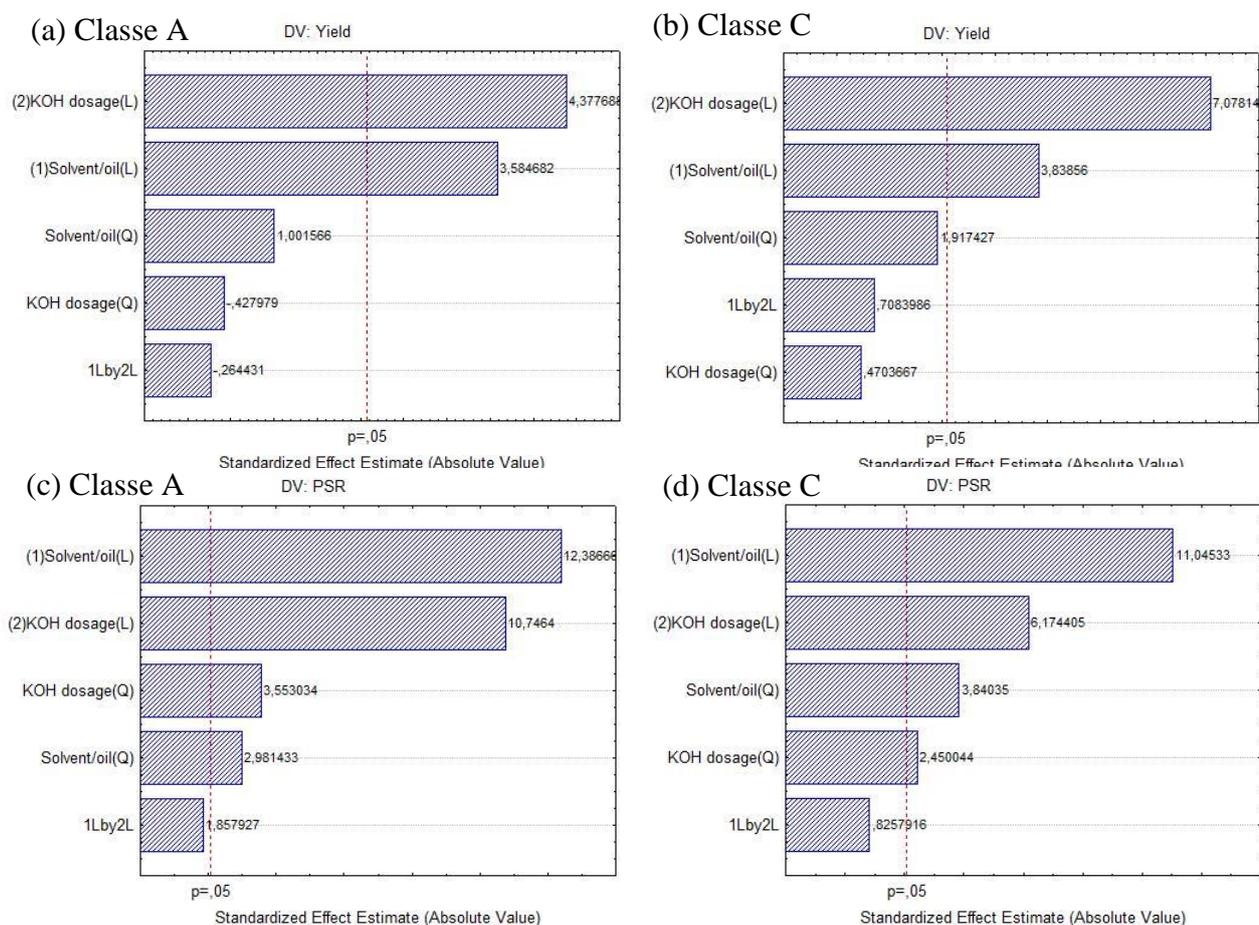


Figura 5.5 – Diagrama de Pareto para extração com MEK (a) Rendimento com o Classe A; (b) Rendimento com o Classe C; (c) PSR com o Classe A; (d) PSR com o Classe C.

Conclui-se então que tanto para o óleo classe A como para o da classe C, apenas as interações lineares da concentração de KOH e da razão solvente/óleo influenciam significativamente o rendimento. No caso da PSR apenas a interação linear entre a razão solvente/óleo e a concentração de KOH não influencia a variável dependente. Mas para ambas as classes as interações mais significativas são as interações lineares da concentração de KOH e da razão solvente/óleo.

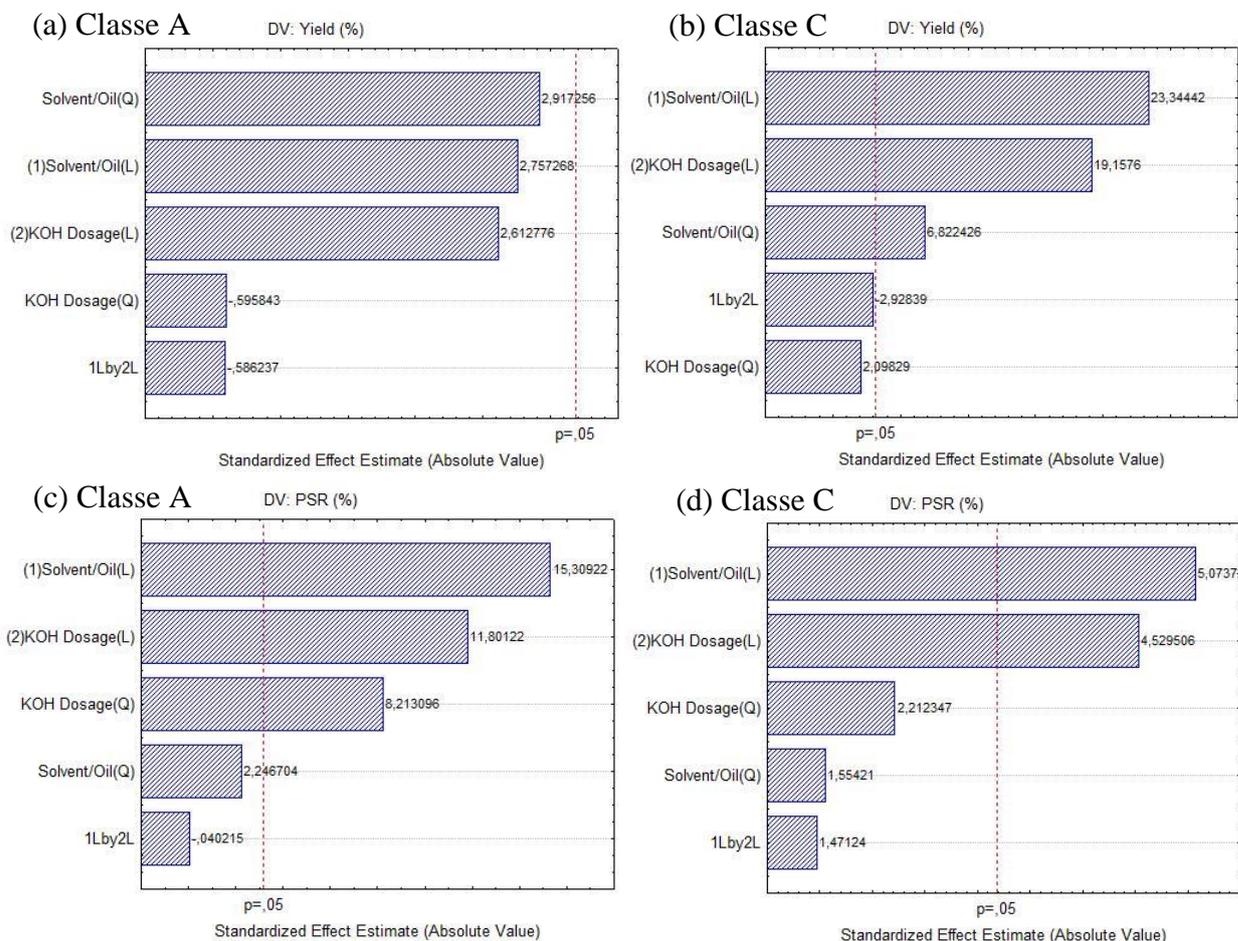


Figura 5.6 – Diagrama de Pareto para extração com butanol (a) Rendimento com o Classe A; (b) Rendimento com o Classe C; (c) PSR com o Classe A; (d) PSR com o Classe C.

Na extração com butanol o rendimento para o óleo classe C é influenciado significativamente pelas interações lineares da concentração de KOH e da razão solvente/óleo. Para a classe A o resultado não é o esperado, uma vez que nenhuma das interações ultrapassa o valor de $p=0,05$ o que indica que nenhuma interação influencia o rendimento. No caso da PSR, tal como para a extração com MEK, em ambas as classes as interações significativas são as interações lineares da razão solvente/óleo e da concentração de KOH.

Em suma, as variáveis independentes, concentração de KOH e razão solvente/óleo, influenciam o resultado das variáveis dependentes independentemente do solvente utilizado ou da classe de OLU usada.

5.2.4. Modelo de previsão

Os dados obtidos experimentalmente foram analisados usando a metodologia de superfície de resposta (MSR). A MSR é um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas usadas de forma a encontrar uma relação adequada entre as variáveis de resposta e as variáveis independentes do processo (Myers et al., 2009). O MSR fornece funções que podem ser representadas como superfície (Bezerra et al., 2008).

De forma a obter-se uma equação de regressão, as diferentes funções de resposta foram geradas e correlacionadas com os dados experimentais. A regressão polinomial de segunda ordem foi a escolhida visto que é a que melhor ajusta os dados com menor desvio padrão. A equação geral da regressão quadrática encontra-se representada na Eq. (5.1).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \times x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} \times x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} \times x_i \times x_j \quad (5.1)$$

Em que Y é a variável dependente (PSR e Rendimento), k é o número de fatores, x_i representa os dois fatores (razão solvente/óleo e concentração de KOH), β_0 é uma constante e β_i , β_{ii} e β_{ij} representam os coeficientes dos termos linear, quadrático e de interação, respetivamente.

Os polinómios de segunda ordem obtidos para a extração com MEK para o óleo classe A encontram-se nas Eqs. (5.2) e (5.3).

$$\begin{aligned} \text{Rendimento (\%)} = & 87,76 + 1,56 \times \text{SOR} - 0,12 \times \text{SOR}^2 + 0,68 \times C_{\text{KOH}} + \\ & 0,09 \times C_{\text{KOH}}^2 - 0,03 \times \text{SOR} \times C_{\text{KOH}} \end{aligned} \quad (5.2)$$

$$\begin{aligned} \text{PSR (\%)} = & 1,32 + 1,77 \times \text{SOR} - 0,15 \times \text{SOR}^2 + 1,42 \times C_{\text{KOH}} - 0,32 \times \\ & C_{\text{KOH}}^2 - 0,09 \times \text{SOR} \times C_{\text{KOH}} \end{aligned} \quad (5.3)$$

As Eqs. (5.4) e (5.5) foram as obtidas para a extração com MEK para o óleo classe C.

$$\begin{aligned} \text{Rendimento (\%)} = & 85,02 + 3,22 \times \text{SOR} - 0,33 \times \text{SOR}^2 + 1,86 \times C_{\text{KOH}} - \\ & 0,14 \times C_{\text{KOH}}^2 + 0,11 \times \text{SOR} \times C_{\text{KOH}} \end{aligned} \quad (5.4)$$

$$\begin{aligned} \text{PSR (\%)} = & 0,54 + 1,31 \times \text{SOR} - 0,12 \times \text{SOR}^2 + 0,60 \times C_{\text{KOH}} - 0,13 \times \\ & C_{\text{KOH}}^2 + 0,02 \times \text{SOR} \times C_{\text{KOH}} \end{aligned} \quad (5.5)$$

Para a extração com butanol para o óleo classe A obtiveram-se as Eqs. (5.6) e (5.7).

$$\text{Rendimento (\%)} = 74,58 + 6,22 \times \text{SOR} - 0,66 \times \text{SOR}^2 + 0,69 \times C_{\text{KOH}} + 0,24 \times C_{\text{KOH}}^2 - 0,13 \times \text{SOR} \times C_{\text{KOH}} \quad (5.6)$$

$$\text{PSR (\%)} = 1,61 + 1,78 \times \text{SOR} - 0,11 \times \text{SOR}^2 + 3,10 \times C_{\text{KOH}} - 0,73 \times C_{\text{KOH}}^2 - 0,002 \times \text{SOR} \times C_{\text{KOH}} \quad (5.7)$$

E, por fim obtiveram-se as Eqs. (5.8) e (5.9) para a extração com butanol para o óleo classe C.

$$\text{Rendimento (\%)} = 80,96 + 3,52 \times \text{SOR} - 0,28 \times \text{SOR}^2 + 2,12 \times C_{\text{KOH}} - 0,15 \times C_{\text{KOH}}^2 - 0,11 \times \text{SOR} \times C_{\text{KOH}} \quad (5.8)$$

$$\text{PSR (\%)} = 2,70 + 1,26 \times \text{SOR} - 0,12 \times \text{SOR}^2 + 1,02 \times C_{\text{KOH}} - 0,30 \times C_{\text{KOH}}^2 + 0,11 \times \text{SOR} \times C_{\text{KOH}} \quad (5.9)$$

Onde SOR é a razão solvente/óleo e C_{KOH} é a concentração de KOH. Os valores do coeficiente de determinação (R^2) para o óleo classe A e C estão representados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Coeficientes de determinação das regressões para os óleos classe A e C

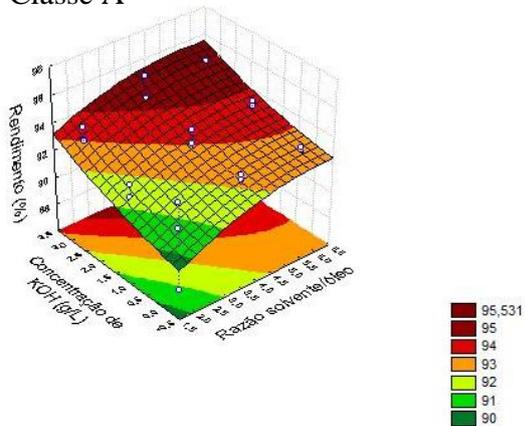
Solvente	Variável dependente	R^2	
		Classe A	Classe C
Butanol	PSR	0,9933	0,9489
	Rendimento	0,8745	0,9969
MEK	PSR	0,9333	0,9005
	Rendimento	0,6131	0,7715

O coeficiente de de determinação é uma medida da qualidade do ajuste de um modelo de regressão em relação aos resultados obtidos experimentalmente. Na grande maioria dos casos o R^2 é maior que 0,90 o que indica uma boa qualidade do ajuste, assim, estes modelos obtidos podem ser usados na previsão de resultados. Os casos onde o ajuste não é tão bom é na previsão do rendimento na extração com MEK tanto para o óleo classe A e C, e portanto os resultados do modelo de previsão são muito diferentes dos resultados experimentais.

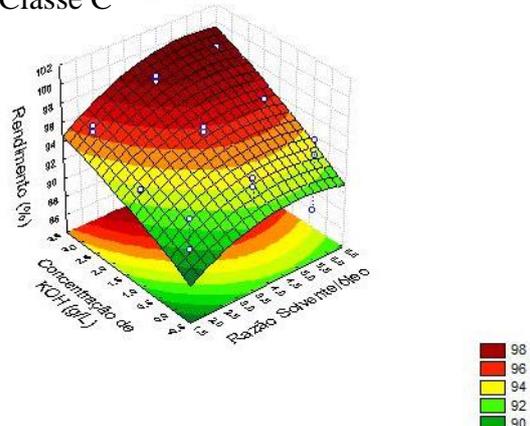
5.2.5. Superfícies de resposta

As equações de regressão apresentadas anteriormente foram representadas graficamente e obtiveram-se as superfícies tridimensionais apresentadas nas Figuras 5.7 e 5.8, para a extração com MEK e butanol, respetivamente.

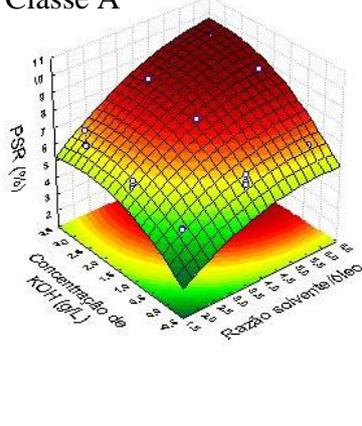
(a) Classe A DV: Yield



(b) Classe C DV: Yield



(c) Classe A DV: PSR



(d) Classe C DV: PSR

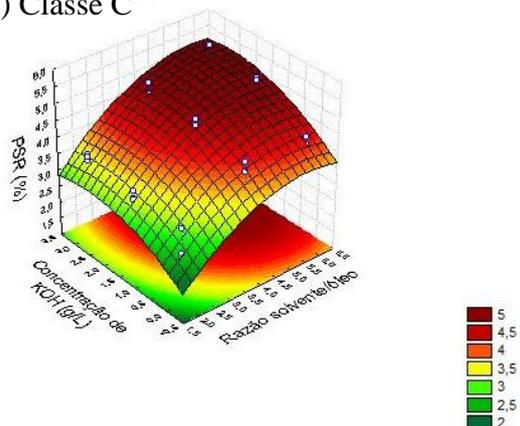


Figura 5.7 – Superfícies de resposta para a extração com MEK (a) Rendimento com classe A; (b) Rendimento com classe C; (c) PSR com classe A; (d) PSR com classe C.

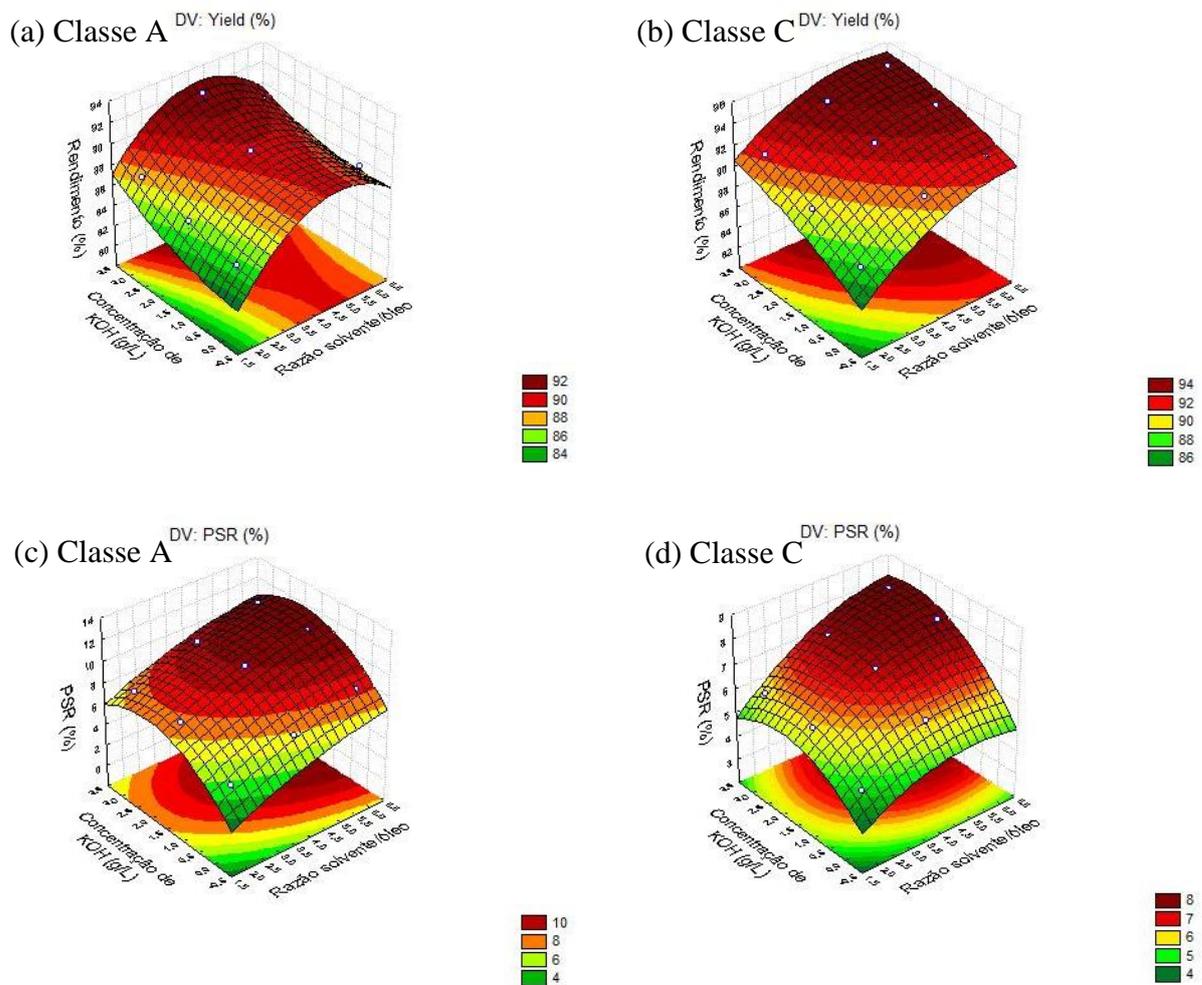


Figura 5.8 – Superfícies de resposta para extração com butanol (a) Rendimento para a classe A; (b) Rendimento para a classe C; (c) PSR para a classe A; (d) Rendimento para a classe C.

Pela análise das Figuras 5.7 e 5.8 pode-se ter uma ideia das condições ótimas de extração. As superfícies mostram a região onde as variáveis dependentes são máximas. Observa-se então, que independentemente da classe do OLU e do solvente utilizado as variáveis de resposta são maximizadas com razões solvente/óleo e concentrações de KOH próximas dos níveis mais altos. Isto deve-se ao rendimento e à PSR aumentarem com o aumento da razão solvente/óleo e concentração de KOH.

5.2.6. Otimização das condições de operação

De forma a obter as condições ótimas de extração que maximizem a PSR e o rendimento, foi realizada uma otimização das funções, PSR e rendimento, utilizando o *software* GAMS. Para tal, utilizou-se o método das somas ponderadas, em que se atribui um peso a cada função objetivo tendo em conta a sua importância e de forma a que os valores da PSR e do rendimento

fossem máximos em simultâneo. Portanto, os pesos atribuídos foram de 60% à PSR e 40% ao rendimento. Estes pesos foram atribuídos visto que o objetivo é remover os contaminantes do óleo, daí ter sido dada mais importância à PSR que ao rendimento, mas o rendimento não pode ser totalmente descartado uma vez que, pretende-se recuperar uma maior quantidade de óleo base. Os pontos ótimos encontrados encontram-se na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Condições ótimas da extração

Solvente	Óleo	Razão solvente/óleo	Concentração de KOH (g/L)	Rendimento (%)	PSR (%)
Butanol	Classe A	5,15	2,75	90,9	11
	Classe C	6	3	94,9	8,2
MEK	Classe A	6	2,79	94,7	9,6
	Classe C	6	3	98,9	5,2

Os pontos ótimos obtidos vão de encontro com a informação que foi retirada da observação das Figuras 5.7 e 5.8. Uma vez, que os pontos ótimos obtidos ou se encontram nos níveis mais altos ou muito próximos destes. Isto deve-se ao rendimento e à PSR aumentarem com a razão solvente/óleo e com a concentração de KOH, e aos níveis mais altos terem sido escolhidos tendo em conta o ponto onde se começava a deixar de verificar influências significativas das variáveis independentes nas variáveis dependentes. A maior remoção de lamas foi obtida para a extração com butanol para o óleo classe A, e o melhor rendimento foi conseguido na extração com MEK para o óleo classe C, como se pode comprovar nas Figura 5.4 (C) e 5.3 (B), respetivamente.

5.2.7. Validação do modelo

Foram feitas 16 novas experiências com novas razões solvente/óleo e concentração de KOH de forma a aferir se os modelos desenvolvidos têm capacidade de previsão. Na Tabela 5.5 estão apresentados os resultados experimentais, os resultados calculados através dos modelos e o erro relativo em cada caso, calculado pela Eq. (5.10).

$$\% \text{ Erro relativo} = \left| \frac{X_{exp} - X}{X} \right| \times 100 \quad (5.10)$$

Onde X_{exp} é o valor da PSR ou do rendimento obtido experimentalmente e o X é o valor do rendimento ou da PSR obtido calculado pelo modelo.

Tabela 5.5 – Validação experimental dos modelos obtidos

	SOR	C _{KOH} (g/L)	PSR exp.(%)	Rendimento exp.(%)	PSR calc. (%)	Rendimento calc. (%)	Erro PSR (%)	Erro Rendimento (%)
Classe A – Butanol	3	2	7,7	87,1	9,2	88,9	17,1	1,9
			8,2	83,2	9,2	88,9	10,7	6,4
	5	2	6,0	87,5	11	90,2	45,4	3,1
			5,4	94,4	11	90,2	51,3	4,7
Classe C – Butanol	3	2	6,2	95,2	6,9	92	10,9	3,6
			6,3	94,9	6,9	92	8,5	3,2
	5	2	5,6	91,2	7,9	94,1	29	3,1
			4,6	94,1	7,9	94,1	42,3	0
Classe A – MEK	3	2	7,6	87,9	7,4	92,9	2,67	5,3
			8,3	90,9	7,4	92,9	13,1	2,2
	5	2	6	89,2	8,9	94	31,9	5,1
			7	91,6	8,9	94	20,7	2,5
Classe C – MEK	3	2	5,2	92,9	4,2	95,6	23,5	2,8
			7,1	92,4	4,2	95,6	66,9	3,4
	5	2	7,5	97,1	5,1	97,3	47,3	0,2
			7,1	93,7	5,1	97,3	40,9	3,6

Observando a Tabela 5.5 conclui-se que os resultados obtidos para a percentagem de remoção de lamas através dos modelos são muito diferentes dos resultados obtidos experimentalmente, tal como, os valores de erro comprovam. No caso dos valores obtidos através dos modelos para o rendimento já são mais próximos, sendo o erro maior de 6,4 %. Portanto os modelos podem ser usados para ter uma ideia do rendimento de uma extração com uma certa razão solvente/óleo e uma certa concentração de KOH.

Foram realizadas 2 réplicas para cada condição operatória, e o desvio padrão da PSR varia entre 0,1 e 0,9 o que mostra variabilidade no processo de extração daí haver dificuldade para os modelos preverem os resultados.

5.3. Qualidade do óleo regenerado

Após realizadas as extrações é importante avaliar a qualidade do óleo regenerado. Para tal, realizaram-se testes para caracterizar o óleo regenerado, que também já tinham sido utilizados para caracterizar os óleos usados antes regeneração.

A amostra de óleo regenerado escolhida foi o óleo classe A tratado com butanol uma vez que foi onde se removeu maior percentagem de lamas. Como o ponto ótimo desta extração foi SOR=5,15 C_{KOH}=2,75, realizou-se uma extração exatamente nestas condições e mediram-se as características do óleo. A Tabela 5.6 permite confrontar as propriedades do OLU antes e após a extração com solvente.

Tabela 5.6 – Caracterização do OLU antes e após a extração com butanol

	Óleo Usado Classe A	Óleo Regenerado	Variação (%)
Viscosidade a 40 °C (cSt)	85,0	42,6	- 49,9
Viscosidade a 100 °C (cSt)	10,7	7,4	- 30,8
Índice de viscosidade	110	139	+ 26,4
TAN (mg KOH/g)	0,48	-	-
Ca (ppm)	1990	901	- 54,7
Fe (ppm)	142	16,5	- 88,4
P (ppm)	761	653	- 14,2
S (%)	1,02	0,63	- 38,2
Zn (ppm)	1020	391	- 61,7

Na Tabela 5.6 observa-se que a viscosidade do óleo regenerado diminuiu entre 30 a 50%, o que influencia a função de lubrificação dos óleos quando utilizados. A diminuição da viscosidade permite uma melhor lubrificação dos equipamentos. O índice de viscosidade melhorou em 26% e, segundo a literatura, sabe-se que os óleos minerais existentes no mercado têm um índice de viscosidade superior a 100 e o óleos sintéticos têm um índice de viscosidade superior a 150 (Stachowiak and Batchelor, 1993).

Em termos de impurezas há uma diminuição significativa, essencialmente no caso do Zn, S, Fe e Ca, sendo que a maior remoção ocorreu para o Fe e diminui cerca de 88%. Esta menor quantidade indica que o óleo regenerado está menos contaminado, e assim permite que possa ser aditivado de forma adequada para obter um óleo lubrificante de qualidade.

Mas a presença dos constituintes presentes na Tabela 5.6 indica que o óleo regenerado ainda requer uma etapa seguinte de tratamento para este poder ser considerado óleo base e ser incorporado na produção de novos óleos lubrificantes.

6. Conclusões e trabalhos futuros

A extração por solvente é uma etapa do processo que tem um bom desempenho na regeneração de óleos usados, visto que remove hidrocarbonetos insaturados e diferentes tipos de contaminantes, o que conseqüentemente promove a melhoria das propriedades do óleo.

Neste trabalho foi estudado o efeito do solvente utilizado e o efeito das variáveis independentes, concentração de KOH e razão solvente/óleo, nas variáveis dependentes, rendimento e percentagem de remoção de lamas para isso foi realizado um planejamento de experiências.

Os resultados experimentais indicaram que o solvente que conduz a maior PSR foi o butanol, e que ambas as variáveis independentes influenciam significativamente as variáveis dependentes. O valor mais alto de PSR obtido experimentalmente foi de cerca de 11% e foi conseguido para o óleo Classe A. Os maiores rendimentos foram obtidos com a MEK para o óleo Classe C e foi cerca de 99%.

Os menores valores de PSR para o óleo classe C são devido à maior presença de ésteres, o que leva a uma reação de saponificação na presença de KOH e assim diminui o efeito flocculante deste.

Quanto ao comportamento da PSR e do rendimento com a variação da concentração de KOH e razão solvente/óleo, os resultados obtidos foram idênticos aos reportados na literatura, ou seja, dentro da gama estudada ambas as variáveis dependentes aumentam com o aumento da concentração de KOH e rácio solvente/óleo.

De forma a conhecer as condições ótimas de extração e tendo em conta os modelos de previsão obtidos, foi feita uma maximização dos modelos de forma a que a PSR e o rendimento fossem máximos em simultâneo. Os resultados indicaram que as condições ótimas são próximas dos níveis máximos, isto é, razão solvente/óleo de 6:1 e concentração de KOH de 3 g/L.

Por fim, a caracterização do óleo após a extração mostra que o tratamento produz uma melhoria significativa nas características do óleo, designadamente na viscosidade que é um parâmetro muito importante na função do óleo lubrificante. Os elementos Zn, S, Fe e Ca foram fortemente removidos, sendo que foram conseguidas remoções de cada composto entre 14 e 88%, durante o processo de extração.

Algumas questões que podem ser melhoradas em trabalhos futuros:

- Testar misturas binárias de solventes.
- Promover melhor a dissolução de KOH na MEK.

- Realizar uma análise económica ao processo de extração.
- Avaliar as características do solvente recuperado.
- Caracterização detalhada das amostras de óleo regenerado.

Bibliografia

- Al-Zahrani, S.M., Putra, M.D., 2013. Used lubricating oil regeneration by various solvent extraction techniques. *J. Ind. Eng. Chem.* 19, 536–539.
- APETRO- Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas, 2012. Lubrificantes http://www.apetro.pt/documentos/inf_lubrificantes.pdf (acedido em 01.06.17).
- API, 2011. Appendix E - API base oil interchangeability guidelines for passenger car motor oils and diesel engine oils. <http://www.api.org/certification-programs/engine-oil-diesel-exhaust-fluid/~media/files/certification/engine-oil-diesel/publications/appendix-e-rev-09-01-11.ashx> (acedido em 02.07.2017).
- Bezerra, M.A., Santelli, R.E., Oliveira, E.P., Villar, L.S., Escalera, L.A., 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* 76, 965–977.
- Cardoso, C., 2012. Regeneração de óleos usados em Portugal http://www.uc.pt/fctuc/deq/cieppqpf/research_seminars/seminars_pdf/regeneracao_oleos_usados_em_Portugal.pdf (accessed 7.1.17).
- Diphare, M., Muzenda, E., 2013. Influence of solvents on the extraction of oil from waste lubricating grease : a comparative study. 2nd Int. Conf. Agric. Environ. Biol. Sci. (ICAEBs 2013) Pattaya, pp. 17–19.
- Diphare, M.J., Pilusa, J., Muzenda, E., Mollagee, M., 2013. A review of waste lubricating grease management. 2nd Int. Conf. Environ. Agric. Food Sci. Kuala Lumpur, pp. 131-134.
- Dresel, W., Mang, T., 2017. Lubricants and lubrication. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Durrani, H.A.L.I., Panhwar, M.I., Kazi, R.A., 2012. Determining an efficient solvent extraction parameters for re-refining of waste lubricating oils. *Mehran Univ. Res. J. Eng. Technol.* 31, 265–270.
- Elbashir, N.O., Al-zahrani, S.M., Mutalib, M.I.A., Abasaed, A.E., 2002. A method of predicting effective solvent extraction parameters for recycling of used lubricating oils 41, 765–769.
- Epelle, E., Lukman, Y., Otaru, A.J., 2016. A comparative study of the solvent powers of phenol , furfural and NMP in improving the viscosity index of spent lubricating oil 3, 8–24.
- Fitch, B., 2017. Understanding the differences between base oil formulations. *Mach. Lubr.*
- Fogel'son, R.L., Likhachev, E.R., 2009. Temperature dependence of liquid volume. *Technical Physics.* 54, 1082-1084.
- Galp, 2015. Fundamentos de refinação. Galp Energ. <http://www.galpenergia.com/PT/agalpenergia/os-nossos-negocios/Refinacao-Distribuicao/ARL/Refinacao/Paginas/Didatico-Refinacao.aspx> (acedido em 03.07.2017)
- Heverly, R., 2012. Lubricant additives. [http://www.stlehouston.com/2HoustonSTLE/2011-2012/Program/Lubricant Additives-Heverly-2012_2_8.pdf](http://www.stlehouston.com/2HoustonSTLE/2011-2012/Program/Lubricant%20Additives-Heverly-2012_2_8.pdf) (acedido em 05.08.2017).
- Hussein, M., Amer, A.A., Gaberah, A.S., 2014. Used lubricating oils re-refining by solvent extraction. *Am. J. Environ. Eng. Sci.* 1, 44–50.

- IHS, 2015. Synthetic lubricants. <https://www.ihs.com/products/chemical-synthetic-lubricants-scup.html> (acedido em 09.07.2017).
- Kajdas, C., 2014. Re-refining technologies, in: Mang, T. (Ed.), *Encyclopedia of lubricants and lubrication*. Springer.
- Kuo, C.-H., 2011. *Tribology - Lubricants and Lubrication*. Intech, Rijeka.
- Maintenance Technology, 2007. Introduction to synthetic lubricants & their applications <http://www.maintenancetechnology.com/2007/05/introduction-to-synthetic-lubricants-a-their-applications/> (acedido em 17.07.2017).
- Mohammed, R.R., Ibrahim, I.A.R., Taha, A.H., McKay, G., 2013. Waste lubricating oil treatment by extraction and adsorption. *Chem. Eng. J.* 220, 343–351.
- Mortier, R.M., Fox, M.F., Orszulik, S.T., 2010. *Chemistry and technology of lubricants*, 3rd ed. Springer, New York.
- Myers, R.H., Montgomery, D.C., Anderson-Cook, C.M., 2009. *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*, 3rd ed. Wiley, New York.
- Nimir, O.M., Mutalib, M.I.A., R.Adnan, 1997. Recycling of used lubrication oil by solvent extraction — a guideline for single solvent design, Institute of Technology PETRONAS, 420-427.
- Omolara, M., Olurotimi, D., Olatunji, O., 2015. Regeneration of used lubricating engine oil by solvent extraction process. *Int. J. Energy Environ. Res.* 3, 1–12.
- Pinheiro, C.T., Ascensão, V.R., Cardoso, C.M., Quina, M.J., Gando-Ferreira, L.M., 2017. An overview of waste lubricant oil management system: Physicochemical characterization contribution for its improvement. *J. Clean. Prod.* 150, 301–308.
- Pinheiro, C.T., Ascensão, V.R., Reis, M.S., Quina, M.J., Gando-Ferreira, L.M., 2017. A data-driven approach for the study of coagulation phenomena in waste lubricant oils and its relevance in alkaline regeneration treatments. *Sci. Total Environ.* 599-600, 2054-2064.
- Pinheiro, C.T., Pais, R.F., Ferreira, A.G.M., Quina, M.J., Gando-Ferreira, L.M., 2018. Measurement and correlation of thermophysical properties of waste lubricant oil. *J. Chem. Thermodynamics.* 116, 137-146.
- Pinheiro, C.T., Quina, M.J., Gando-Ferreira, L.M., 2017. Efficiency of regeneration by solvent extraction for different types of waste oil, in: *The 4th Edition of the International Conference Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities*. CRC Press.
- Reis, M.A., Jeronimo, M.S., 1990. Waste lubricating oil rerefining by extraction-flocculation. 2. a method to formulate efficient composite solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 432–436.
- Reis, M.A., Jerónimo, M.S., 1988. Waste lubricating oil rerefining by extraction-flocculation. 1. A scientific basis to design efficient solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 27, 1222–1228.
- Rincón, J., Cañizares, P., García, M.T., 2005. Waste oil recycling using mixtures of polar solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 7854–7859.
- Rincón, J., Cañizares, P., García, M.T., Gracia, I., 2003. Regeneration of used lubricant oil by propane extraction. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 4867–4873.
- Rudnick, L.R., 2006. *Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants : chemistry and*

- technology, CRC/Taylor & Francis Group, Boca Raton.
- Sarabando, J.S., 2016. Calibração de um densímetro de tubo vibrante e determinação da massa volúmica de líquidos iónicos em função da pressão e da temperatura. Dissertação de Mestrado, Universidade de Coimbra.
- SOGILUB, 2016. Relatório de actividades.
<http://www.sogilub.pt/documentos/resumora2016.pdf> (acedido em 10.07.2017)
- SOGILUB, 2017. O que são óleos lubrificantes usados? <http://www.sogilub.pt/produtores-de-oleos-usados/o-que-sao-oleos-lubrificantes-usados> (acedido em 15.08.2017)
- Speight, J.G., Exall, D.I., 2014. Refining Used Lubricating Oils. CRC Press Taylor and Francis, Boca Raton.
- Stachowiak, G.W., Batchelor, A.W., 1993. Engineering tribology, Elsevier, Amsterdam.
- Sterpu, A.-E., Dumitru, A.I., Popa, M.-F., 2012. Regeneration of used engine lubricating oil by solvent extraction. Versita 23, 149–154.
- Totten, G.E., Westbrook, S.R., Shah, R.J., 2003. Fuels and lubricants handbook: technology, properties, performance, and testing. Astm Intl, New York.
- Wright, J., 2012. The fundamentals of mineral base oil refining. Mach. Lubr.
- Yang, X., Chen, L., Xiang, S., Li, L., Xia, D., 2013. Regeneration of waste lubricant oil by extraction-flocculation composite refining. Ind. Eng. Chem. Res. 52, 12763–12770.