



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO COM O USO
DE MATERIAIS ADSORVENTES

Discente: Mirna Sales Loiola Rosa

Orientador: Professor Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior

Coorientador: Professor Dr. Francisco Cardoso Figueiredo

Teresina – Piauí, 2019.

MIRNA SALES LOIOLA ROSA

**CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO COM O USO
DE MATERIAIS ADSORVENTES**

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito obrigatório à obtenção do título de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais.

ORIENTADOR: Professor Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior
COORIENTADOR: Professor Dr. Francisco Cardoso Figueiredo

Teresina-Piauí, 2019.

FICHA CATALOGRÁFICA
Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco
Serviço de Processamento Técnico

R788c Rosa, Mirna Sales Loiola.
Clarificação de óleo lubrificante usado com o uso de materiais adsorventes / Mirna Sales Loiola Rosa. – 2019.
98 f.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2019.
“Orientador: Professor Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior”.
“Coorientador: Professor Dr. Francisco Cardoso Figueiredo”.

1. Argila. 2. Clarificação. 3. Melamina. 4. Óleo Lubrificante Usado. I. Título.

CDD 620.14

FOLHA DE APROVAÇÃO – DEFESA DE TESE

DISCENTE: Mirna Sales Loliola Rosa

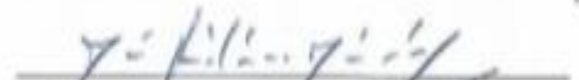
TÍTULO DO PROJETO: "CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO COM O USO DE MATERIAIS ADSORVENTES".

ORIENTADOR: Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior

BANCA EXAMINADORA:

ASSINATURA

Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior - UFPI
(Presidente)



Prof. Dr. Francisco Cardoso Figueiredo - UFPI
(Coorientador)



Prof. Dr. José Milton Elias De Matos - UFPI
(Examinador Interno)



Profa. Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura – UFPI
(Examinador Interno)



Prof. Dr. José Francisco dos Reis Sobrinho - IFPI
(Examinador Externo)



Prof. Dr. Ayrton de Sá Brandim - IFPI
(Examinador Externo)



DATA DA AVALIAÇÃO: 18 de Dezembro de 2019.

HORÁRIO: 15:00h

LOCAL: Auditório do PPGCM/UFPI

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Juserisse Sales Rosa e Marilene Loiola Sales Rosa, meus irmãos Jussandra Sales Loiola Rosa e Joel Sales Soares Neto, aos meus professores Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior, Dr. Francisco Cardoso Figueiredo, Dr. Timm Knoerzer, Dr. Geraldo Soares de Souza, Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto, Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho, aos amigos Amanda Beatriz, Ariadna Feitosa Lustosa, Lara Caroline, Máyra Laís, Laís Nádja, Fátima Maria, Débora Damasceno, Débora Juliete, Emília Moura, Naiana, Thalles Moura Fé, Conceição, Evania Carvalho, Rogério Almiro, Gisa, Alan Ícaro que compõem o alicerce necessário para o êxito no meu crescimento como profissional e como pessoa.

AGRADECIMENTOS

A *Deus*, pelo dom da vida e por estar comigo em todos os momentos difíceis;

Aos meus pais, *Juserisse e Marilene*, pelo amor e educação que recebi necessários para a pessoa que sou hoje, e aos meus irmãos, *Joel Sales* e *Jussandra Sales*, pelo apoio emocional e perseverança;

A meus amigos técnico de laboratório *Elton Marks de Araujo Braz, Edgar Alves Araujo Junior, André Filipe Sousa Loiola, Bernardo Ferreira Pinto* que enviaram os resultados das análises no prazo;

Aos professores *Dr. José Milton Elias de Matos, Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura, Prof. Dr. Ayrtton de Sá Brandim, Dr. José Francisco dos Reis Sobrinho, Dr. Rafael Marinho Bandeira* por terem aceitado participar da minha banca de defesa de doutorado e pela grande contribuição na correção da minha tese;

Aos colegas de curso (*Fabrcia Castro, Ferdinando Marco, Fernando Matos, Leandro de Miranda, Gabriela Celso, Marcel Leiner, Luzana Brasileiro, Marcus Vinícius, José Regilmar, Francisca Pereira, Maria Onaira*). Ao meu amigo *Kelson Silva*, pela *formatação dos meus artigos e tese*.

Aos colegas da bioeletroquímica (*Marlo, Natália, Valéria, Inês Maria, Maelson e Evania Carvalho*).

Em especial ao meu orientador, *Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Júnior*, e co-orientador, *Prof. Dr. Francisco Cardoso Figueiredo, Prof. Dr. Timm Knoerzer, Prof. Dr. Geraldo Soares de Souza* pelo suporte e dedicação com que me orientaram, pois sem eles não seria possível a concretização desta minha realização.

Aos amigos *Amanda Beatriz, Ariadna Feitosa Lustosa, Lara Caroline, Máyra Laís, Laís Nádja, Fátima Maria, Débora Damasceno, Débora Juliete, Emília Moura, Naiana, Thalles Moura Fé, Conceição, Evania Carvalho, Rogério Almiro, Gisa, Alan*

Ícaro, Amanda Andrade, Karol, que compõem o alicerce necessário para o êxito no meu crescimento como profissional e como pessoa.

Aos professores **Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto, Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho.**

Á **CAPES** pela bolsa de doutorado que foi essencial para o incentivo e custeio do meu trabalho.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	vi
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
APRESENTAÇÃO.....	1
CAPÍTULO 1: O USO DE MATERIAIS ADSORVENTES NA CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO	2
RESUMO	4
ABSTRACT	5
1. INTRODUÇÃO	6
2. METODOLOGIA	7
3. CONTAMINANTES DO ÓLEO LUBRIFICANTE USADO.....	7
4. MATERIAIS ADSORVENTES.....	10
5. MATERIAIS ADSORVENTES MODIFICADOS QUIMICAMENTE	15
6. TRATAMENTO DO ÓLEO LUBRIFICANTE USADO POR SOLVENTES E MATERIAIS ADSORVENTES	16
7. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES NOVO, USADO E TRATADO.	19
8. CONCLUSÃO	20
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	20
CAPÍTULO 2: CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO POR APLICAÇÃO DE ARGILAS QUIMICAMENTE MODIFICADA.....	30
RESUMO	32
ABSTRACT	33
1. INTRODUÇÃO	34
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	36
2.1. Preparação da Argila	37
2.2. Modificação Química da Argila	37
2.3. Difração de Raios X (DRX)	38
2.4. Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	38
2.5. Área Superficial Específica (BET)	39
2.6. Análise Térmica	39
2.7. Extração e Rendimento do Óleo Base.....	39
2.8. Aplicação das Amostras de Argilas Como Clarificante do Óleo Base.....	40
2.9. Caracterização Físico-Química das Amostras de Óleo.....	40

2.9.1.	Análise colorimétrica	41
2.9.2.	Viscosidade cinemática	41
2.9.3.	Número total de acidez	42
2.9.4.	Teor de cinzas	42
2.9.5.	UV-VIS análises	42
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
3.1.	Análise de DRX	42
3.2.	Análise de FTIR	44
3.3.	Análise de Área Superficial Específica (BET)	46
3.4.	Análise Termogravimétrica	47
3.5.	Extração e Rendimento do Óleo Base	49
3.6.	Caracterização Físico Química do Óleo Lubrificante Novo (OLN), Óleo Lubrificante Usado (OLU), Óleo Lubrificante Clarificado com Argila Natural (OICANAT), Óleo Lubrificante Clarificado com Argila Tratada Com KOH (OICATOH) e Óleo Lubrificante Clarificado com Argila Tratada Com H ₂ SO ₄ (OICATH ₂ SO ₄)	50
3.7.	Análise UV-VIS das Amostras de Óleo	51
4.	CONCLUSÃO	52
CAPÍTULO 3: CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO POR MELAMINA E MELAMINA SÍLICA		58
RESUMO		60
ABSTRACT		61
1.	INTRODUÇÃO	62
2.	PARTE EXPERIMENTAL	63
2.1.	Reagentes	63
2.2.	Preparação da Melamina Sílica	64
2.3.	Caracterização do Adsorvente	65
2.3.1.	Difração de raios x (DRX)	65
2.3.2.	Infravermelho por transformada de fourier (FTIR)	65
2.3.3.	Área superficial específica (BET)	65
2.3.4.	Análise térmica	66
2.4.	Extração e Rendimento do Óleo Base	66
2.5.	Aplicação das Amostras como Clarificante do Óleo Base	67
2.6.	Caracterização Físico-Química das Amostras de Óleo	67
2.6.1.	Análise colorimétrica	68
2.6.2.	Viscosidade cinemática	68
2.6.3.	Número total de acidez	68
2.6.4.	Teor de cinzas	69

2.7	Análise UV-VIS	69
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
3.1.	Caracterização dos Adsorventes	69
3.1.1.	Análise de DRX	69
3.1.2.	Análise FTIR	70
3.1.3.	Análise BET	73
3.1.4.	Análise de termogravimetria (TG)	74
3.2.	Extração e Rendimento do Óleo Base	76
3.3.	Caracterização Física – Química dos Óleo Lubrificante Novo (OLN), Óleo Lubrificante Usado (OLU) e Óleo Lubrificante Clarificado com Melamina e Melamina Sílica (OLCM, OLCMS)	76
3.4.	Análise no UV-Visível	77
4.	CONCLUSÃO	78
5.	REFERÊNCIAS	78

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1: O USO DE MATERIAIS ADSORVENTES NA CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO

Figura 1: Fórmula estrutural dos argilominerais do tipo 1:1 em (A) e 2:1 em (B).

Figura 2: Representação da fórmula estrutural das esmectitas.

Figura 3: Esquema da estrutura do cristal de palygorskita.

Figura 4: Representação da estrutura da celulose.

Figura 5: Ilustração da estrutura da lignina.

Figura 6: Ilustração da estrutura da quitosana.

Figura 7: Ilustração da estrutura da melamina.

Figura 8: Reação de síntese de melamina e formaldeído resultando em hexametilmelamina.

CAPÍTULO 2: CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO POR APLICAÇÃO DE ARGILAS QUIMICAMENTE MODIFICADA.

Figura 1: Ilustração da troca catiônica entre os íons H^+ do ácido e os cátions da argila.

Figura 2: Mecanismo de adsorção por atração eletrostática entre a argila e corante aniônico ($R - SO_3^{-1}$).

Figura 3: Mecanismo de adsorção por ligação covalente entre a argila e corante catiônico (D^+).

Figura 4: Ilustração da preparação da argila.

Figura 5: Ilustração das etapas de modificação química da argila tratada com KOH (ATKOH) em A e argila tratada com H_2SO_4 (ATH $_2SO_4$) em B.

Figura 6: Representação das etapas de extração e rendimento do óleo base.

Figura 7: Cor dos óleos após o tratamento com as amostras de argila ácida em A, argila básica em B e argila natural em C.

Figura 8: Perfil cristalográfico das amostras de ANAT em A, ATH_2SO_4 em B e ATKOH em C.

Figura 9: FTIR das amostras de ANAT em A, ATH_2SO_4 em B e ATKOH em C.

Figura 10: Isotermas de adsorção-dessorção de Nitrogênio.

Figura 12: Espectro de absorção visível de OLN, OLCATKOH, OLCANAT, OLCATH₂SO₄ e OLU.

CAPÍTULO 3: CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO POR MELAMINA E MELAMINA SÍLICA

Figura 1: Reação de síntese de melamina e formaldeído resultando em hexametilmelamina.

Figura 2: Ilustração das etapas de síntese do polímero melamina sílica.

Figura 3: Representação das etapas de extração e rendimento do óleo base.

Figura 4: Cor dos óleos após o tratamento com melamina em A e melamina sílica (MS) em B.

Figura 5: Difratoograma das amostras de melamina e melamina sílica (MS).

Figura 6: FTIR das amostras de melamina em A e MS em B.

Figura 7: Isoterma de adsorção-dessorção de Nitrogênio da MS e melamina.

Figura 8: Curvas de análise TG/DTG das amostras de melamina em A e melamina sílica em B.

Figura 9: Espectro visível de absorbância do óleo lubrificante novo (OLN), óleo lubrificante clarificado com melamina sílica (OLRMS), óleo lubrificante clarificado com melamina (OLRM) e óleo lubrificante usado (OLU).

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1: O USO DE MATERIAIS ADSORVENTES NA CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO

Tabela 1: Tipos de solventes, proporção solvente/óleo, rendimento do óleo base e seus respectivos materiais adsorventes.

Tabela 2. Características físico-químicas dos óleos básicos tratados.

CAPÍTULO 2: CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO POR APLICAÇÃO DE ARGILAS QUIMICAMENTE MODIFICADA.

Tabela 1: Atribuição das bandas de vibração no espectro infravermelho de argila.

Tabela 2: Resultados de área superficial específica e volume dos poros de ANAT, ATH_2SO_4 e ATKOH.

Tabela 3: Resultado de análises térmica dos materiais adsorventes.

Tabela 4: Caracterização físico química de OLN, OLU, OLCANAT, OLCATKOH e $\text{OLCATH}_2\text{SO}_4$ e os limites estabelecidos pela ASTM que estabelece as especificações para a comercialização de óleos lubrificantes tratados.

CAPÍTULO 3: CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO POR MELAMINA E MELAMINA SÍLICA

Tabela 1: Reagentes utilizados no processo de tratamento químico da melamina e suas respectivas especificações e fornecedores.

Tabela 2: Reagentes utilizados no processo de extração do óleo base e suas respectivas especificações e fornecedor.

Tabela 3: Atribuição das bandas de vibração no espectro infravermelho da melamina e da melamina sílica.

Tabela 4. Resultado da área superficial específica e volume do poro das amostras de melamina e melamina sílica.

Tabela 5: Representação dos resultados da caracterização físico-química dos óleos lubrificantes: novo (OLN), usado (OLU) e clarificados (OLCM e OLCMS) e os limites estabelecidos pela ASTM que estabelece as especificações para a comercialização de óleos lubrificantes tratados.

RESUMO

Os materiais adsorventes, tais como, argilas, casca de arroz, bagaço de cana de açúcar, quitosana, celulose, dentre outros, apresentam estruturas morfológicas porosas de adsorção de corantes por ocorrência de alta área superficial específica dessas estruturas. Além disso, apresentam superfícies carregadas negativamente que também favorecem o processo de adsorção de contaminantes orgânicos e inorgânicos catiônicos. Logo, estes materiais vêm sendo estudado no tratamento de óleo lubrificante usado. Neste contexto, este trabalho tem como um dos objetivos caracterizar os materiais adsorventes, argila natural, argila tratada com KOH, argila tratada com H₂SO₄, melamina e melamina sílica por DRX, FTIR, SSA e análise térmica. Observar a sua mudança estrutural e correlacionar suas estruturas com a capacidade de clarificação do óleo lubrificante usado. A capacidade de clarificação do óleo lubrificante usado pelos materiais adsorventes foi confirmada por colorimetria e UV-VIS, onde as amostras de argila ácida e melamina sílica obtiveram os melhores resultados, devido sua elevada área superficial específica.

Palavras-Chaves: argila, melamina, clarificação, óleo lubrificante usado.

ABSTRACT

Adsorbent materials, such as clays, rice husks, sugarcane bagasse, chitosan, cellulose, among others, have porous morphological structures of dye adsorption due to the high specific surface area of these structures. In addition, they have negatively charged surfaces that also favor the adsorption process of cationic organic and inorganic contaminants. Therefore, these materials have been studied in the treatment of used lubricating oil. In this context, this work aims to characterize the adsorbent materials, natural clay, KOH-treated clay, H₂SO₄ treated clay, melamine and silica melamine by DRX, FTIR, SSA and thermal analysis. Observe their structural change and to correlate their structures with the clarity of the used lubricating oil. The clarification capacity of the lubricating oil used by the adsorbent materials was confirmed by colorimetry and UV-VIS, where the acid clay and silica melamine samples obtained the best results due to their high specific surface area.

Keywords: clay, melamine, clarification, used lubricating oil.

APRESENTAÇÃO

Este trabalho de tese está dividido em três capítulos, capítulo I: O uso de materiais adsorventes na clarificação de óleo lubrificante usado; capítulo 2: clarificação de óleo lubrificante usado por aplicação de argilas quimicamente modificada; capítulo 3: Clarificação de óleo lubrificante usado por melamina e melamina sílica.

No capítulo I será visto artigo de revisão da literatura que trata o óleo lubrificante usado com o uso de solventes e posteriormente, utilizam materiais adsorventes naturais e/ou ativados na clarificação de óleo lubrificante usado.

No capítulo II será um estudo sobre a clarificação do óleo lubrificante usado com a utilização das argilas natural, tratada com KOH e tratada com H₂SO₄. Além disso, a caracterização por Difração de raios X (DRX), Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Análise de Área Superficial (BET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise térmica para as amostras de argila. Já para as amostras de óleo lubrificante novo, óleo lubrificante usado e óleos lubrificantes tratados serão mostrados os resultados das caracterizações físico-química de viscosidade cinemática a 40°C em mm²/s e a 100°C em mm²/s, cor, teor de acidez (mgKOH/g), teor de cinzas (massa, %).

No capítulo III será mostrada a clarificação do óleo lubrificante usado tratado com melamina e melamina sílica. Além disso, a caracterização por Difração de raios X (DRX), Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Análise de Área Superficial (BET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise térmica para as amostras de argila e resultados das caracterizações físico-química de viscosidade cinemática a 40°C em mm²/s e a 100°C em mm²/s, cor, teor de acidez (mgKOH/g) e teor de cinzas (massa, %) para as amostras de óleo lubrificante novo, óleo lubrificante usado e óleos lubrificantes tratados.

**CAPÍTULO 1: O USO DE MATERIAIS ADSORVENTES NA CLARIFICAÇÃO
DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO**

O USO DE MATERIAIS ADSORVENTES NA CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO

Mirna Sales Loiola Rosa^{1*}, Francisco Cardoso Figueiredo ² e José Ribeiro dos Santos
Júnior ³

1, 2 e 3 Laboratório de Bioeletroquímica – LAB, Departamento de Química,
Universidade Federal do Piauí – UFPI, Teresina – PI, Campus Universitário Ministro
Petrônio Portella
Bairro Ininga - Teresina - PI -CEP: 64049-550.*

[^{1*}mirnasales01@hotmail.com](mailto:mirnasales01@hotmail.com)

[²fcfigueiredo19@hotmail.com](mailto:fcfigueiredo19@hotmail.com)

[³jribeiro@ufpi.edu.br](mailto:jribeiro@ufpi.edu.br)

RESUMO

Com base na literatura, os materiais adsorventes são de baixo custo e facilmente encontrados na natureza, sendo vendidos comercialmente. Esses materiais contêm grupos funcionais que se ligam por atração eletrostática e/ou ligação covalente, promovendo a remoção de corantes. Assim, têm sido usados no processo de clarificação, como uma rota de tratamento do óleo lubrificante usado. As argilas ativadas com ácido foram as mais usadas no processo de clarificação. A primeira etapa consiste no processo de extração, onde são usados solventes com até quatro átomos de carbono. Na revisão, o butanol foi o solvente mais utilizado no processo de extração. O melhor rendimento do óleo tratado foi de 87,6% na proporção de 3:1 de solvente/óleo. No entanto, boa parte dos artigos revisados não realizaram as caracterizações físico-químicas do óleo tratado.

Palavras-Chaves: clarificação, extração, óleo lubrificante usado.

ABSTRACT

Based on the literature, adsorbent materials are low cost and easily found in nature contain functional groups that bind chemically by covalent bonding and/or hydrogen with dyes, removing the color. Thus, they have been used in the second stage of the used lubricating oil treatment process, the clarification. Acid-activated clays were the most used in the clarification process. The first step is the extraction process, where solvents with up to four carbon atoms are used. In the review, butanol was the most used solvent in the extraction process. The best base oil yield was 87,6% in proportion to 3:1 solvent to oil. However, most of the reviewed articles did not perform the characterizations physicochemical of treated oil.

Keywords: clarification, extraction, used lubricating oil.

1. INTRODUÇÃO

O óleo lubrificante tem como componente principal o óleo básico parafínico (hidrocarbonetos de cadeia linear ou ramificada) ou naftênico (cicloparafinas) refinado a partir de petróleo bruto ou sintetizado em laboratório e suas características são controladas misturando-o á aditivos, tais como, partículas metálicas (Zn, Cd, Cr, Pb, Fe), polímeros poli-alfa-olefinas, poli-isobuteno, asfalteno, dentre outros, para neutralizar os ácidos gerados durante a combustão e reduzir a reação de oxidação (Tsai, 2011; Silveira, *et al.* 2006).

No entanto, o lubrificante sofre alterações de cor, viscosidade cinemática, acidez, dentre outros parâmetros físico químico, após certo tempo de uso recomendado pelos fabricantes, como por exemplo, produção de ácidos orgânicos, cetonas, hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HPA's) de viscosidade elevada e potencialmente cancerígenos que contaminam o óleo e o deixa com a coloração preta, sendo popularmente conhecido como “óleo queimado” (Yang, *et al.* 2016; Yao, *et al.* 2016; Osman, *et al.* 2017; Thoenes, 1975; Kuczenski, *et al.* 2014; Lam, *et al.* 2010).

O “óleo queimado”, geralmente é descartado em corpos hídricos, gerando graves danos ambientais, pois o óleo produz uma barreira na parte sobrenadante, impedindo a oxigenação e a passagem dos raios solares e, conseqüentemente, esgotando a capacidade de fotossíntese e sobrevivência dos seres aeróbios, podem ser queimados, liberando altas concentrações de HPA's (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) e dioxinas na atmosfera, altamente tóxicos e cancerígenos e tratamento (Kuczenski, *et al.* 2014; Willing, 2001).

Dentre as destinações do óleo usado e contaminado (OLUC), a única correta é o tratamento que segundo o artigo 3 da resolução número 362/05 do Conselho Nacional de Meio Ambiente recomenda a remoção de contaminantes, produtos de degradação e

aditivos dos óleos lubrificantes usados e contaminados (OLUC), conferindo as mesmas características de óleos básicos, conforme legislação específica. Logo, os pesquisadores têm utilizado materiais adsorventes naturais e ativados, tais como, argilas naturais ou ativadas com ácidos, o carvão ativado, a celulose que removem a cor do OLUC (Conama, 2005; Srivastava, 2014; Hamad, *et al.* 2005; Luna, *et al.* 2011; Khan, *et al.* 2016; Salem, *et al.* 2015; Hamad, *et al.* 2005; Chtourou, *et al.* 2006; Yin, *et al.* 2017).

Uma vez tratado o OLUC, pode ser usado na produção de graxas semissólidas ou na produção de novos lubrificantes (Ali, *et al.* 2010; Filho, *et al.* 2010).

Segundo Komadel (2016), o processo de clarificação do óleo pode ser melhorado quando os materiais adsorventes são ativados com ácido, devido ao aumento da sua área superficial específica.

Com base nisso, o objetivo principal desta revisão é apresentar e discutir os artigos mais recentes que utilizam materiais adsorventes naturais e ativados na clarificação do óleo lubrificante usado.

2. METODOLOGIA

No presente trabalho, a revisão foi baseada na pesquisa de artigos científicos, utilizando a base de periódicos Web of Science. O levantamento foi realizado em janeiro de 2018 com levantamento de artigos entre 2008 à 2017, utilizando como palavras-chave os termos: “óleo lubrificante” e “tratamento”, “óleo lubrificante” e extração e adsorção, “óleo lubrificante” e carvão ativado, “óleo lubrificante” e argila, argila e carvão ativado e adsorção e tratamento e óleos lubrificantes, em inglês.

3. CONTAMINANTES DO ÓLEO LUBRIFICANTE USADO

Os artigos da literatura mostraram que o OLUC é um produto perigoso que contém contaminantes, tais como, metais tóxicos como o chumbo e cádmio e metais de

aditivação como cálcio e zinco. Além disso, ficam contaminados com água, partículas sólidas, poeira e resíduos de desgaste, combustíveis e frações de combustível, carbono, fuligem, lama, glicol, componentes de nitratação e de sulfatação, HPA's, dentre outros (Rocher, *et al.* 2004; Srivastava, 2014).

É importante ressaltar que à medida que aumenta a distância percorrida pelo veículo, também aumenta a concentração de radicais livres e a sua taxa de degradação. Logo, os aditivos são degradados, a partir de cerca de 6000 km percorridos pelo veículo (Srivastava, 2014).

Os aditivos misturados aos óleos lubrificantes básicos para formar o óleo lubrificante acabado, segundo a Petrobrás (2017), são: dispersantes, succinimidaspolialquênicas, polímeros de hidrocarbonetos contendo grupos polares, polimetacrilatos contendo nitrogênio, sulfonato de metal sódio, magnésio, cálcio ou bário, detergentes sulfonados, salicilatos, magnésio, cálcio ou bário, detergentes alcalinos (sulfonados, salicilatos e fenatos de metal magnésio, cálcio ou bário), antioxidantes, ditiousofosfato de zinco, fenóis e aminas aromáticas, sulfetos orgânicos, fosfitos orgânicos, derivados orgânicos de cobre, passivadores de metais (ditiousofosfato de zinco, sulfatos orgânicos, compostos orgânicos nitrogenados), antiespumantes (polímeros do silicone, polimetacrilatos), anticorrosivos (ditiousofosfato de zinco, detergentes alcalinos, ditiocarbamatos metálicos, terpenos fosforados ou sulfurados, ácidos succínicos de alquênica, fenóis de alquila propoxilatos ou etoxilatos, imidazolinas), antiferrugem (sulfonados de metal, ácidos graxos, amina), agentes de oleosidade (ácido oleico e óleo de banha), agentes antidesgaste, como por exemplo, ditiousofosfato de zinco, álcool – ditiocarbamatos, tri-cresil-fosfato, derivados orgânicos de cálcio, magnésio, zinco, cádmio, níquel, vanádio, selênio, modificadores de fricção (bi-sulfeto de molibdênio, grafite), agentes de adesividade (poliisobutilenos, asfalto), emulsificantes (breu, sabões

de ácidos graxos, ácidos sulfônicos, ácidos naftênicos, sulfonados de sódio), biocidas (compostos de formaldeídos, derivados orgânicos de cloro e mercúrio), demulsificantes (sulfonados de bário, cálcio e zinco), abaixadores de ponto de fluidez (polimetacrilatos, polialquiamidas, naftalenos alquilados, polímeros de copolímeros de alfa-olefinas), melhoradores de índice de viscosidade (copolímeros de olefinas, copolímeros de estireno-dieno hidrogenado, polialquil metacrilatos), corantes, compostos orgânicos nitrogenados, tais como, anilinas e azocompostos (Srivastava, 2014; Mangas, *et al.* 2014; Rasberger, 1997; Coleman, 2003; Chen, *et al.* 2004).

Dentre os aditivos, os compostos orgânicos produzem contaminantes quando são expostos a altas temperaturas e pressões, pois sofrem oxidação na presença de oxigênio. Os contaminantes formados são os óxidos de nitrogênio (NO, NO₂ e N₂O₄) que reagem com a água e produzem ácidos de elevado peso molecular formando uma lama ou borra ácida que precipita (Santos, *et al.* 2004; Rasberger, 1997; Parenago e Bakumin, 1997; Emam e Shoaib, 2011).

Os óxidos de enxofre, tais como, SO₂ e SO₃ são subprodutos da oxidação do enxofre em combustível que são formados durante a combustão bem como a oxidação de aditivo. Estes compostos reagem com a água formada durante a combustão e produzem ácidos inorgânicos, como por exemplo, o ácido sulfúrico, aumentando a produção de borra ácida no óleo degradado (Shiung, *et al.* 2010; Suen, *et al.* 2012).

Os produtos de oxidação dos compostos orgânicos de óleo de motor também correspondem à formação de materiais oxigenados, tais como, compostos hidroxila, principalmente de ácidos carboxílicos, compostos carbono-oxigênio que inclui grupos carbonila, hidroxila e compostos de éter. Como também, a formação de fuligem durante uma reação de queima entre a mistura de combustível e ar, alterando a viscosidade do

óleo (Pawlak, *et al.* 2008; Jha, 2005; Zzeyani, *et al.* 2017; Srivastava, 2009; Boughton e Horvath, 2004).

4. MATERIAIS ADSORVENTES

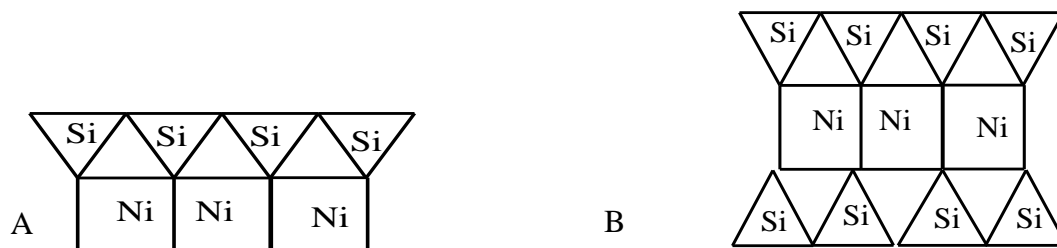
Os materiais adsorventes estão disponíveis em grandes quantidades na natureza, na forma mineral, vegetal ou animal e também na indústria de polímeros. Eles atuam na adsorção de compostos orgânicos, inorgânicos e metais que conferem cor e cheiro ao óleo, assim, podem ser usados como clarificantes de óleo lubrificante (Komadel, 2016).

Na forma mineral, as argilas contêm a alumina (Al_2O_3), a sílica (SiO_2), e também óxidos de magnésio (MgO), ferro (Fe_2O_3), cálcio (CaO), potássio (K_2O), sódio (Na_2O) e água de constituição (Komadel, 2016).

Segundo Santos, (1975) todos os tipos de estruturas cristalinas dos argilominerais conhecidos têm nos grupos tetraédricos, átomos ou íons oxigênio e íons hidroxila ao redor de pequenos cátions de Si^{4+} e Al^{3+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} e grupos octaédricos têm átomos ou íons oxigênio e íons hidroxila ao redor dos cátions Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Li^{1+} com um certo grau de substituição isomórfica.

Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar folhas hexagonais contínuas; os grupos octaédricos também estão ligados hexagonalmente em folhas octaédricas. Se houver o empilhamento da folha tetraédrica com uma folha octaédrica, forma-se uma camada 1:1 (Figura 1A) que acontece por exemplo nas caulinitas e haloisitas. Se houver o empilhamento de duas folhas de silicato (SiO_4) tetraédricas com uma folha central octaédrica, forma-se uma camada 2:1 (Figura 1B) que acontece por exemplo nas esmectitas e palygorskitas (Santos, 1975).

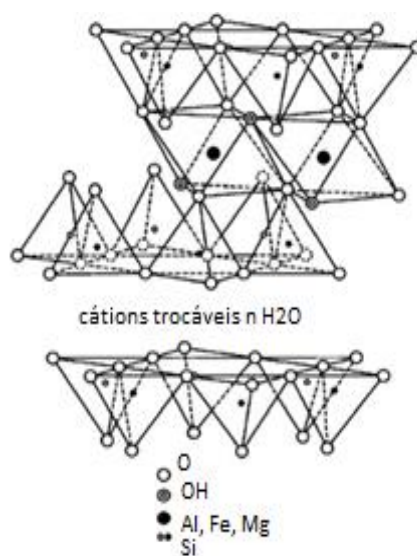
Figura 1: Fórmula estrutural dos argilominerais do tipo 1:1 em (A) e 2:1 em (B).



Fonte: autoria própria.

Dentre os tipos de argilominerais, as argilas do grupo das esmectitas que compreende a montmorilonita, beidelita, nontronita, bentonita são conhecidas como terra fuller ou “argilas clareadoras” ou ainda “argilas adsorventes”, devido sua alta capacidade de adsorção de água e compostos orgânicos e capacidade para refinar e descolorir óleos entre suas folhas ou lamelas (Foletto, *et al.* 2006; Zonggao, *et al.* 2015; Gitari, *et al.* 2013). A fórmula estrutural da argila esmectita pode ser vista consoante a Figura 2.

Figura 2: Representação da fórmula estrutural das esmectitas.



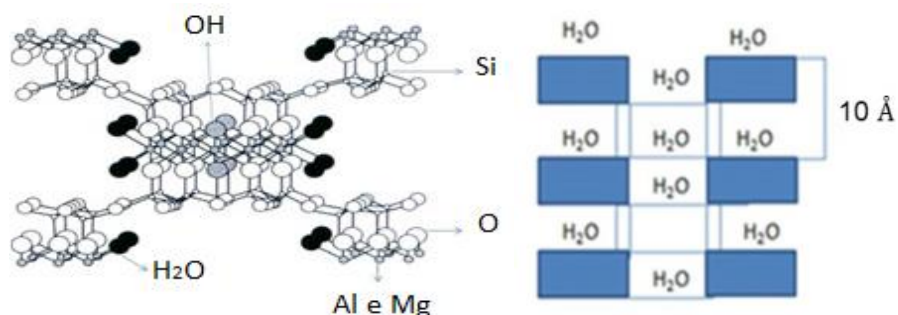
Fonte: Patrício, *et al.* (2014).

Na Figura 2, observa-se que existe no espaço entre as lamelas cátions hidratados que pode ser Na^{+1} e K^{+1} ou Ca^{+2} e Mg^{+2} , íons fixados na superfície e dentro dos canais do retículo cristalino. Isso permite que as esmectitas, possuam elevada capacidade de troca catiônica, por reação química, por outros íons em solução aquosa sem modificar sua

estrutura cristalina e ainda adsorver cátions. Além da elevada capacidade de troca catiônica, as esmectitas também tem área superficial elevada e alta porosidade o que favorece o processo de adsorção (Patrício, *et al.* 2014). Logo, esse material tem sido usado por Mohamed, *et al.* (2013) e Foletto, *et al.* (2006), no processo de clareamento do OLC.

Outro tipo de argila utilizada no processo de clarificação do óleo é a palygorskita (Figura 3), um argilomineral fibroso, do tipo 2:1, de composição da célula unitária ideal, $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$. Sua capacidade de clarificação de óleos vegetais, animais e minerais é devido à sua alta superfície específica (Oliveira, 2004). No Brasil, a palygorskita é encontrada nas localidades de Ponte Alta (MG), Rubião – Júnior (SP), Santos (SP) e Piauí. No Piauí se concentram nos municípios de Anísio Abreu, Fronteiras, Paulistana, São Raimundo Nonato, Guadalupe e Simões (Santos, 1975; Boudrichea, *et al.* 2011).

Figura 3: Esquema da estrutura do cristal de palygorskita.



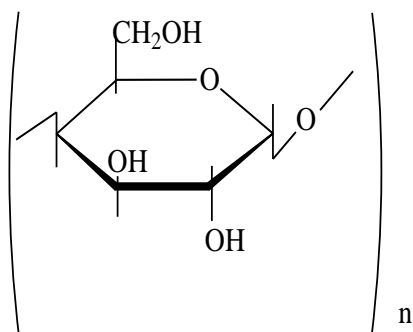
Fonte: (adaptado a partir de Boudrichea, *et al.* 2011).

Na forma vegetal, são os materiais lignocelulósicos, isto é, compostos orgânicos constituídos por celulose, lignina e hemicelulose encontrados no bagaço de cana, pó de amêndoa de palmeira, palha de milho, dentre outros (Ibrahim, *et al.* 2010).

A celulose é um biopolímero abundante no continente que representa cerca de $1,5 \times 10^{12}$ toneladas da produção total de biomassa por ano. É uma valiosa fonte de matérias – primas, sendo estruturada através de ligações 1,4-β-glucose nas unidades de

anidroglicose, apresentando várias ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, que fornecem a grande estabilidade deste material, conforme a Figura 4. A celulose nativa é considerada semicristalina e os corantes catiônicos e metais são adsorvidos em sua superfície hidroxilada (OH⁻) (Ibrahim, *et al.* 2010).

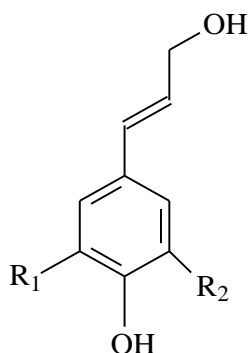
Figura 4: Representação da estrutura da celulose.



Fonte: autoria própria.

A lignina é um composto amorfo com grupo orgânico fenil propanoide, conforme a Figura 5. A estrutura da lignina pode variar dependendo do tipo e das espécies de plantas. Mundialmente a produção de lignina é cerca de 26 milhões de toneladas/ano pelo processo químico de polpação o que tem levado o interesse de sua extração em bagaço de caju e palha de milho para adsorção de corantes (Pang *et al.* 2017).

Figura 5: Representação da estrutura da lignina.

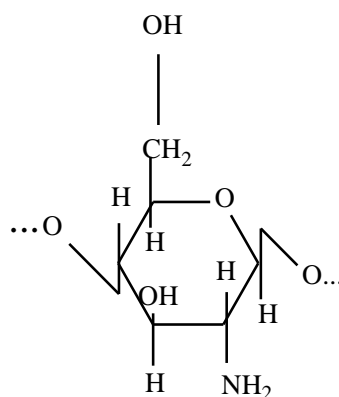


Fonte: autoria própria.

Na forma animal, é encontrado a quitosana um biopolímero obtido através da desacetilação da quitina (presente na carapaça de crustáceos) proveniente de rejeitos de

indústrias pesqueiras que tem sido bastante estudada na descoloração de óleo e apresenta muita semelhança à celulose, diferenciando apenas no grupo funcional pendente ao carbono 2. A presença das hidroxilas e grupamento amina desse polímero favorece a adsorção através de interações iônicas. Tanto a quitina quanto a quitosana são rentáveis, não tóxicas, não poluentes e sustentáveis, uma vez que os resíduos da pesca estão livre e abundantemente disponíveis (Jianping, et al. 2011; Ming-Hua e Jian-Hui, 2006). A fórmula estrutural da lignina é representada na Figura 6.

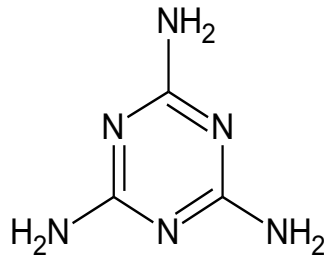
Figura 6: Representação da estrutura da quitosana.



Fonte: autoria própria.

Na indústria de polímeros, destaca-se a melamina (2, 4, 6-Triamino-1,3,5-triazina) na Figura 7, um polímero amplamente utilizado na indústria para a produção de resinas melamínicas, que são utilizadas em laminados, colas, adesivos e plásticos. No entanto, sua preferência para emprego como material adsorvente é devido ao seu grande número de grupos amino que se ligam ao metal por coordenação (Xiu *et al.*, 2017; Deepak *et al.*, 2017)

Figura 7: Ilustração da estrutura da melamina.



Fonte: autoria própria.

5. MATERIAIS ADSORVENTES MODIFICADOS QUIMICAMENTE

Durante o tratamento químico da palygorskita com ácidos fortes sua área superficial específica e volume de poros aumentam. Logo, aumenta o processo de adsorção por ligação covalente ou ligação de hidrogênio entre o adsorvente e o adsorbato (contaminantes do OLUC) e conseqüente clarificação do óleo (Shixiang *et al.*, 2013).

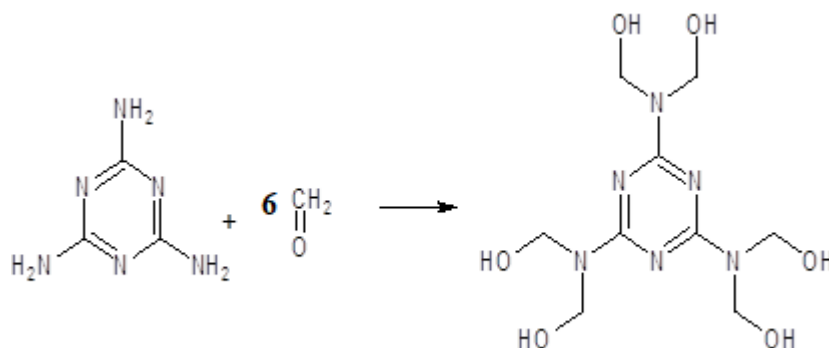
A área superficial específica e volume de poros da palygorskita ativada com ácido são maiores que a palygorskita modificada com base. Além disso, durante o tratamento químico com um ácido forte, como o ácido sulfúrico, há troca de cátions Mg^{+2} por íons H^+ e dissolução das folhas octaédricas e tetraédricas e subsequente lixiviação dos cátions estruturais. As folhas protonadas funcionam como sítios ácidos de Brønsted-Lowry, onde os contaminantes do OLUC se ligam à superfície do adsorvente por ligação de hidrogênio em sítios de Brønsted-Lowry no argilomineral ativado (Koollu e Jones, 1998; Jing *et al.*, 2013; Jinlong *et al.*, 2012).

Segundo Bhushan, *et al.* (2016), o carvão ativado é um material adsorvente bastante eficiente na remoção de corantes e de HPA's de OLUC, em virtude da sua estrutura dos poros, que fornece ao material adsorvente uma grande área superficial específica, e também à natureza química, garantindo que sua superfície seja facilmente modificada por tratamento químico para melhorar suas propriedades adsorptivas (Ramos, *et al.* 2001).

Segundo Osman, *et al.* (2017), a alumina ativada (Al_2O_3) é adicionada na etapa de rerrefinamento para remover a cor escura do OLUC. Isso acontece, porque durante sua ativação por aquecimento com hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, os íons de adsorção da alumina surge dos grupos hidroxila. A protonação e desprotonação destes grupos hidroxila superficiais efetuam a superfície do óxido para desenvolver uma adsorção promotora da carga elétrica. A troca de cátions e ânions ocorre nos locais de ácido e base ($-\text{OH}$) hidroxila.

Vários estudos têm mostrado que a reação de síntese de melamina e formaldeído resulta no polímero hexametilmelamina (Fink, 2018), um produto com vários grupos hidroxilas que se ligam aos metais mais fortemente, por ligação de hidrogênio, como pode ser visto na Figura 8.

Figura 8: Reação de síntese de melamina e formaldeído resultando em hexametilmelamina.



Fonte: autoria própria.

6. TRATAMENTO DO ÓLEO LUBRIFICANTE USADO POR SOLVENTES E MATERIAIS ADSORVENTES

O solvente é usado na primeira etapa de tratamento do OLUC, a extração. Nesta etapa, são separados os aditivos e subprodutos de envelhecimento que contaminam o óleo. Uma vez realizada extração com solvente, não é necessário o tratamento químico por

ácido sulfúrico. Entretanto, o processo de extração não retém a cor e o odor dos contaminantes do óleo, sendo necessária também a utilização de materiais adsorventes (Zubaidy e Abouelnasr, 2010; Morais, *et al.* 2013; Patrício, *et al.* 2014; Santos, 2011).

Na Tabela 1, observa-se que o estudo de Mohammed, *et al.* 2013, utilizaram solventes isolados na extração do óleo e materiais adsorventes, sendo a argila ácida o adsorvente mais eficaz no processo de clarificação do óleo. O estudo de Osman *et al.*, 2017, utilizaram solventes misturados divididos por A, B e C na extração do óleo e alumina ativada, como material adsorvente. O estudo de Durrani *et al.*, 2011, utilizaram 25% 2-propanol, 37% 1-butanol e 38% de butanona em várias proporções de solvente/óleo, obtendo melhor rendimento de óleo na proporção de 2:1 solvente/óleo e argila ácida no processo de clarificação do óleo. O estudo de De Lima *et al.*, 2017 utilizaram o solvente 2-propanol para o processo de extração do óleo e as argilas denominadas de argila 1 e argila 2 para o processo de clarificação do óleo usado. Os trabalhos de Jamil *et al.*, 2010; Salem *et al.*, 2015; Pasila, 2004 e Hu *et al.*, 2017 utilizaram apenas materiais adsorventes para o tratamento do óleo lubrificante usado. Os trabalhos de Diniz *et al.*, 2009; Zaky e Tawfik, 2011; Martins *et al.*, 2012 e Emam e Shoaib., 2013 utilizaram apenas solventes para o tratamento do óleo lubrificante usados.

Tabela 1: Tipos de solventes, proporção solvente/óleo, rendimento do óleo base e seus respectivos materiais adsorventes.

Solventes	Proporção solvente/óleo	Rendimento do óleo base (%)	Materiais adsorventes	Referências
<i>n</i> - hexano, 1-butanol, éter de petróleo, 1-hexanol, cloreto de tetra-carbono e acetona	1:1, 2:1 ,3:1 e 4:1	Nd	Casca de amendoim, casca de noz, casca de ovo e argila ácida	Mohammed, <i>et al.</i> 2013.
Nd	Nd	Nd	Quitosana	Jamil, <i>et al.</i> 2010.
Nd	Nd	Nd	Bentonita de cálcio ácida	Salem, <i>et al.</i> 2015.
1 – butanol	1:1 e 15:1	83,37% e 38,83%.	Nd	Diniz <i>et al.</i> , 2009.
tolueno, butanol e metanol (A), tolueno, butanol e etanol (B) e tolueno, butanol e isopropanol (C)	1:1, 2:1 e 3:1	81,1; 70,1; 44,4.	Alumina ativada	Osman <i>et al.</i> , 2017.
N-metil-2-pirrolidona	3:1	80,08	Nd	Zaky e Tawfik, 2011
Nd	Nd	Nd	Capim-cana (Phalarisarundinacea), linho (Linumusatissimum L.) ou fibra de cânhamo (Cannabis sativa L.)	Pasila, 2004.
Nd	Nd	Nd	Nano – polietileno e micro poliestireno	Hu <i>et al.</i> , 2017.
1-butanol e 2-propanol	3:1	78,45 e 42,17	Nd	Martins <i>et al.</i> , 2012.
25% 2-propanol, 37% 1-butanol e 38% de butanona	2:1; 3:1, 4:1; 5:1; 6:1; 7:1 e 8:1	87,6; 86,52; 86,06; 85,73; 85,46; 85,9; 86,35.	Argila ácida	Durrani <i>et al.</i> , 2011.
Metil etil cetona	3:1; 5:1; 7:1	72,4; 76,8 e 74,2	Nd	Emam e Shoaib, 2013.
2-propanol	2:1	78	Argila 1 e argila 2	De Lima <i>et al.</i> , 2017

Nd: não determinado

7. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO LUBRIFICANTE TRATADO.

Uma vez tratado, deve-se realizar as caracterizações físico químicas, tais como, cor, viscosidade cinemática (mm^2/s^2) a 40 °C (Visc. 40 °C), viscosidade cinemática (mm^2/s^2) a 100° C (Visc. 100 °C) e teor de cinzas (% massa). A Tabela 2 mostra alguns resultados de análise físico química de óleos lubrificantes.

Dentre estas caracterizações, a cor é fundamental, pois a clarificação do óleo é um atrativo para a comercialização do produto (Wiling, 2001). No entanto, apenas os estudos de Mohammed, *et al.* (2013); Emam e Shoaib, (2013) e De Lima *et al.*, (2017), determinaram a cor dos óleos tratados.

Tabela 2. Características físico-químicas dos óleos básicos tratados.

Visc. 40 °C mm ² /s ² .	Visc. 100 °C mm ² /s ² .	Cor ASTM	Teor de acidez (mgKOH/g)	Cinzas (massas, %)	Referência
85, 80, 75.	11,1; 9,8; 10,7.	0,12; 0,25; 0,15.	Nd	Nd	Mohammed <i>et al.</i> , 2013.
Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Jamil <i>et al.</i> 2010.
46,5	7,4	Nd	Nd	Nd	Salem <i>et al.</i> , 2015.
Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Diniz <i>et al.</i> , 2009.
36,08; 33,49; 30,49.	5,75; 5,53; 5,28.	Nd	Nd	33,66; 34,69; 41,88.	Osman <i>et al.</i> , 2017.
Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Zaky e Tawfik, 2011
Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Pasila, 2004.
Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Hu <i>et al.</i> , 2017.
Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Martins <i>et al.</i> , 2012.
Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Durrani <i>et al.</i> , 2011.
75,6	9,9	6	Nd	Nd	Emam e Shoaib, 2013.
30,7 e 30,3	Nd	0,8 e 0,4	0,01 e 0,01	0,00 e 0,00	De Lima <i>et al.</i> , 2017

Nd: não determinado

8. CONCLUSÃO

O uso de materiais adsorventes na clarificação de óleo lubrificante usado é um método economicamente viável e ambientalmente correto, pois são usados materiais facilmente encontrados na natureza e de baixo custo, não tóxicos e que não geram resíduo ácido. Além disso, o óleo tratado pode ser usado na produção de graxas semissólidas ou na produção de novos lubrificantes e ser comercializado se atender as normas vigentes.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ali, W. M. S., Ripin, A e Ahmad, A. (2010). Adsorption of heavy metal from recovered base oil using zeolite. *Journal of Applied Sciences*, 10, 2688-2692.
2. Ag. Nac. Petróleo, “Gás natural e biocombustíveis”, Portaria nº 130 (1999).
3. Arakaki, L. N. H., Airoidi, C. (1999). O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros. *Química Nova*, 22, 246-253.
4. Boudrichea, L., Calvet, R., Hamdi, B., Balard, H. (2011). Effect of acid treatment on surface properties evolution of attapulgite clay: an application of inverse gas chromatography. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 392, 45-54.
5. Boughton, B & Horvath, A (2004). Environmental assessment of used oil management methods. *Environ Sci Technol*, 38, 353–358.
6. Chen, C. S., Chen, X. H., Liu, T. G., Yang, D., Zhang, G e Yi, G. J. (2004). Chemical modification of carbon nano-tubes and tribological properties as lubricant additive. *Acta Chim Sin*, 62, 1367–1372.
7. Chtourou, M., Frikha, H. M e Trabelsi, M. (2006). Modified smectitic Tunisian clays used in the formulation of high performance lubricating greases. *Applied Clay Science*, 32, 210-216.
8. Coleman, K.S., Bailey, S.R., Fogden, S e Green, M. L. H. (2003). Functionalization of single-walled carbon nanotubes via the bingel reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 8722 – 8723.
9. Conama, Resolução nº 362, de 23 de junho de 2005. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em <<https://www.normasbrasil.com.br/norma/?id=101636>>
> Acesso em 22/07/2019.

10. De Lima, A. E. A., Sales, B. H., De Lima, C. L., Santos, O. C. J., Dos Santos, G. M. I., De Souza, G. A., Rosenhaim, R (2017). Natural clay applied to the clarification of used automotive lubricating oil. *Cerâmica*, 63, 517.
11. Deepak, T., Chitrakshi, G., Haripada, B., Pramod, B. K. (2017). Melamine-formaldehyde derived porous carbons for adsorption of CO₂ capture. *Journal of Environmental Management*, 197, 415-427.
12. Diniz, P. I., Almeida, A e Santos, J. C. O. (2009). Recuperação de óleos lubrificantes usados usando solvente polar: 1-butanol. *VI Congresso de Iniciação Científica de Campina Grande*.
13. Durrani, H. A., Panhwar, M. I e Kazi, R. A. (2011). Re-Refining of Waste Lubricating Oil by Solvent Extraction. *Mehran university research journal of engineering & technology*, 30, 237-246.
14. Emam, A. E e Shoaib, M. A (2013). Re-refining of used lube oil, by solvent extraction and vacuum distillation followed by hydrotreating. *Petroleum & Coal*, 55, 179-187.
15. Fink, K. J (2018). Melamine Resins. Reactive Polymers: Fundamentals and Applications (Third edition). A Concise Guide to Industrial Polymers. *Plastics Design Library*, 275-285.
16. Foletto, L. E., Volzone, C e Porto, M. L (2006). Clarification of cottonseed oil: how structural properties of treated bentonites by acid affect bleaching efficiency. *Latin American applied research*, 36, 37 – 40.
17. Ghouti, M. A e Atoum, L. (2009). Virgin and recycled engine oil differentiation: A spectroscopic study. *Journal of Environmental Management*, 90, 187-195.

18. Gitari, M. W., Ngulube, T., Masindi, V e Gumbo, R. J. (2013). Defluoridation of groundwater using Fe³⁺ modified bentonite clay: optimization of adsorption conditions. *Desalination and water treatment*, 53, 1578 – 1590.
19. Güçlü, G., Acar, I., Bal, A. (2011). A novel type nanocomposite coating based on alkyd melamine formaldehyde resin containing modified silica: Preparation and film properties. *Journal of applied polymer science*, 125, 85-92.
20. Hamad, A., AL-zubaidy, E e Fayed, M. (2005). Used lubricating oil recycling using hydrocarbon solvents. *Journal of Environmental Management*, 74, 153-159.
21. Hu, J. et al (2017). Microscopic investigation on the adsorption of lubrication oil on microplastics. *Journal of Molecular Liquids*, 227, 351–35.
22. Ibrahim, S., Wang, S e Ang, M. H. (2010). Removal of emulsified oil from oily wastewater using agricultural waste barley straw. *Biochemical Engineering Journal*, 49, 78 – 83.
23. Jamil, M. S., ALI, W. M., Ripin, A e Ahmad, A. (2010). Metals removal from recovered base oil using chitosan biopolymers. *Journal of Applied Sciences*, 21, 2725-2728.
24. Jha, M. K. (2005). Re-refining of used lube oils: an intelligent and eco-friendly option. *Indian Chem Eng*, 47, 209–211.
25. Jianping, Z., Xiaoyan, L., Xuegang, L., Chi, Z., Heng, Z (2011). A modified lignin adsorbent for the removal of 2,4,6-trinitrotoluene. *Chemical Engineering Journal*, 168, 1055 – 1063.
26. Jinlong, J., Liangdong, F., Xu, G., Yunhua, Q., Yaxin, G., Chuansong, D. (2012). Synthesis of zeolite A from palygorskite via acid activation. *Applied Clay Science*, 55, 108.

27. Jing, C., Shijie, D., Yeling, J., Jie, W. (2013). Semidry synthesis of the poly(acrylic acid)/palygorskite superabsorbent with high-percentage clay via a freeze–thaw–extrusion process. *Journal of Applied Polymer Science*, 128, 1779–1784.
28. Khan, R., Ahmad, I., Khan, H., Ismail, M., Gul, K., Yasin, A e Ahmad, W. (2016). Production of diesel-like fuel from spent engine oil by catalytic pyrolysis over natural magnetite. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 120, 493–500.
29. Komadel, P. (2016). Acid activated clays: Materials in continuous demand. *Applied Clay Science*, 131, 84 – 99.
30. Kooli, F., Jones, W. (1998). Al and Zr pillared acid-activated saponite clays: characterization and properties. *J. Mater. Chem.* 8, 2119–2124.
31. Kuczynski, B., Geyer, R., Zink, T e Henderson, A (2014). Material flow analysis of lubricating oil use in California. *Resources, Conservation and Recycling*, 93, 59-66.
32. Lam, S. S., Russell, A. D e Chase, H. A. (2010). Microwave pyrolysis, a novel process for recycling waste automotive engine oil. *Energy*, 35, 2985-2991.
33. Luna, F. M. T., Rocha, S. B., Júnior, R. M. E., Albuquerque, G. C. M., Azevedo, S. G. D., Célio, L e Júnior, C (2011). Assessment of biodegradability and oxidation stability of mineral, vegetable and synthetic oil samples. *Elsevier, Industrial Crops and Products*, 33, 579–583.
34. Martins, S. J. et al. (2012). Recovery of lubricants used in diesel engines using polar solvents: 1-butanol and 2-propanol. IX Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande.
35. Mangas, I., Sogorb, M. A e Vilanova, E. (2014). Lubricating oil. [Encyclopedia of Toxicology](#), 3, 670-676.

36. Ming-Hua, L e Jian-Hui, H (2006). Removal and recovery of cationic dyes from aqueous solutions using spherical sulfonic lignin adsorbent. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 2284-2291.
37. Morais, V. S. et al. (2013). Cor ASTM: um método simples e rápido para determinar a qualidade do biodiesel produzido a partir de óleos residuais de fritura. *Química Nova*, 36, 587-592.
38. Mohammed, R, R., Ibrahim, I, A, R., McKay, A. H. T. (2013). Waste lubricating oil treatment by extraction and adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 220, 343–351.
39. Osman, D. I., Sayed, K. Ae Taman, R. A. (2017). Recycling of used engine oil by different solvent. *Egyptian Journal of Petroleum xxx*.
40. Pang, B., Yang, S., Fang, W., Yuan, T., Argyropoulos, S. D., Sun, R. (2017). Structure-property relationships for technical lignins for the production of lignin-phenol-formaldehyde resins. *Industrial Crops and Products*, 108, 316 – 326.
41. Parenago, O. P e Bakumin, V. N. (1997). Problem of inhibiting the high temperature oxidation of hydrocarbon, additive 97. *Proceedings of Hungarian Chemical Society*, 81–88.
42. Pasila, A. A. (2004). Biological oil adsorption filter. *Marine Pollution Bulletin*, 49, 1006–1012.
43. Patricio, S. J., Hotza, D e Júnior, N. A. (2014). Adsorbent clays applied in vegetable oil clarification. *Cerâmica*, 60, 171-178.
44. Pawlak, Z., Rauckyte, T e Oloyede, A. (2008). Oil, grease and used petroleum oil management and environmental economic issues. *Achiv Mater Manuf Eng*, 26, 11–17.

45. Petrobrás (2017). Disponível em: http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/public/downloads/manual_tecnico_diesels10_assistencia_tecnica_petrobras.pdf> acesso em 20/10/2017.
46. Ramos, A. C. S., Haraguchi, L., Notrispe, F. R., Loh, W., Mohamed, R. S. (2001). Interfacial and colloidal behavior of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 32, 201-216.
47. Rasberger, M. (1997). Oxidative degradation and stabilization of mineral oil based lubricants. *Chemistry and Technology of Lubricants*, 98–143.
48. Rocher, V., Azimi, S., Moilleron, R e Chebbo, G. (2004). Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area. *Science of the Total Environment*, 337, 223-229.
49. Salem, S., Salem, Ae Babaei, A. A. (2015). Application of Iranian nano-porous Ca-bentonite for recovery of waste lubricant oil by distillation and adsorption techniques. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 23, 154-162.
50. Santos, E. H. (2011). Síntese e Caracterização de Biolubrificantes a partir do óleo de soja refinado. Trabalho de Conclusão de Curso de graduação apresentado a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.
51. Santos, de S. P. (1975). Tecnologia de argilas aplicadas às argilas brasileiras. Egard Blucher, Ed. Da Universidade de São Paulo, v.1, p. 56-70.
52. Shixiang, Z., Chao, Y., Wenjie, L., Xiazhang, L., Yong, K., Xiaoheng, L., Huihui, M., Yingruo, L. (2013). Porous palygorskite-polythiophene conductive composites for acrylic coatings. *Journal of Applied Polymer Science*, 29, 2707.
53. Shiung, L. S; Russell, A. D e Chase, H. A. (2010). Microwave pyrolysis, a novel process for recycling waste automotive engine oil. *Energy*. 35, 2985–2991.

54. Silveira, E. L. C., Caland, L. B., Moura, C. V. R e Edmilson, M. (2006). Determinação de contaminantes em óleos lubrificantes usados e em esgotos contaminados por esses lubrificantes. *Química Nova*. 29,1193-1197.
55. Simepetro. Agência Nacional do Petróleo. Disponível em <http://www.simepetro.com.br/wpcontent/uploads/2009/05/portaria_130.pdf> Acesso em 27 out. 2017.
56. Srivastava, S. P. (2014). Developments in Lubricant Technology. Lubricant additives and their evaluation. 1^a ed., (cap. 5, p.61).
57. Srivastava, S. P. (2014). Developments in Lubricant Technology. Rerefining and recycling of used lubricating oil, 1^a ed., (cap. 18, p. 299).
58. Suen, Y. F., Ward, J e Miller, T. (2012). Lubricating composition containing multifunctional borated hydroxylated amine salt of a hindered phenolic acid. PI 8,334,242.
59. Tsai, W. T. (2011). An analysis of used lubricant recycling, energy utilization and its environmental benefit in Taiwan. *Energy*, 36, 4333-4338.
60. Thoenes, H. W. (1975). Safety aspect for selection and testing of air compressor lubricants. *Lubr Eng*, 25, 409–411.
61. Willing, A. (2001). Lubricants based on renewable resources - an environmentally compatible alternative to mineral oil product. *Chemosphere*, 43, 89-98.
62. Xavier, K. C. M., Santos, M. S. F., Osajima, J. A., Luz, A. B., Fonseca, G. M., Filho, E. C. S. (2016). Thermally activated palygorskites as agentes to clarify soybean oil. *Applied Clay Science*, 119, 338-347.
63. Xiu, L., Qing, Z., Zong, Y., Hong, L., Dong, H. (2017). The effects of isotope-labeled analogs on the LC-IDMS measurement by comparison of ESI responses and matrix effect of melamine, ¹³C₃-melamine, ¹³C₃ + ¹⁵N₃-melamine,

- and 15 N 3 –melamine. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2017, 409, 3233-3243.
64. Yang, H., Bian, S., Hu, J., Li, F e Yao, T (2016). Effect of water chemistry on the adsorption of lubricating oil on oxidized graphite. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 1157–1160.
65. Yao, T., Zhang, Y., Xiao, Y., Zhao, P., Guo, L., Yang, H e Li, F. (2016). The effect of environmental factors on the adsorption of lubricating oil onto expanded graphite. *Journal of Molecular Liquids*, 218, 611–614.
66. Yin, T; Zhang, X., Liu, X; Wang, C. (2017). Resource recovery of Eichhornia crassipes as oil superabsorbent. [Marine Pollution Bulletin](#), **118**, 267-274.
67. Zaky, T. e Tawfik, M. S. (2011). Production of lubricating base oil from slop wax by different subsequent refining techniques. *Fuel Processing Technology*, 92, 447–451.
68. Zonggao, H., Fengjuan, S., Guangxue, L., Bing, Z e Hongsong, Z. (2015). Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Adsorption Onto Modified Attapulgitic Clay. *Energy and Environment Focus*, 4, 316 – 323.
69. Zubaidy, E. A. H e Abouelnasr, D. M. (2010). Fuel recovery from waste oily sludge using solvent extraction. *Process Safety and Environmental Protection*, 88, 318–326.
70. Zonggao, H., Fengjuan, S., Guangxue, L., Bing, Z e Hongsong, Z. (2015). Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Adsorption Onto Modified Attapulgitic Clay. *Energy and Environment Focus*, 4, 316 – 323.
71. Zzeyani, S., Mikou, M., Naja, J e Elachhab, A. (2017). Spectroscopic analysis of synthetic lubricating oil. *Tribology International*, 114, 27-32.

**CAPÍTULO 2: CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO POR
APLICAÇÃO DE ARGILAS QUIMICAMENTE MODIFICADA.**

CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO POR APLICAÇÃO DE ARGILAS QUIMICAMENTE MODIFICADA.

Mirna Sales Loiola Rosa^{1*}, Francisco Cardoso Figueiredo² and José Ribeiro dos Santos Júnior³

1, 2 e 3 Laboratório de Bioeletroquímica – LAB, Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí – UFPI, Teresina – PI, Campus Universitário Ministro Petrônio Portella
Bairro Ininga - Teresina - PI -CEP: 64049-550.*

[1*mirnasales01@hotmail.com](mailto:mirnasales01@hotmail.com)

[2fcfigueiredo19@hotmail.com](mailto:fcfigueiredo19@hotmail.com)

[3jribeiro@ufpi.edu.br](mailto:jribeiro@ufpi.edu.br)

RESUMO

A argila é um material que exibe excelentes propriedades adsorventes que pode ser aplicada para a clarificação de óleos de motor usado. Neste trabalho, descrevemos uma análise comparativa entre argilas naturais e quimicamente modificadas como um método de clarificação ambientalmente correto. Previamente, a amostra foi tratada quimicamente com KOH e H₂SO₄ com concentração de 2,0 M na temperatura de 150 °C. As amostras natural e quimicamente tratadas foram caracterizadas usando as técnicas de DRX, FTIR, SSA e análise térmica, para observar a sua mudança estrutural após o tratamento químico. Estas caracterizações indicaram que houve o aumento na área superficial da argila ácida, como resultado da sua esfoliação. A argila ácida exibiu cor igual a 5,0, a argila básica teve cor igual a 6,0 e a argila natural teve cor igual a 6,5. Logo, a argila ácida exibiu potencial clarificação do óleo usado em relação as demais amostras.

Palavras chave: argila, clarificante e óleo lubrificante usado.

ABSTRACT

Clay is a material that exhibits excellent adsorbent properties which can be applied for the clarification of used motor oils. In this paper, we now describe a comparative analysis between natural and chemically-modified clays as an environmentally sound method of clarification. Previously, a sample of clay was chemically treated with KOH and H₂SO₄ with concentration of 2.0 M at a temperature of 150 °C. Both the natural and chemically-treated samples were characterized using the techniques of XRD, FTIR, SSA and thermal analysis to observe change in structure observed after the chemical treatment. These characterizations indicated that there was an increase in surface area and microporous space creation of the acid-treated sample as result of the clay exfoliation. The acid clay showed a color equal to 5.0, the basic clay had a color equal to 6.0 and the natural clay had a color equal to 6.5. Therefore, the acid clay showed potential clarification of the oil used in relation to the other samples.

Key words: clay, clarifying and waste lubricant oil.

1. INTRODUÇÃO

O óleo lubrificante do motor é um produto importante necessário na operação do motor de combustão interna, mas quando usado é conhecido por sofrer degradação pela temperatura e outras reações químicas. Mais notavelmente, a oxidação e a formação de subprodutos da reação, como ácidos orgânicos, cetonas e hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HAP), resultam em um produto de cor preta profunda que é altamente viscosa e composta de compostos potencialmente cancerígenos. Por fim, o produto de "óleo queimado" gerado causa uma séria preocupação ambiental e, portanto, é digno de remediação (Mohamed, *et al.* 2013; Brandon, *et al.* 2014; Eva, *et al.* 2010; Stan, *et al.* 2018).

Um dos principais meios de remediação é a incineração do óleo usado, mas esse método tem a clara desvantagem de liberar altas concentrações de dioxinas no ar e em aterros sanitários, contaminando assim os solos e também limitando o potencial de recuperação do óleo. De fato, a recuperação é o meio mais desejável de remediação ambiental e econômica. No entanto, o processo de tratamento industrial mais comumente empregado consome tempo e energia devido aos vários reagentes usados e à extensa série de etapas necessárias para obter o óleo tratado a partir do óleo usado e contaminado (Emam e Abeer, 2013; Durrani, *et al.* 2011; Frost, *et al.* 2011; Ghouti e Atoum, 2009; Kamal, *et al.* 2014; Su, *et al.* 2010; Angélica e Amorim, 2011).

Para reduzir a quantidade de tempo, energia e recursos necessários, alguns estudos simplificaram o processo para obter um lubrificante que cumpra as leis em vigor em apenas duas etapas: (a) extração com solventes polares com até quatro átomos de carbono, como metanol, etanol, isopropanol, butanol e (b) clarificação usando materiais adsorventes como casca de amendoim, casca de noz, casca de ovo, argila natural ou argila ácida (Xavier, *et al.* 2016; Patrício, *et al.* 2014; Ali, *et al.* 2010; Jiang, *et al.* 2012; De

Persio, 2016; Boudrichea, *et al.* 2011; Chen, *et al.* 2011; Srasra e Frini-Srasra, 2010; Doaa, *et al.* 2018)

Entre os materiais adsorventes, as argilas são as mais atraentes, porque são materiais facilmente encontrados na natureza, têm baixo custo e não são tóxicas. Além disso, as argilas podem conter outros minerais intemperizados, como quartzo, caulinita e palygorskita, que também foram amplamente aplicados nos processos de clarificação de óleos vegetais, animais e minerais devido à presença de uma fração de carga negativa na estrutura do silicato nestes minerais. Essa carga negativa pode ser neutralizada pela adsorção de cátions com carga positiva, como corantes. Além disso, as argilas possuem uma grande área superficial, o que contribui para sua alta capacidade de adsorção e, conseqüentemente, para a clarificação do óleo (Kausar, *et al.* 2018; Yiming, *et al.* 2018; Jiang, *et al.* 2012).

Na indústria química, argilas naturais são modificadas com ácido para aprimorar o processo de clarificação. Na argila ativada por ácido, o ácido ataca as bordas das lamelas minerais, levando à esfoliação e gerando poros nas superfícies das lamelas, garantindo o aumento do volume específico da superfície e dos poros, o que, por sua vez, garante maior adsorção. Por outro lado, a ativação ácida dissolve impurezas orgânicas e inorgânicas e substitui cátions diatômicos e triatômicos por íons H^+ , representado na Figura 1 (Yiming, *et al.* 2018; Xavier, *et al.* 2016; Shiva, *et al.* 2015).

Sugere-se que isso possa ser atribuído ao funcionamento da argila como um local ativo ácido de Bronsted - Lowry, que pode adsorver impurezas orgânicas como corantes aniônicos por atração eletrostática (Figura 2) ou até mesmo ligações covalentes, como corantes catiônicos (Figura 3). As argilas modificadas com ácido produzem estruturas microporosas na argila que fornecem uma combinação ideal para a remediação bem-sucedida do óleo (Shiva, *et al.* 2015; Kausar, *et al.* 2018).

Figura 1: Ilustração da troca catiônica entre os íons H^+ do ácido e os cátions da argila.

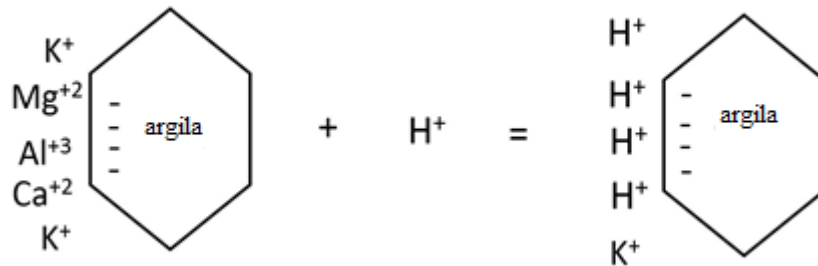


Figura 2: Mecanismo de adsorção por atração eletrostática entre a argila e corante aniônico ($R - SO_3^{-1}$).

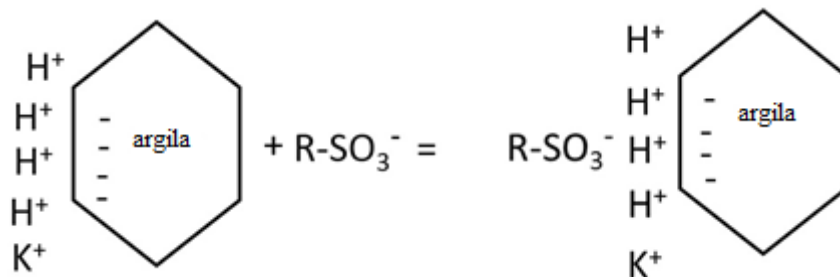
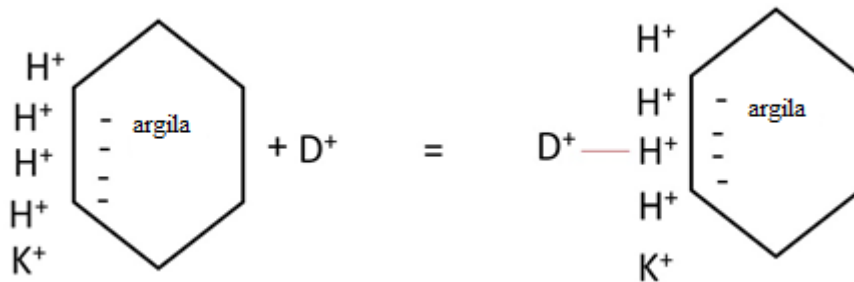


Figura 3: Figura 3: mecanismo de adsorção por ligação covalente entre a argila e corante catiônico (D^+).



Portanto, o objetivo deste trabalho foi tratar argilas quimicamente com KOH e H_2SO_4 para aplicar na clarificação de óleos lubrificantes usados. Nossos achados são ilustrados pelas mudanças observadas na estrutura e nas determinações da área superficial específica de argilas natural e tratadas quimicamente.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparação da Argila

A argila brasileira proveniente de uma jazida da cidade de Guadalupe-PI fica localizada cerca de 300 km da capital do estado. Inicialmente, a amostra natural foi submetida ao processo manual de quarteamento, para a obtenção da amostra final mais homogênea. A desagregação foi realizada com moinho do tipo martelo e macerada com pistilo e almofariz de porcelana. Posteriormente, o sistema foi peneirado em peneira de malha de 120 mesh e secagem a 80 ± 10 °C por 12 h, para eliminar o excesso de água da amostra. A preparação da argila pode ser ilustrada na Figura 4.

Figura 4: Ilustração da preparação da argila.



2.2. Modificação Química da Argila

A partir da amostra natural previamente seca e desagregada, foram pesadas 2 porções de argila, e submetidas ao tratamento químico com soluções 2 mol/L de KOH e H₂SO₄ (dinâmica), na temperatura de 150 °C por 6 h na estufa com taxa de aquecimento de 10 °C. min⁻¹. Em seguida, os sistemas foram rotulados como ANAT para a amostra natural, ATKOH e ATH₂SO₄, para as amostras tratadas com hidróxido de potássio e ácido sulfúrico, respectivamente. A Figuras 5 representa as etapas de modificação química da argila com KOH em A e com H₂SO₄ em B.

Figura 5: Ilustração das etapas de modificação química da argila tratada com KOH (ATKOH) em A e argila tratada com H_2SO_4 (ATH $_2SO_4$) em B.

A



B



2.3. Difração de Raios X (DRX)

As amostras de argila antes e após a modificação química foram caracterizadas por difração de Raios X (DRX) usando difratômetro EMPYREAN, na faixa 2θ entre 1,4 e 70°. Foi utilizada a fonte de radiação $CoK\alpha$, com comprimento de onda igual a 1.79290 Å e velocidade de varredura foi de 5° min⁻¹.

2.4. Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho foi realizada para esclarecer as alterações estruturais do adsorvente na ordem de curto alcance. As análises foram realizadas no aparelho de marca Perkin Elmer e modelo spectrum 100, usando pastilha de KBr (na região de 4000 até 400 cm^{-1}), com 16 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

2.5. Área Superficial Específica (BET)

A área superficial foi determinada pelo método BET nas amostras de ANAT, ATKOH e ATH_2SO_4 , em equipamento de adsorção física de nitrogênio NOVA instruments, Quanta chrome Instruments, version 10.01. Esta técnica teve o objetivo de estimar as possíveis mudanças ocorridas na superfície da argila.

2.6. Análise Térmica

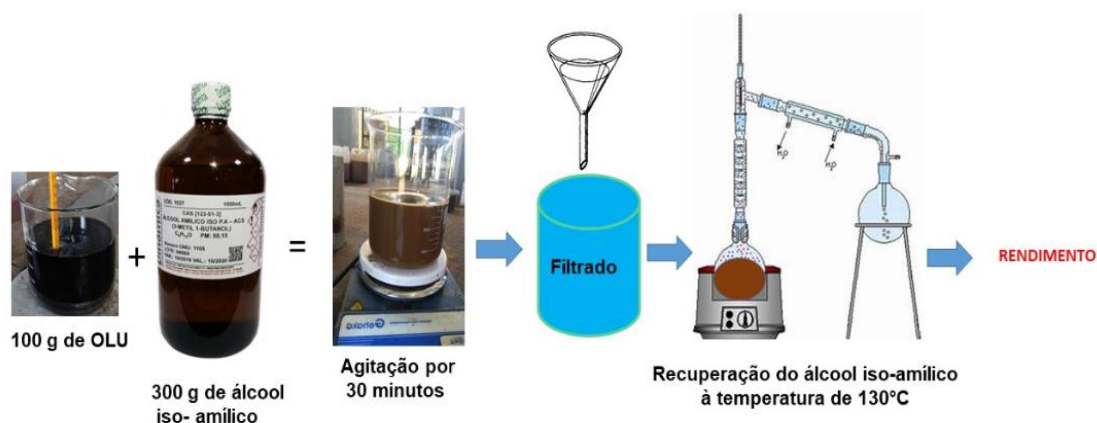
As análises de termogravimetria (TG) foi realizada em equipamento de modelo SDT Q600 V20.9 Build 20, utilizando atmosfera inerte de nitrogênio e fluxo de gás de 100 mL / min, taxa de aquecimento a 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, massa de 18,5080 mg, faixa de temperatura 20 a 600 $^{\circ}\text{C}$, utilizando cadinhos de alumina.

2.7. Extração e Rendimento do Óleo Base

O solvente orgânico utilizado no processo de extração do óleo base foi o álcool iso - amílico (Synth). O óleo lubrificante é semi-sintético e de classificação de viscosidade SAE 15W-40 foi comprado no comércio local. Os óleos lubrificantes utilizados foram fornecidos pela Garagem do Monobloco - Teresina - Piauí, retirados de veículos específicos em motores a gasolina sujeitos a uso por 15000 km. Inicialmente, utilizou-se a mistura de álcool iso - amílico e óleo lubrificante usado na proporção de 3:1, agitou-se o sistema durante 30 minutos e formou-se um precipitado de aditivos, impurezas e partículas carbonadas. O precipitado foi separado da parte sobrenadante por filtração. Em seguida, o álcool foi separado do óleo por destilação em um evaporador rotativo. A partir

do óleo previamente isolado do álcool, foi determinado o rendimento do óleo base. A Figura 6 representa o procedimento de extração do óleo base, recuperação do álcool iso-amílico e determinação do rendimento do óleo base.

Figura 6: Representação das etapas de extração e rendimento do óleo base.



2.8. Aplicação das Amostras de Argilas Como Clarificante do Óleo Base

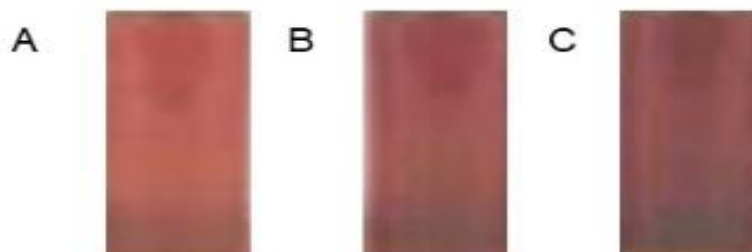
O processo de clarificação do óleo lubrificante utilizado foi determinado pelas normas internacionais (ASTM D1500-2012). O processo de clarificação do lubrificante foi realizado após a extração do óleo base com álcool iso-amílico. Inicialmente, utilizou-se uma coluna de filtração e, como solvente de eluição utilizou-se hexano na proporção de lubrificante: hexano 1:1. A mistura, lubrificante e hexano, foram coletadas e transferidas para o balão destilador a vácuo para recuperar o solvente e obter o lubrificante clarificado a 50 °C. Para promover a passagem da amostra pelas argilas foi utilizada uma coluna de filtração. No final, o lubrificante clarificado foi armazenado em um recipiente âmbar para posterior caracterização físico-química.

2.9. Caracterização Físico-Química das Amostras de Óleo

As amostras dos óleos lubrificantes foram caracterizadas pela cor ASTM D1500-2012, viscosidade cinemática a 40 °C e 100 °C ASTM D445-2018, número total de acidez

ASTM D974 - 2004 e teor de cinzas ASTM D 482-2013. A Figura 7 mostra a cor dos óleos após o tratamento com as argilas.

Figura 7: Cor dos óleos após o tratamento com as amostras de argila ácida em A, argila básica em B e argila natural em C.



2.9.1. Análise colorimétrica

A medição de cor das amostras de óleo lubrificante novo (OLN), óleo lubrificante usado (OLU), óleo lubrificante clarificado com argila natural (OLCANAT), óleo lubrificante clarificado com argila e KOH (OLCATKOH) e óleo lubrificante clarificado com argila e H_2SO_4 (OLCATH $_2SO_4$) foram realizadas utilizando uma Seta-Lovibond Color, modelo 15260-4 U, por comparações entre a cor da amostra analisada e a escala de cores Lovibond, que considera as medidas de cor para vermelho e amarelo. Esta técnica envolve a combinação da cor da luz transmitida através de uma profundidade específica do óleo com a cor da luz transmitida da mesma fonte do conjunto de filtros como a cor de referência (ASTM D1500-2012).

2.9.2. Viscosidade cinemática

A medição da viscosidade cinemática foi determinada pelo produto do tempo de fluxo da constante do capilar de Cannon-Fenske - 150 para a temperatura de 100 °C e Cannon-Fenske - 300 para a temperatura de 40 °C. O equipamento utilizado para este teste foi o viscosímetro automático Quimis Aparelhos Científicos - LTDA, modelo Q383SR26 (ASTM D445-2018).

2.9.3. Número total de acidez

A acidez das amostras de lubrificantes foi medida pela quantidade de hidróxido de potássio necessária para a neutralização (mgKOH /g) e resultante no número total de acidez (ASTM D974 – 2004).

2.9.4. Teor de cinzas

As amostras de óleo lubrificante foram transferidas para o cadinho, foram queimadas até obtenção de cinzas e carbono. Os resíduos carbonosos das amostras foram reduzidos a cinzas por aquecimento em mufla a aproximadamente 775 ° C, resfriada e pesada (ASTM D 482-2013).

2.9.5. UV-VIS análises

A capacidade das amostras natural e quimicamente ativada de descolorar o óleo lubrificante usado também foi determinada usando um espectrofotômetro digital UV / VIS (Thermo Fisher SCIENTIFIC, modelo GENESYS 10S) operando de 100 - 1000 nm que fornece bandas na região do visível necessárias para comparar a aproximação ou distanciamento da cor do óleo clarificado ao óleo novo. O hexano foi usado para diluir as amostras na proporção de 1:10. Todas as medidas foram realizadas em triplicata (Xavier, *et al.* 2016).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise de DRX

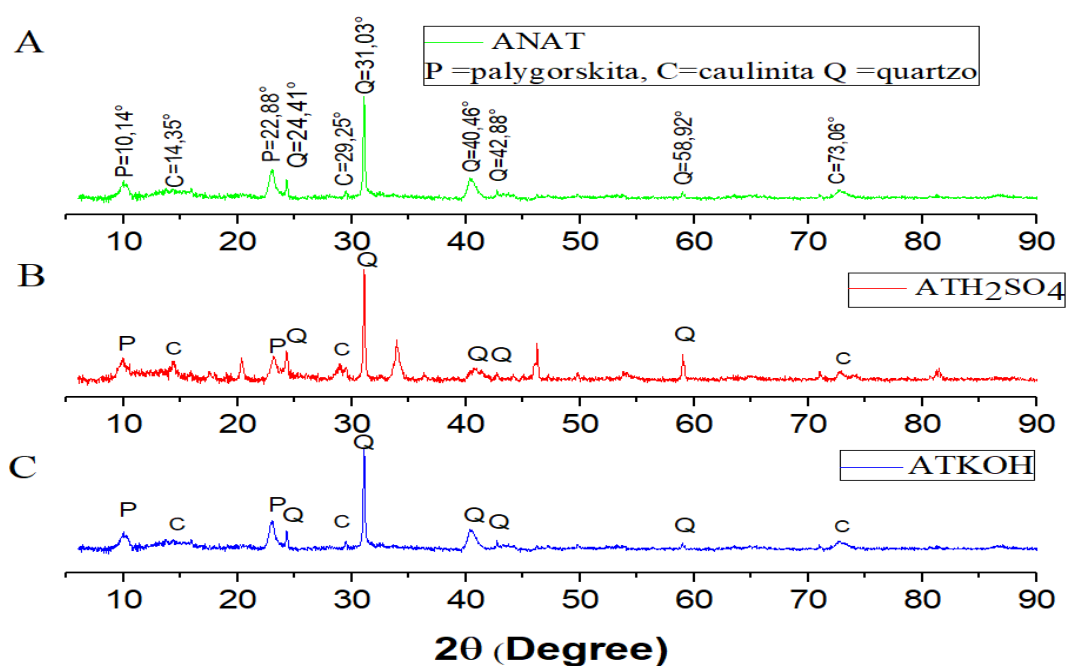
Os padrões de difração de raios X de ANAT (Figura 8A) mostram reflexões tipicamente indexadas à palygorskita ($\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e quartzo (SiO_2). consistente com os códigos de referência JCPDF 00-021-0958, 00-029-1488, ICSD 01-079-1910, respectivamente. O reflexo de maior

intensidade da palygorskita em $10,14^\circ$ ($d = 10,11\text{\AA}$) corresponde ao plano 110. Outra reflexão menos característica do mineral argiloso foi identificada em $22,88^\circ$ ($d = 4,50\text{\AA}$). A presença de caulinita foi implicada pelas reflexões $14,35^\circ$ ($d = 7,16\text{\AA}$), $29,25^\circ$ ($d = 3,54\text{\AA}$) e $73,06^\circ$ ($d = 1,50\text{\AA}$). A presença de quartzo corresponde a reflexões, $24,41^\circ$ ($d = 4,23\text{\AA}$), $31,03^\circ$ ($d = 3,34\text{\AA}$), $40,46^\circ$ ($d = 2,58\text{\AA}$), $42,88^\circ$ ($d = 2,44\text{\AA}$) e $58,92^\circ$ ($d = 1,81\text{\AA}$).

Em ATH_2SO_4 (Figura 8B), observa-se gradual redução de intensidade e alargamento dos picos na fase da palygorskita e caulinita, como consequência da esfoliação da argila. Além disso, a presença de quartzo é mantida na amostra, o que sugere que o tratamento químico teve pouca influência nesta fase.

Em ATKOH (Figura 8C), houve uma leve redução e alargamento de todas as fases cristalinas, o que sugere que o tratamento químico teve pouca influência nas fases de palygorskita, caulinita e quartzo (Chen, *et al.* 2011; Boudrichea, *et al.* 2011; Temitayo, *et al.* 2018; Neto, *et al.* 1993).

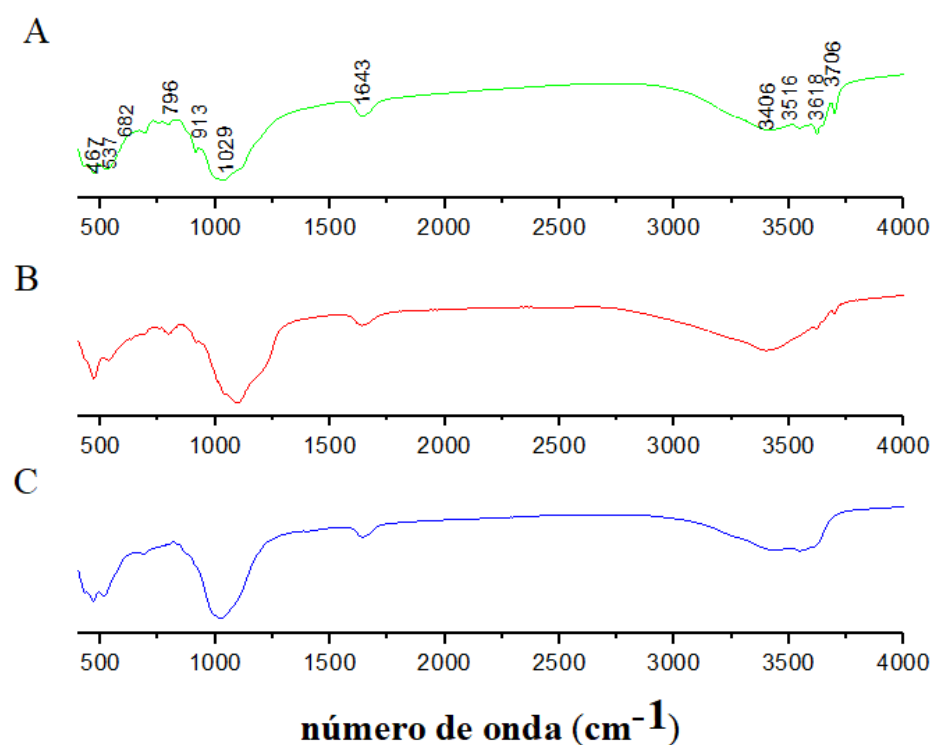
Figura 8: Perfil cristalográfico das amostras de ANAT em A, ATH_2SO_4 em B e ATKOH em C.



3.2. Análise de FTIR

A Figura 9 mostra os resultados da análise da espectroscopia de infravermelho das amostras ANAT (Figura 9A), ATH₂SO₄ (Figura 9B) e ATKOH (Figura 9C). As bandas em 3706 e 3618 cm⁻¹ correspondem à hidroxila estrutural da mistura dos argilominerais (palygorskita e caulinita) ligada ao metal (Me), onde Me corresponde aos íons Al³⁺, Mg²⁺ ou Fe³⁺ (Temitayo, *et al.* 2018; Boudrichea, *et al.* 2011).

Figura 9: FTIR das amostras de ANAT em A, ATH₂SO₄ em B e ATKOH em C.



As bandas na faixa de 3406 a 3516 cm⁻¹ são atribuídas à vibração do alongamento da água absorvida pela argila (Xavier, *et al.* 2016). A banda em 1643 cm⁻¹ representa a deformação das moléculas de água (Yushen, *et al.* 2019) e deformação em 913 cm⁻¹ (Al-OH) (Kausar, *et al.* 2018; De Lima, *et al.* 2017). A absorção a 1029 cm⁻¹ refere-se ao estiramento dos grupos Si-O da folha tetraédrica (Temitayo, *et al.* 2018; Yushen, *et al.* 2019). A banda em 796 cm⁻¹ pode ser atribuída ao quartzo (Amorim e Angélica, 2011). As bandas de 682 a 537 cm⁻¹ são atribuídas à deformação angular de Si - O - Me (Ana, *et*

al. 2009; Peng e Tingmei, 2007) e cerca de 467 cm^{-1} corresponde a Si - O - Si (Rusmin, *et al.* 2016)

Após a modificação química, as bandas de 3706 a 3406 cm^{-1} desaparecem no espectro de ATKOH e ATH_2SO_4 . O desaparecimento dessas bandas confirma a lixiviação da argila devido ao tratamento químico. Estas variações estão de acordo com o relatado por Neto *et al.* (1993); Starkey e Carrol, (1971); Boudrichea, *et al.* (2011). As bandas presentes na região de menor comprimento de onda 1029 , 913 , 796 , 682 , 537 e 467 cm^{-1} correspondem a vibrações que contêm sílica e permanecem em amostras de ATKOH e ATH_2SO_4 , o que sugere que o tratamento químico teve pouca influência sob a fase do quartzo, corroborando com os resultados de DRX. As principais bandas observadas presentes no espectro foram especificadas na Tabela 1.

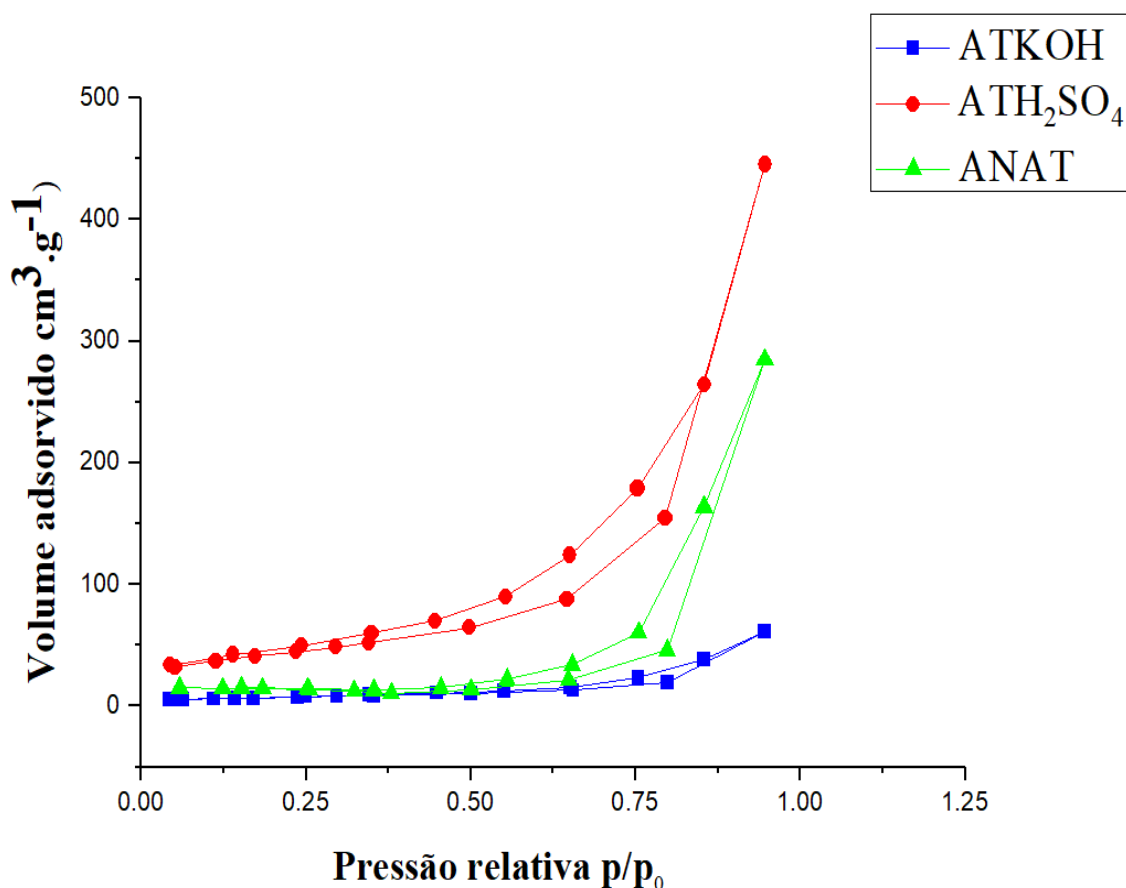
Tabela 1: Atribuição das bandas de vibração no espectro infravermelho de argila.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição	Referências
3706	Estiramento OH – Me	Temitayo, <i>et al.</i> 2018; Boudrichea, <i>et al.</i> 2011
3618	Estiramento OH – Me	Temitayo, <i>et al.</i> 2018; Boudrichea, <i>et al.</i> 2011
3516	Estiramento H_2O	Xavier, <i>et al.</i> 2016
3406	Estiramento H_2O	Xavier, <i>et al.</i> 2016
1643	Deformação da H_2O	Yushen, <i>et al.</i> 2019
1029	Estiramento Si – O	Temitayo, <i>et al.</i> 2018; Yushen, <i>et al.</i> 2019
913	Deformação Al-OH	Kausar, <i>et al.</i> 2018; De Lima, <i>et al.</i> 2017
796	Estiramento Si-O-Si	Amorim e Angélica, 2011
682	Deformação Si -O – Me	Ana, <i>et al.</i> 2009; Peng e Tingmei, 2007
537	Deformação Si -O – Me	Ana, <i>et al.</i> 2009; Peng e Tingmei, 2007
467	Estiramento Si-O-Si	Rusmin, <i>et al.</i> 2016

3.3. Análise de Área Superficial Específica (BET)

A Figura 10 mostra as isotermas de adsorção-dessorção das distribuições de nitrogênio e tamanho dos poros para ATKOH, ATH₂SO₄, ANAT, cada isoterma é do tipo IV, indicando meso e microporos (classificação IUPAC) (Papoulis, *et al.* 2010).

Figura 10: Isotermas de adsorção-dessorção de Nitrogênio.



Na Tabela 2, ATH₂SO₄ apresentou superfície específica (152,0 m²/g), ATKOH (113,8 m²/g) e ANAT (124,6 m²/g). O volume de poros foi de 0,047 para (ATKOH), para 0,051 (ANAT) e para 0,063 (ATH₂SO₄). O aumento da área superficial específica e do volume de poros do ATH₂SO₄ deve-se à lixiviação dos cátions Al⁺³ e Mg⁺² da folha octaédrica, desidroxilação dos grupos silanol e aluminol das folhas tetraédrica e octaédrica da argila e consequente destruição progressiva da estrutura química e criação

de espaço meso e microporoso com sítios ácidos de Bronsted - Lowry, após o tratamento ácido (Ana, *et al.* 2009; Boudrichea, *et al.* 2011).

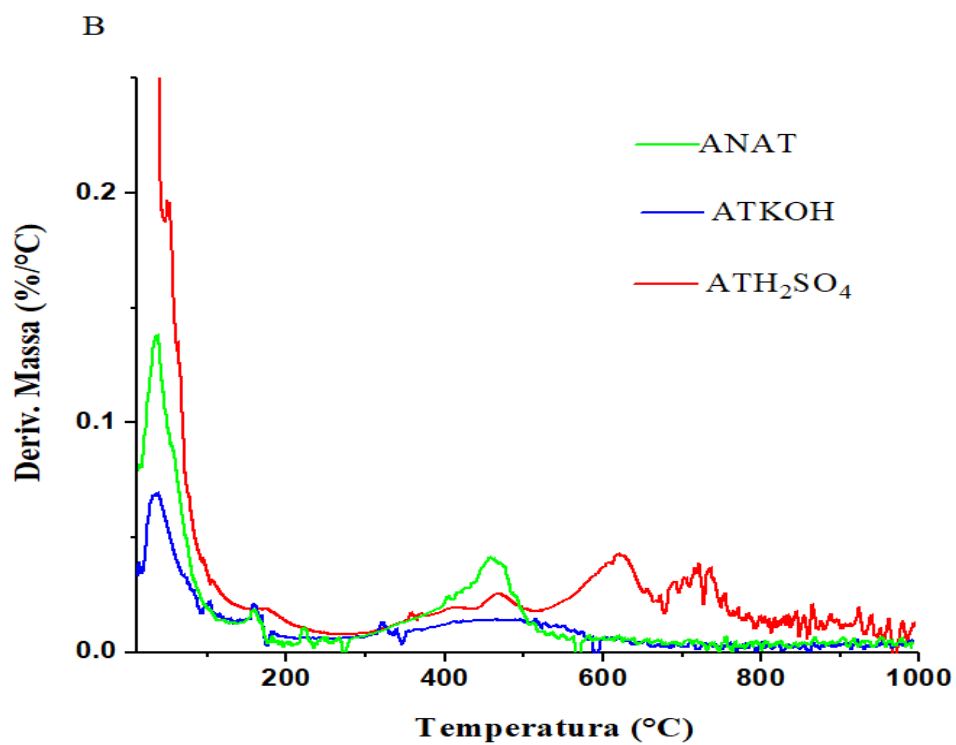
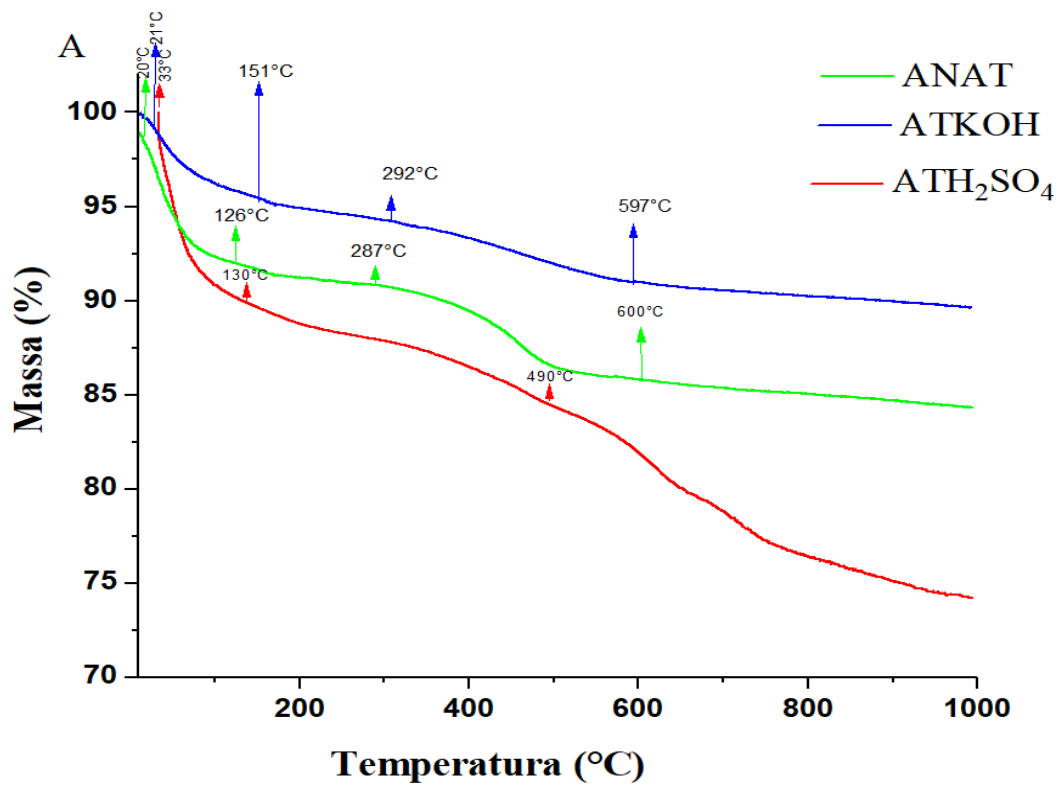
Tabela 2: Resultados de área superficial específica e volume dos poros de ANAT, ATH₂SO₄ e ATKOH.

Amostras	Área superficial/m ² .g ⁻¹	Volume do poro /cm ³ .g ⁻¹
ANAT	124.6	0.051
ATKOH	113.8	0.047
ATH ₂ SO ₄	152.0	0.063

3.4. Análise Termogravimétrica

A análise (TG / DTG) fornece informações sobre as alterações com o tratamento químico, enfatizando a faixa de perdas de massa. A Figura 11 abaixo mostra o comportamento térmico da argila sob atmosfera de nitrogênio, na qual as curvas observadas estão relacionadas a TG/DTG de ANAT, ATKOH e ATH₂SO₄. A amostra ANAT apresenta três eventos relacionados à perda da massa de água (Chen, *et al.* 2011). O primeiro evento, na faixa de temperatura entre 20 °C e 126 °C está associado à liberação de água fisicamente adsorvida (Xavier, *et al.* 2016), mostrando uma perda de massa (PM1) de 7,25%. O segundo evento ocorre na faixa de temperatura entre 126 °C e 287 °C, que corresponde à perda de massa de água zeolítica presente nos canais que interagem com a molécula de H₂O coordenada na folha tetraédrica com uma perda de massa de aproximadamente 1,5% (PM2). Finalmente, o terceiro evento na faixa entre 287 °C - 600 °C e está relacionado à desidroxilação dos grupos silanol (Si-OH) e aluminol (Al-OH) (Starkey e Carrol, 1971) com perda de massa de 7,05% (PM3). Acima de 600 °C, não ocorre mais perda de massa na argila e a perda de massa total foi de 15,80%.

Figura 11: Curva TG em A e DTG em B das amostras de ANAT, ATKOH e ATH₂SO₄.



A amostra ATKOH também tem três eventos relacionados à perda de massa de água da argila. O primeiro evento, na faixa de temperatura entre 20 °C e 151 °C está associado à liberação de água fisicamente adsorvida, mostrando uma perda de massa

(PM1) de cerca de 6%. O segundo evento ocorre na faixa de temperatura entre 151 °C - 292 °C com perda de massa (PM2) de 0,72%. O terceiro evento com banda menos intensa que o ANAT ocorre na faixa de 292 °C a 597 °C e está relacionado à desidroxilação dos grupos silanol (Si-OH) e aluminol (Al-OH) com perda de massa (PM3) de 2,03%. Acima de 600 °C, não ocorre mais perda de massa na argila e a perda de massa total foi de 9,08% (Foletto, *et al.* 2001; Starkey e Carrol).

As curvas TG / DTG de ATH₂SO₄ têm dois eventos. O primeiro de 33 °C a 130 °C com perda de massa (PM1) de 7% e o segundo de 130 °C a 490 °C com perda de peso de 11%; portanto, a perda de massa total foi de 18%. As temperaturas finais dos dois eventos são menores em ATH₂SO₄ e a perda de massa total de argila foi maior em ATH₂SO₄, em virtude da lixiviação da argila em temperaturas mais baixas. Vale lembrar que a morfologia ainda é preservada com o tratamento ácido, pois a sílica gerada durante o tratamento ácido pode se comportar como um gel protetor que preserva a morfologia dos minerais argilosos presentes (Starkey e Carrol, 1971; Srasra e Frini-Srasra, 2010). O número de eventos e suas respectivas perdas de massa encontrados na análise térmica das amostras, ANAT, ATH₂SO₄, ATKOH estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3: Resultado de análises térmica dos materiais adsorventes.

Amostras	1 ^a evento	PM1 (%)	2 ^a evento	PM2 (%)	3 ^a evento	PM3 (%)	PMT(%)
ANAT	20 – 126	7.25	126-287	1.50	287 - 600	7.05	15.80
ATKOH	21 – 151	6.33	151-292	0.72	292– 597	2.03	9.08
ATH ₂ SO ₄	33 – 130	7.0	130-490	11.00	Nd	Nd	18.00

Nd: Não determinado

3.5. Extração e Rendimento do Óleo Base

O rendimento do óleo base foi calculado com base na razão entre a massa de óleo recuperado, sem álcool e água, e a massa de óleo usado ((MOrec / MOusa) x 100). Para

o óleo lubrificante usado por 15.000 km, o rendimento obtido por extração com álcool iso-amílico foi de 78% em massa.

3.6. Caracterização Físico Química do Óleo Lubrificante Novo (OLN), Óleo Lubrificante Usado (OLU), Óleo Lubrificante Clarificado com Argila Natural (OLCANAT), Óleo Lubrificante Clarificado com Argila Tratada Com KOH (OLCATOH) e Óleo Lubrificante Clarificado com Argila Tratada Com H₂SO₄ (OLCATH₂SO₄).

A Tabela 4 representa os resultados da caracterização físico-química de OLN, OLU, OLCANAT, OLCATKOH e OLCATH₂SO₄ e a correlação com os limites de viscosidade cinemática a 40 ° C (mm²/s), viscosidade cinemática a 100 ° C (mm²/s), cor ASTM, acidez e teor de cinzas estabelecidos pelas normas ASTM D445 -18, ASTM D1500-12, ASTM D974-04, ASTM D482-13 que normalizam a comercialização de óleos lubrificantes recuperados. De acordo com a Tabela 4, observa-se que o óleo lubrificante usado (OLU) obteve os valores de 114,0; 18,7; 8,0; 5,97; 1,52 para viscosidade cinemática a 100° C, viscosidade cinemática a 40° C, cor, acidez e teor de cinzas superiores aos valores dos óleos lubrificantes tratados e novo, devido ao maior percentual de compostos de enxofre e lodo no óleo usado (Stan, *et al.* 2018; Doaa, *et al.* 2018).

Após o processo de recuperação da OLU por extração com álcool iso-amílico e adsorção com as argilas, os resultados das amostras OLCANAT, OLCATKOH e OLCATH₂SO₄ aproximaram-se dos limites estabelecidos pela ASTM. Dentre as amostras recuperadas, OLCATH₂SO₄ apresentou a menor viscosidade, devido à maior remoção de lodo contendo compostos aromáticos de alto peso molecular, tornando os compostos parafínicos com baixa viscosidade. OLCATH₂SO₄ também apresentou o melhor resultado de clarificação do óleo lubrificante usado, devido a criação de sítios meso e microporoso ácidos de Bronsted – Lowry, aumentando o processo de adsorção de cátions metálicos e corantes (Yushen, *et al.* 2019; Rusmin, *et al.* 2016; Foletto, *et al.* 2001). Além

disso, os resultados encontrados neste estudo se aproximam dos encontrados por De Lima, *et al.* (2017).

Tabela 4: Caracterização físico química de OLN, OLU, OLCANAT, OLCATKOH e OLCATH₂SO₄ de acordo com a ASTM que estabelece as especificações para a comercialização de óleos lubrificantes tratados.

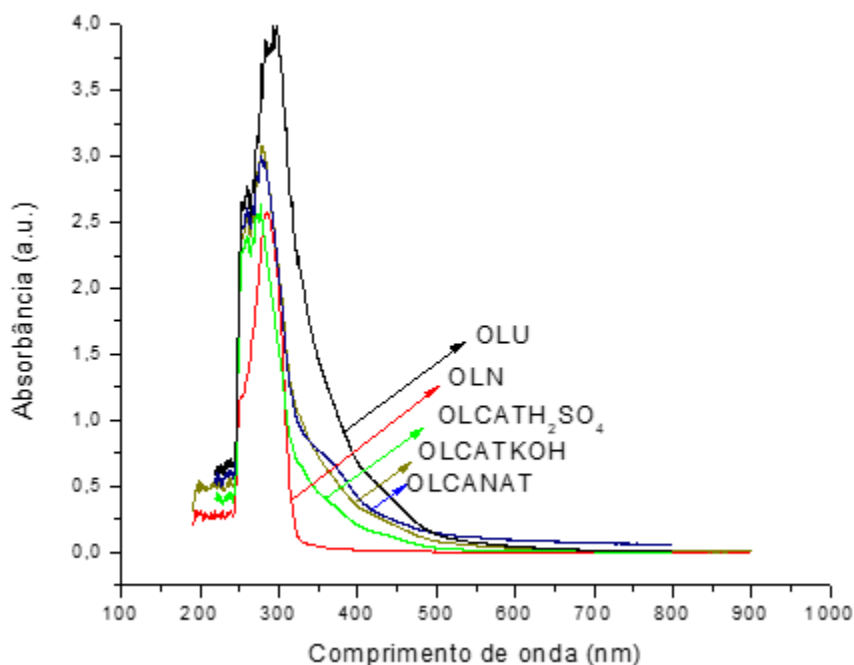
Testes	OLN	OLU	OLCANAT	OLCATKOH	OLCATH ₂ SO ₄	Limite
Viscosidade cinemática em 40 °C (mm ² /s)	100.2	114.0	34.5	30.55	27.47	26-32
Viscosidade cinemática em 100 °C (mm ² /s)	16.8	18.7	14.0	9.5	7.42	Nd
ASTM Cor	1.0	8.0	6.5	6.0	5.0	3, Máximo
Número de acidez (mg KOH/g)	2.09	5.97	0.0480	-	0.0448	0.05, Máximo
Cinzas (mass,%)	0.01	1.52	1.30	0.50	0.05	0.02, Máximo

Nd: Não determinado

3.7. Análise UV-VIS das Amostras de Óleo

O espectro com comprimento de onda de 400 a 700 nm (Figura 12) mostrou que a amostra OLCATH₂SO₄ foi a que mais se aproximou da cor do OLN, provavelmente devido à adsorção de contaminantes orgânicos, inorgânicos e metálicos na superfície adsorvente da argila ácida. Esta observação pode ser explicada pela capacidade de ligação de hidrogênio nos locais de Bronsted-Lowry que podem se formar na argila tratada com ácido sulfúrico (Marcos, *et al.* 2009).

Figura 12: Espectro de absorção visível de OLN, OLCATKOH, OLCANAT, OLCATH₂SO₄ e OLU.



4. CONCLUSÃO

O uso das argilas natural e quimicamente modificadas no tratamento de óleo lubrificante usado é um método economicamente viável e ambientalmente correto, pois são usados materiais adsorventes facilmente encontrados na natureza, têm baixo custo e não são tóxicos.

A modificação química da argila foi confirmada por:

DRX, na qual mostrou uma redução de intensidade e alargamento dos picos nas fases da palygorskita e caulinita para ATH₂SO₄ e uma leve redução e alargamento de todas as fases para ATKOH.

FTIR que mostrou o desaparecimento de bandas em 3706 a 3406 cm⁻¹ de ambas amostras tratadas. No entanto, apenas a argila ácida teve aumento em sua área superficial e volume dos poros medido com nitrogênio, potencializando o processo de adsorção de corantes do óleo lubrificante usado e consequentemente sua clarificação.

TG/DTG das amostras tratadas quimicamente apresentaram eventos relacionados à perda de massas de água e a lixiviação da argila.

O tratamento químico da argila com ácido se mostrou mais eficiente na adsorção de corantes, responsáveis pela cor escura do óleo lubrificante usado e, conseqüentemente, na clarificação do óleo, confirmada pelos resultados obtidos no colorímetro e UV-VIS.

5. REFERÊNCIAS

1. Ali, S. M. W., Ripin, A., Ahmad, A. (2010). Adsorption of Heavy Metal from Recovered base Oil using Zeolite. *Journal of Applied Sciences*, 10, 2688-2692.
2. Amorim, K. B., Angélica, R. S (2011). Mineralogy and geochemistry of occurrence of palygorskite of Alcântara, S. Luís-Grajaú basin, Maranhão, Brazil). *Cerâmica*, 57, 483-490.
3. Ana, M. M., Angélica, F. D. C., Varajao, M. A. G., Antônia, S. S. (2009). Argilas bentoníticas da Península de Santa Elena, Equador: pilarização, ativação ácida e seu uso como descolorante de óleo de soja. *Química nova*, 32, 2287 – 2293.
4. Ashraf, I., Hafeza, Naser, S., G., Heba, N. I., Wael, S. I. A., El-magd, Ahmed I. H. (2017). *Egyptian Journal of Petroleum*, 26, 533-539.
5. ASTM D1500-12, “Standard test method for ASTM color of petroleum products (ASTM color scale)”, ASTM Int., West Conshohocken (2012)
6. ASTM D445-18, “Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity)”, ASTM Int., West Conshohocken 5 (2018).
7. ASTM D974 - 04, Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration, ASTM Int., West Conshohocken (2004).
8. ASTM D482-13, “Standard test method for ash from petroleum products”, ASTM Int., West Conshohocken, 5 (2013).

9. Boudrichea, L., Calvet, R., Hamdi, B., Balard, H. (2011). Effect of acid treatment on surface properties evolution of attapulgite clay: an application of inverse gas chromatography. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 392, 45-54.
10. Brandon, K., Roland, G., Trevor, Z., Ashley, H. (2014). Material flow analysis of lubricating oil use in California. *Resources, Conservation and Recycling*, 93, 59-66.
11. Chen, H., Zhao, J., Zhong, A., Jin, Y. (2011). Removal capacity and adsorption mechanism of heat-treated palygorskite clay for methylene blue. *Chemical engineering Journal*. 174, 143–150.
12. De Lima, A. E. A., Sales, B. H., De Lima, C. L., Santos, O. C. J., Dos Santos, G. M. I., De Souza, G. A., Rosenhaim, R (2017). Natural clay applied to the clarification of used automotive lubricating oil. *Cerâmica*, 63, 517.
13. De Persio, De Souza. S. (1975). *Tecnologia de argilas: fundamentos*.1, 70.
14. Doaa, I., Osman, Sayed, K., Attia, A. R. T. (2018). Recycling of used engine oil by different solvent. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27, 221-225.
15. Durrani, H. A., Panhwar, M. I e Kazi, R. A., 2011. Re-Refining of Waste Lubricating Oil by Solvent Extraction. *Mehran university research journal of engineering & technology*, 30, 237-246.
16. Emam, A. E., Abeer, M. S. (2013). Re-refining of used lube oil, i- by solvent extraction and vacuum distillation followed by hydrotreating. *Petroleum and Coal*, 55, 179-187.
17. Foletto, L. E., Volzone, C., Morgado, F. A., Porto, M. L. (2001). Influence of the type and concentration of the used acid on the activation of bentonite clays. *Cerâmica*, 304, 208-211.

18. Frost, L. R., Kong, D., Chang, D., Chen, D., Li, J., Liu, H., Chen, T. (2011). Effect of thermal treatment on adsorption–desorption of ammonia and sulfur dioxide on palygorskite: Change of surface acid–alkali properties. *Chemical Engineering Journal* 166, 1017–1021.
19. Ghouti, M. A e Atoum, L. (2009). Virgin and recycled engine oil differentiation: A spectroscopic study. *Journal of Environmental Management*, 90, 187-195.
20. Jiang, J., Feng, L., Gu, X., Qian, Y., Gu, Y., Duanmu, C. (2012). Synthesis of zeolite A from palygorskite via acid activation. *Applied Clay Science. Applied Clay Science*, 55, 108-113.
21. Kamal, A. M. Naqvi, D. M. S, Khan, F. (2014). Optimized Liquid-Liquid Extractive Rerefining of Spent Lubricants. *The Scientific World Journal*, 1-10.
22. Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A., Aftab, K., Nanzli Z, Bhatti H. N, Nouren S. (2018). Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 395–407.
23. Marcos, A. S., Celina, D., José, O. W. V. B., Ivone, M. S. (2009). Assessment of gamma radiolytic degradation in waste lubricating oil by GC/MS and UV/VIS. *Radiation Physics and Chemistry*, 78, 733-735.
24. Mohammed, R, R., Ibrahim, I, A, R., McKay, A. H. T. (2013). Waste lubricating oil treatment by extraction and adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 220, 343–351.
25. Neto, J. P., Almeida, S. L. M., Carvalho, R. M. (1993). “Atapulgita do Piauí para Indústria Farmacêutica”. Em: *Tecnologia Mineral*, vol. 64, Série *Tecnologia Mineral*, pp. 1-22, CETEM.

26. Papoulis, D., Komarneni, S., Nikolopoulou, A., Tsolis-Katagas, P., Panagiotaras, D., Kacandes, G. H., Zhange, P., Yin, S., Sato, T., Katsuki, T. (2010). Applied Clay Science, 50, 118-124.
27. Patricio, J. S., Hotza, D., Noni Júnior, A. De. (2014). Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais. Cerâmica, 60, 171-178.
28. Peng, L., Tingmei, W. (2007). Adsorption properties of hyperbranched aliphatic polyester grafted attapulgite towards heavy metal ions. Journal of Hazardous Material, 149, 75-79.
29. Rusmin, R., Sarkar, B., Biswas, B., Churchman, J., Liu, Y., Naidu, R. (2016). Structural, electrokinetic and surface properties of activated palygorskite for environmental application', Applied Clay Science, 134, 95-102.
30. Shiva, S., Amin, S., Aylin, A. B. (2015). Application of Iranian nano-porous Ca-bentonite for recovery of waste lubricant oil by distillation and adsorption techniques. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 23, 154–162.
31. Silveira, E. L. C., Caland, L. B., Moura, C. V. R e Edmilson, M. (2006). Determinação de contaminantes em óleos lubrificantes usados e em esgotos contaminados por esses lubrificantes. Química Nova. 29,1193-1197.
32. Srasra, E e Frini-Srasra, N. (2010). Acid treatment of south Tunisian palygorskite: Removal of Cd(II) from aqueous and phosphoric acid solutions. Desalination. 250, 26-34.
33. Stan, C., Andreescu, C., Toma, M. (2018). Some aspects of the regeneration of used motor oil. Procedia Manufacturing, 22, 709-713.
34. Starkey, C. H. e Carrol, D (1971). Reactivity of clay minerals with acids and alkalies. Clays and Clay Minerals. 19, 321 – 333.

35. Su, S. L., Alan, D. R., Howard, A., Chase, S. L. (2010). From waste to valuable fuel: how microwave-heated pyrolysis can recycle waste automotive engine oil. *Energy*, 35, 2985.
36. Temitayo, E. O., Jacob, A. S., James, A. O., Abiola, A. A., Hilary, I. O. (2018). Data on the treatment of used lubricating oil from two different sources using solvent extraction and adsorption. *Data in Brief*, 19, 2240 – 2252.
37. Xavier, K. C. M., Santos, M. S. F., Osajima, J. A., Luz, A. B., Fonseca, G. M., Filho, E. C. S. (2016). Thermally activated palygorskites as agentes to clarify soybean oil. *Applied Clay Science*, 119, 338-347.
38. Yiming, J., Aman, K., Haiying, H., Yanrong, T., Xuan, Y., Qiang, X., Lichao, M., Jianguo, L., Pengyun, Z., Pu, L., Li, D., Xiangkai, L. (2018). Using nano-attapulgitic clay compounded hydrophilic urethane foams (AT/HUFs) as biofilm support enhances oil-refinery wastewater treatment in a biofilm membrane bioreactor. *Science of the Total Environment*, 646, 606-617.
39. Yushen, L., Wenbo, W., Qin, W., Jiang, X., Aiqin, W. (2019). Effect of oxalic acid-leaching levels on structure, color and physico-chemical features of palygorskite. *Applied Clay Science*, 183.

CAPÍTULO 3: CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO POR MELAMINA E MELAMINA SÍLICA

CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO LUBRIFICANTE USADO POR MELAMINA E MELAMINA SÍLICA

Mirna Sales Loiola Rosa^{1*}, Timm Knoerzer², Francisco Cardoso Figueiredo³ and José Ribeiro dos Santos Júnior⁴

1, 3 e 4 Laboratório de Bioeletroquímica – LAB, Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí – UFPI, Teresina – PI, Campus Universitário Ministro Petrônio Portella*

Bairro Ininga - Teresina - PI -CEP: 64049-550.

2 Professor Associado de Química – US Associate Professor of Chemistry - US, Academia da Força Aérea, Departamento de Química – USAFA, CO80840 USA.

[^{1*}mirnasales01@hotmail.com](mailto:mirnasales01@hotmail.com)

[²Timm.Knoerzer@usafa.edu](mailto:Timm.Knoerzer@usafa.edu)

[³fcfigueiredo19@hotmail.com](mailto:fcfigueiredo19@hotmail.com)

[⁴jribeiro@ufpi.edu.br](mailto:jribeiro@ufpi.edu.br)

RESUMO

Os polímeros à base de melamina têm sido utilizados como agentes clarificantes do óleo lubrificante usado, devido às suas excelentes propriedades adsorventes. Neste estudo, uma hexametilmelamina foi produzida após a exposição da melamina ao formaldeído. Anteriormente, a amostra de hexametilmelamina foi preparada usando uma solução de formaldeído a 40% sob temperatura constante de 60 ° C. A fim de gerar a resina resultante, foi adicionada hexametilmelamina sintetizada uma solução de silicato a 40% sob uma temperatura constante de 70 ° C. O melamina e o polímero melamina-sílica foram caracterizados utilizando as técnicas de DRX, FTIR, SSA e análise térmica, para observar a estrutura e a morfologia. Essas caracterizações indicaram que o aumento na área superficial de 0,315 m² / g de melamina para 26,71 m² / g de sílica de melamina refere-se à introdução de grupos silanóis à hexametilmelamina e ao alto desempenho em relação à melamina como clarificador de óleo lubrificante usado.

Palavras chave: clarificante, melamina, melamina sílica, óleo lubrificante usado.

ABSTRACT

Melamine-based polymers have been used as clarifying agents of waste lubricating oil, due to their excellent adsorbent properties. In this study, a hexamethylolmelamine was produced upon exposure of melamine with formaldehyde. Previously, the hexamethylolmelamine sample was prepared using a solution of formaldehyde at 40% under constant temperature of 60 °C. In order to generate the resulting resin, synthesized hexamethylolmelamine was added a solution of silicate at 40% under a constant temperature of 70 °C. The melamine and melamine-silica polymer were characterized using the techniques of XRD, FTIR, SSA and thermal analysis, to observe structure and morphological. These characterizations indicated that the increase in the surface area of the 0.315 m²/g to melamine to 26.71 m²/g of melamine silica refers to introduction of silanols groups to hexamethylolmelamine and high performance in relation to melamine as clarifying of waste lubricant oil.

Keywords: clarifying, melamine, melamine silica, waste lubricating oil.

1. INTRODUÇÃO

O óleo lubrificante usado sofre várias contaminações por formação de produtos de baixo peso molecular (cetonas, ácidos e álcoois), compostos orgânicos tóxicos, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, dioxinas e por metais, tais como, Fe, Pb, Ni, Cu, Zn (Brandon, *et al.* 2014; Eva, *et al.* 2010; Mohamed, *et al.* 2013; Shiva, *et al.* 2015; Emam e Abeer, 2013).

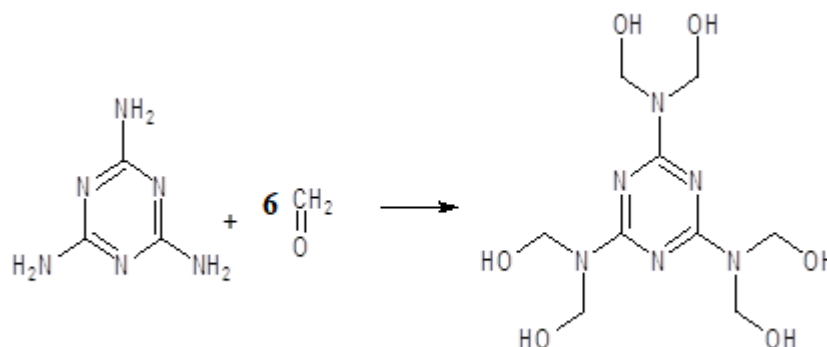
O destino do óleo lubrificante usado é muitas vezes a incineração, depósito em aterros sanitários e o rerrefinamento do óleo (Shiva, *et al.* 2015; Emam e Abeer, 2013). Dentre estes destinos, o processo de rerrefinamento ou recuperação do óleo é o correto para o meio ambiente. Logo, os pesquisadores têm estudado o processo de rerrefinamento em duas etapas para tornar o processo mais rápido e econômico, são elas: a extração por solventes orgânicos e adsorção por materiais adsorventes (Rafie, *et al.* 2013; Shiva, *et al.* 2015; Emam e Abeer, 2013).

A melamina (2, 4, 6-Triamino-1,3,5-triazina) é um polímero amplamente utilizado na indústria para a produção de resinas melamínicas, que são utilizadas em laminados, colas, adesivos e plásticos (Nicoleta, *et al.* 2012; Levchik, *et al.* 1997; Arce, *et al.* 2019; Meysam, *et al.* 2019). As resinas são termofixas e resistem a solventes e óleos orgânicos, bem como a alguns ácidos e bases fracos (Johannes, 2013; Bora, *et al.* 2019; Adeela e Soo-Jin, 2018; Pill, *et al.* 2016; Nurettin, *et al.* 2016). No entanto, sua preferência para emprego como material adsorvente é devido ao seu grande número de grupos amino que se ligam ao metal quimicamente por ligação coordenada, cuja operação é chamada de organofuncionalização removendo contaminantes orgânicos e inorgânicos (Claudio e Farias, 1999).

A fim de aumentar o rendimento do processo de adsorção, vários estudos têm mostrado que a reação de síntese de melamina e formaldeído pode resultar no composto

hexametilmelamina, como pode ser visto na Figura 1 (Johannes, 2013; Dyana, *et al.* 2013; Na, *et al.* 2018; Ahmad, 2019; Hongkai e Kurunthachalam, 2019; Lishu, *et al.* 2019; Isam, *et al.* 2013).

Figura 1: Reação de síntese de melamina e formaldeído resultando em hexametilmelamina.



Fonte: autoria própria.

O silicato tem uma alta área superficial devido aos seus grupos silanol e pode ser introduzida ao hexametilmelamina para melhorar as propriedades mecânicas, térmicas, adsorptivas, elétricas e magnéticas do material (Ahmad, *et al.* 2019; Bal, *et al.* 2012). Então, se incorporado ao hexametilmelamina, produz o polímero melamina sílica que tem área superficial específica maior que a melamina.

O presente estudo teve o objetivo de observar as mudanças estruturais e da área superficial específica da melamina após o tratamento químico com formol e silicato de sódio e sua aplicação no processo de clarificação do óleo lubrificante usado.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes

Os reagentes utilizados no processo de tratamento químico da melamina estão resumidos na Tabela 1 e os reagentes utilizados no processo de extração do óleo base a partir do óleo lubrificante usado estão na Tabela 2.

Tabela 1: Reagentes utilizados no processo de tratamento químico da melamina e suas respectivas especificações e fornecedores.

Reagentes	Especificações	Fornecedor
Melamina P.A [C ₃ H ₆ N ₆]	PM: 126,08 ; Teor: 99%	Dinâmica®
Formaldeído P.A [CH ₂ O]	PM: 30,03; Teor: 37%	Dinâmica®
Silicato de sódio P.A [Na ₂ SiO ₃]	PM: 122,06; mín.: 97%	Dinâmica®

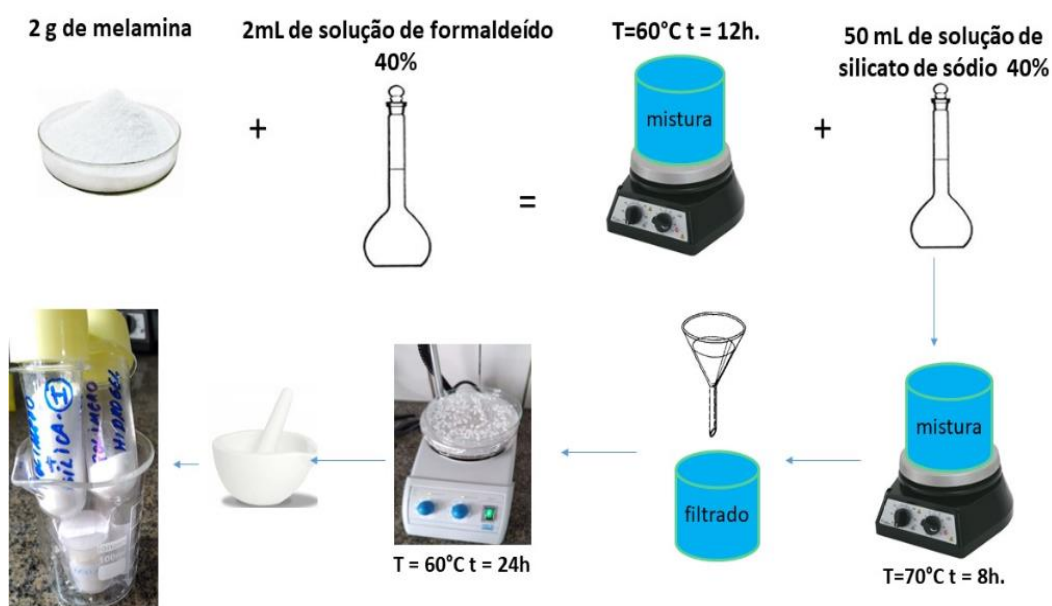
Tabela 2: Reagentes utilizados no processo de extração do óleo base e suas respectivas especificações e fornecedor.

Reagentes	Especificações	Fornecedor
Álcool iso-amílico P.A [C ₅ H ₁₂ O]	PM: 88,15; mín.: 98,5%	Dinâmica®
Hexano P.A.[C ₆ H ₁₄]	PM: 86,19; Teor: 99%	Dinâmica®

2.2. Preparação da Melamina Sílica

Adicionou-se melamina (2,0 g) a 2,0 mL de uma solução de formaldeído a 40% com agitação e temperatura constante de 60 ° C durante 12h. O produto resultante foi adicionado a 5 mL de solução de silicato (aq) a 40% sob agitação e temperatura constante de 70 ° C 8 h. O hexametilmelamina-silicato sólido resultante foi filtrado e seco durante 24 h para obter o híbrido de melamina sílica (MS). As etapas de síntese do polímero melamina sílica se encontram ilustrado esquematicamente na Figura 2.

Figura 2: Ilustração das etapas de síntese do polímero melamina sílica.



2.3. Caracterização do Adsorvente

2.3.1. Difração de raios x (DRX)

As amostras de melamina antes e após a síntese foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) utilizando o difratômetro EMPYREAN na faixa 2θ entre $5,4$ e 90° . Utilizou-se a fonte de radiação $\text{CoK}\alpha$, com comprimento de onda igual a $1,79290 \text{ \AA}$ nm e velocidade de varredura de 5° min^{-1} .

2.3.2. Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho foi realizada para esclarecer as alterações estruturais do adsorvente na ordem de curto alcance. As análises foram realizadas no aparelho de marca Perkin Elmer e modelo spectrum 100, usando pastilha de KBr (na região de 4000 até 400 cm^{-1}), com 16 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . Esta análise foi realizada no laboratório de biodiesel e materiais da Universidade Federal do Piauí.

2.3.3. Área Superficial Específica (BET)

A área superficial foi determinada pelo método BET nas amostras de melamina e melamina sílica, em equipamento de adsorção física de nitrogênio NOVA instruments, Quanta chrome Instruments, version 10.01. Esta técnica teve o objetivo de estimar as possíveis mudanças ocorridas na superfície dos polímeros. Essa análise foi realizada pelo Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV) da UFPI.

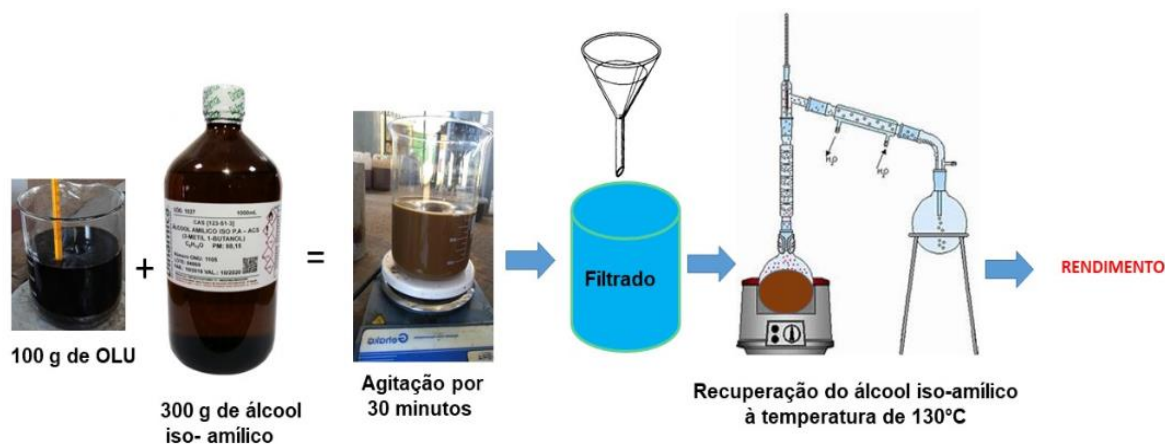
2.3.4. Análise térmica

As análises de termogravimetria (TG) foram realizadas em equipamento de termogravimetria modelo SDT Q600 V20.9 Build 20, utilizando atmosfera inerte de nitrogênio e rampa de aquecimento, com vazão de 100,0 mL/min, relação de aquecimento a 20 ° C/min, massa de 17,5080 mg, faixa de temperatura 20 a 600 °C, utilizando cadinhos de alumina. Essa análise foi realizada no laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – LIMAV da Universidade Federal do Piauí - UFPI.

2.4. Extração e Rendimento do Óleo Base

O solvente orgânico utilizado no processo de extração do óleo base foi o álcool iso-amílico. O óleo lubrificante semi-sintético foi adquirido no mercado local SAE 15W-40. Os óleos lubrificantes utilizados foram fornecidos pela Garagem Monobloco - Teresina - Piauí, retirados de veículos específicos em motores a gasolina sujeitos a uso por 15.000 km. Inicialmente, foi utilizada a mistura de álcool iso-amílico e óleo lubrificante utilizado na proporção de 3: 1. O sistema foi agitado por 30 min e um precipitado de aditivos, impurezas e partículas de carbono foi formado. O precipitado foi separado do sobrenadante por filtração. O álcool foi então removido do óleo por evaporação rotativa. O rendimento do óleo base foi determinado a partir do óleo previamente isolado do álcool. A Figura 3 representa o procedimento de extração do óleo base, recuperação do álcool iso-amílico e determinação do rendimento do óleo base.

Figura 3: Representação das etapas de extração e rendimento do óleo base.



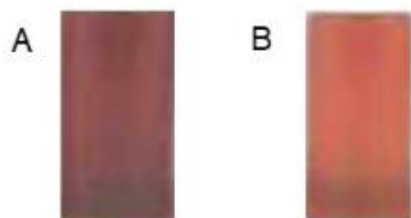
2.5. Aplicação das Amostras como Clarificante do Óleo Base

O processo de clarificação do óleo lubrificante usado foi determinado pelas normas internacionais ASTM D1500. O processo de clarificação do lubrificante foi realizado após a extração do óleo base com álcool isoamílico. Inicialmente, uma coluna de filtração foi usada e eluída com hexano na proporção de lubrificante: hexano 1: 1 (p / p). O sistema, lubrificante e hexano, foi coletado e transferido para o balão do destilador a vácuo para recuperar o solvente e obter o lubrificante clarificado a 50 ° C. Para promover a passagem do lubrificante e hexano pelos polímeros, foi utilizada uma coluna de filtração. No final, o lubrificante clarificado foi armazenado em um recipiente âmbar para posterior caracterização físico-química.

2.6. Caracterização Físico-Química das Amostras de Óleo

As amostras de lubrificantes foram caracterizadas físico-quimicamente quanto a cor ASTM D1500, viscosidade cinemática a 40 °C ASTM D445, ponto de fluidez ASTM D97, número total de acidez ASTM D664 e teor de cinzas ASTM D482. A Figura 4 mostra a cor dos óleos após o tratamento com melamina e melamina sílica.

Figura 4: Cor dos óleos após o tratamento com melamina em A e melamina sílica (MS) em B.



2.6.1. Análise colorimétrica

A medição de cor das amostras de óleo lubrificante novo (OLN), óleo lubrificante usado (OLU), óleo lubrificante clarificado com melamina (OLCM) e óleo lubrificante clarificado com melamina sílica (OLCMS) foram realizadas utilizando uma Seta-Lovibond Color, modelo 15260-4 U, por comparações entre a cor da amostra analisada e a escala de cores Lovibond, que considera as medidas de cor para vermelho e amarelo. Esta técnica envolve a combinação da cor da luz transmitida através de uma profundidade específica do óleo com a cor da luz transmitida da mesma fonte do conjunto de filtros como a cor de referência (Dana e Jens, 2018).

2.6.2. Viscosidade cinemática

A medição da viscosidade cinemática foi determinada pelo produto do tempo de fluxo da constante do capilar de Cannon-Fenske - 150 para a temperatura de 100 °C e Cannon-Fenske - 300 para a temperatura de 40 °C. O equipamento utilizado para este teste foi o viscosímetro automático Quimis Aparelhos Científicos - LTDA, modelo Q383SR26 (Tom, *et al.* 2006).

2.6.3. Número total de acidez

A acidez das amostras de lubrificantes foi medida pela quantidade de hidróxido de potássio necessária para a neutralização (mgKOH /g) e resultante no número total de acidez (Selvi, *et al.* 2013).

2.6.4. Teor de cinzas

As amostras de óleo lubrificante foram transferidas para o cadinho, foram queimadas até obtenção de cinzas e carbono. Os resíduos carbonosos das amostras foram reduzidos a cinzas por aquecimento em mufla a aproximadamente 775 °C, resfriada e pesada (Du, *et al.* 2016).

2.7 Análise UV-VIS

A capacidade das amostras natural e quimicamente ativada de descolorar o óleo lubrificante usado também foi determinada usando um espectrofotômetro digital UV / VIS (Thermo Fisher SCIENTIFIC, modelo GENESYS 10S UV-Vis) operando de 100 - 1000 nm que fornece bandas na região do visível necessárias para comparar a aproximação ou distanciamento da cor do óleo clarificado ao óleo novo. O hexano foi usado para diluir as amostras na proporção de 1:10. Todas as medidas foram realizadas em triplicata (Isam, *et al.* 2013).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

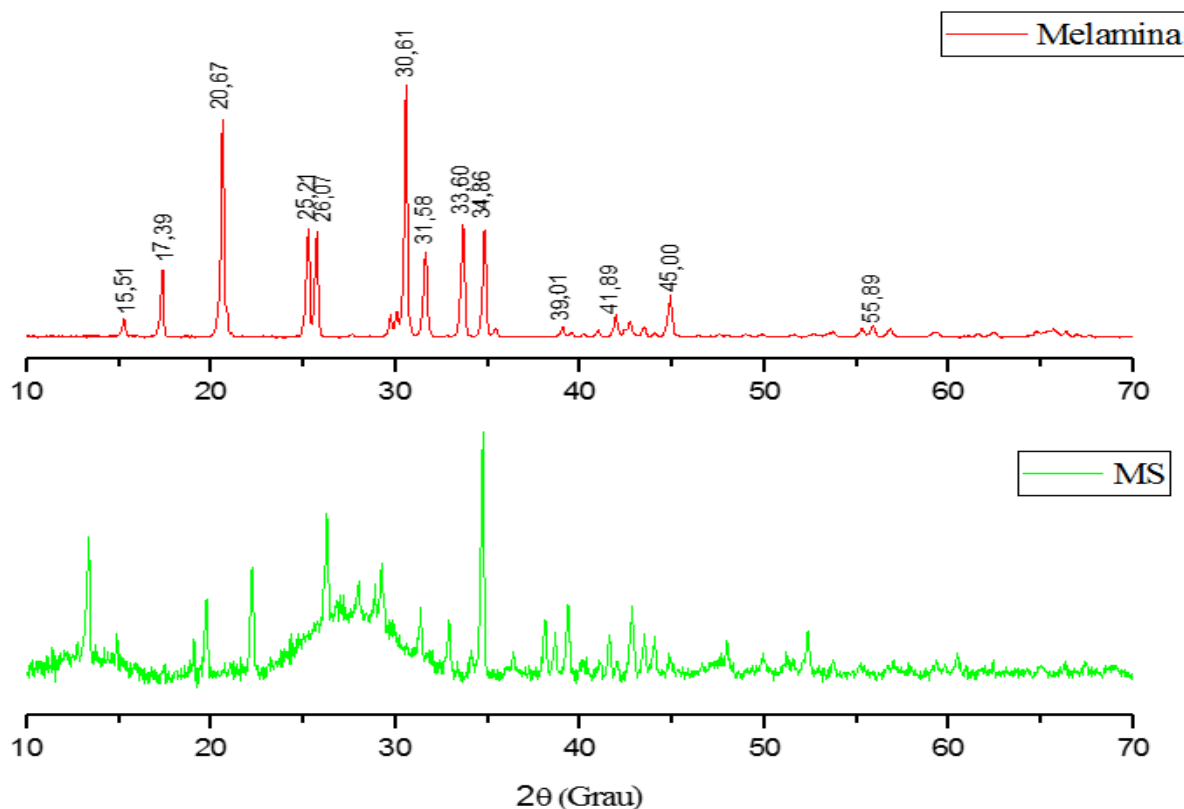
3.1. Caracterização dos Adsorventes

3.1.1. Análise de DRX

Na Figura 5A, o padrão de difração de raios (DRX) da melamina mostra o perfil cristalográfico da melamina (C₃H₆N₆) de acordo com o código de referência JCPDF 00-039-1950. Após o tratamento químico da sílica melamina (MS) na Figura 5B, os picos cristalinos de sílica (SiO₂) apareceram em 34,87 (d = 3,02 Å) e 31,19 (d = 3,29 Å) no

ângulo 2θ que corresponde ao código de referência 01-081-0069. No entanto, observou-se que a cristalinidade do material diminuiu em 25,21 ($d = 4,12\text{\AA}$) e 26,07 ($d = 3,96\text{\AA}$) no ângulo 2θ com o tratamento químico, pois a sílica é amorfa (Rebello, *et al.* 2015).

Figura 5: Difratoograma das amostras de melamina e melamina sílica (MS).



3.1.2. Análise FTIR

A Figura 6 mostra o espectro de FTIR das amostras de melamina e sílica melamina. No espectro da melamina (Figura 6A), várias bandas aparecem acima de 3000 cm^{-1} devido a vibrações simétricas e assimétricas dos grupos NH_2 . Como na estrutura química da melamina, existem 3 grupos NH_2 e seis ligações NH totais, mas as seis vibrações podem ser sobrepostas umas às outras para produzir duas bandas em 3414 cm^{-1} e 3477 cm^{-1} e duas bandas largas em 3130 cm^{-1} e 3327 cm^{-1} (Bal, *et al.* 2012). A banda em 1659 cm^{-1} corresponde à amina primária, a banda em 1561 cm^{-1} corresponde ao alongamento simétrico $\text{C} = \text{N}$, 1492 cm^{-1} , 1445 cm^{-1} e 1202 cm^{-1} pertencem ao alongamento simétrico $\text{C} - \text{N}$ (Sangeetha, *et al.* 2013). A banda em 1028 cm^{-1} , 815 cm^{-1} ,

768 cm^{-1} e 728 cm^{-1} corresponde à vibração do anel triazina (Bal, *et al.* 2012; Isam, *et al.* 2013; Farshad, *et al.* 2018). As bandas em 612 cm^{-1} e 577 cm^{-1} são devidas para dobrar o anel e a banda em 461 cm^{-1} , é a vibração C – N (Yaumi, *et al.* 2018; Balabanovich, 2004). No espectro do MS (Figura 6B), há um alargamento das bandas em 3477 cm^{-1} , 3414 cm^{-1} , 3327 cm^{-1} e 3130 cm^{-1} , devido à presença de grupos silanol Si –OH incorporados no polímero, a banda em 2956 cm^{-1} corresponde a vibração C-H (Bal, *et al.* 2012; Sangeetha, *et al.* 2013). As principais bandas observadas presentes no espectro foram especificadas na Tabela 3.

Figura 6: FTIR das amostras de melamina em A e MS em B.

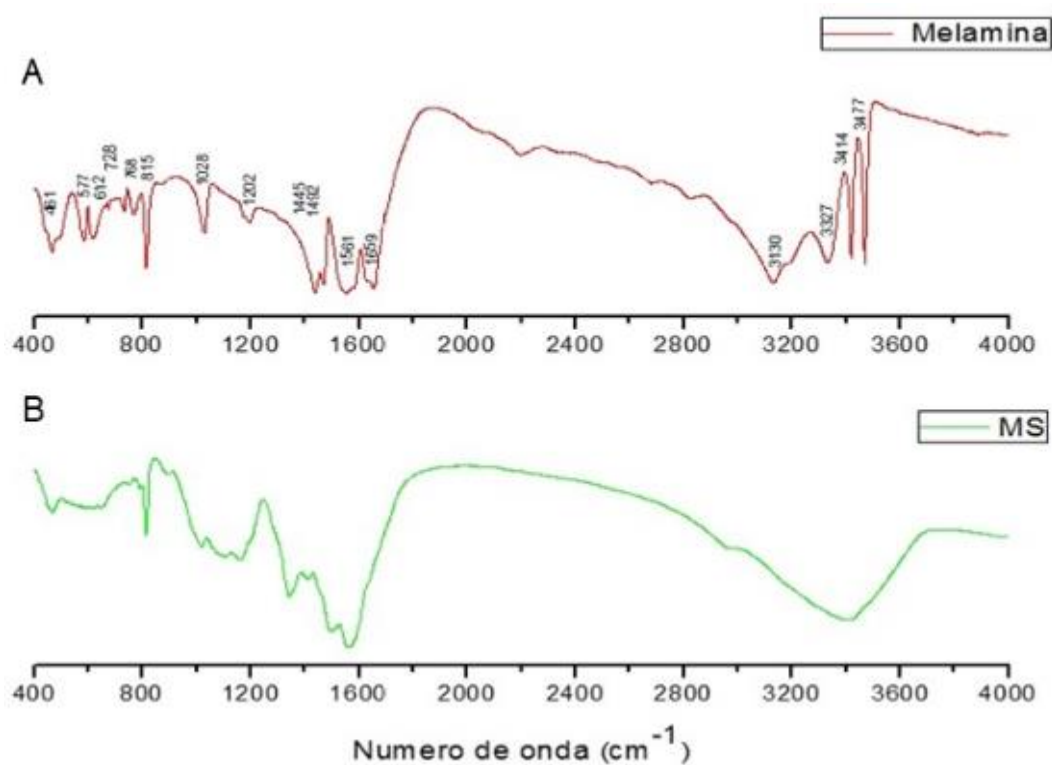


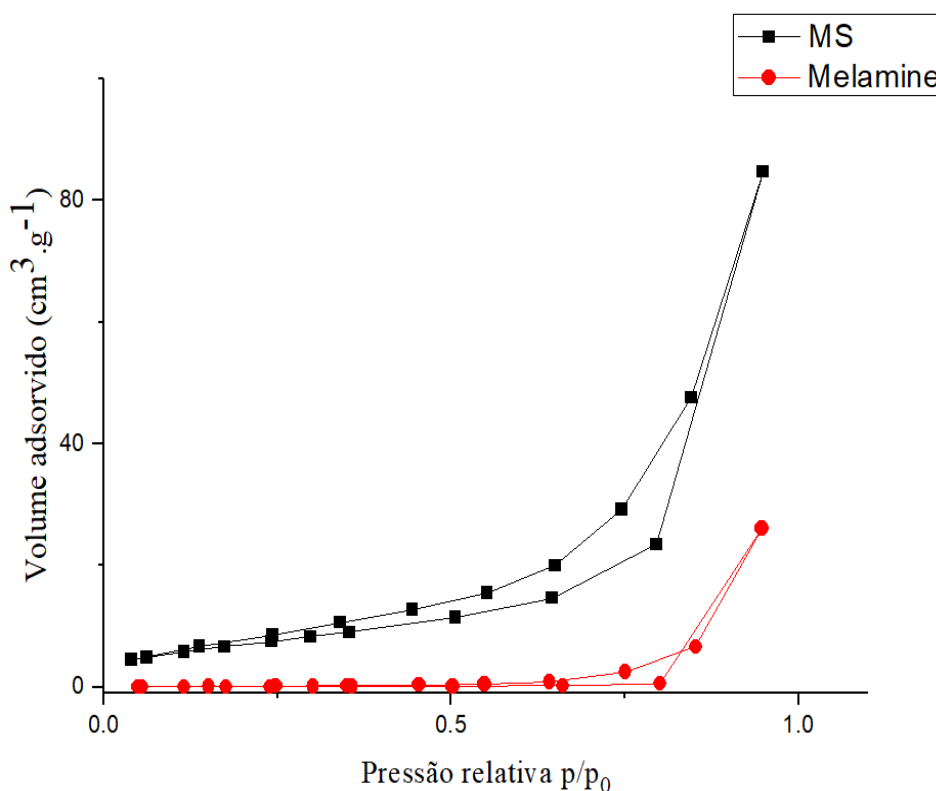
Tabela 3: Atribuição das bandas de vibração no espectro infravermelho da melamina e da melamina sílica.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
3477	N – H amina primária	Bal, <i>et al.</i> 2012.
3414	N – H amina primária	Bal, <i>et al.</i> 2012.
3327	N – H amina primária	Bal, <i>et al.</i> 2012.
3130	N – H amina primária	Bal, <i>et al.</i> 2012.
2956	Vibração C-H	Bal, <i>et al.</i> 2012.
1659	N – H amina primária	Sangeetha, <i>et al.</i> 2013.
1561	Alongamento simétrico C=N	Sangeetha, <i>et al.</i> 2013.
1492	Alongamento simétrico C =N	Sangeetha, <i>et al.</i> 2013.
1445	Alongamento simétrico C – N	Sangeetha, <i>et al.</i> 2013.
1202	Alongamento simétrico C – N	Sangeetha, <i>et al.</i> 2013.
1028	Vibração do anel aromático	Bal, <i>et al.</i> 2012; Isam, <i>et al.</i> 2013; Farshad, <i>et al.</i> 2018.
815	Triazina	Bal, <i>et al.</i> 2012; Isam, <i>et al.</i> 2013; Farshad, <i>et al.</i> 2018.
768	Triazina	Bal, <i>et al.</i> 2012; Isam, <i>et al.</i> 2013; Farshad, <i>et al.</i> 2018.
728	Triazina	Bal, <i>et al.</i> 2012; Isam, <i>et al.</i> 2013; Farshad, <i>et al.</i> 2018.
612	Flexão do anel	Bal, <i>et al.</i> 2012; Isam, <i>et al.</i> 2013; Farshad, <i>et al.</i> 2018.
577	Flexão do anel	Bal, <i>et al.</i> 2012; Isam, <i>et al.</i> 2013; Farshad, <i>et al.</i> 2018.
461	Vibração C – N	Yaumi, <i>et al.</i> 2018; Balabanovich, 2004.

3.1.3. Análise BET

A Figura 7 mostra as isotermas de adsorção-dessorção das distribuições de nitrogênio e tamanho dos poros para melamina e MS, cada isoterma parece ser do tipo IV, indicando meso e microporos (classificação IUPAC) (Papoulis, *et al.* 2013).

Figura 7: Isoterma de adsorção-dessorção de Nitrogênio da MS e melamina.



A melamina exibiu um valor de superfície de $0,315 \text{ m}^2/\text{g}$, volume de poros de $1,14 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ e aumentou para $26,71 \text{ m}^2/\text{g}$ e $1,013 \cdot 10^{-2}$, respectivamente, quando tratados quimicamente com formaldeído e sílica, como pode ser visto na Tabela 4. Estes resultados confirmam a formação do polímero melamina sílica (Bal, *et al.* 2012).

Tabela 4. Resultado da área superficial específica e volume do poro das amostras de melamina e melamina sílica.

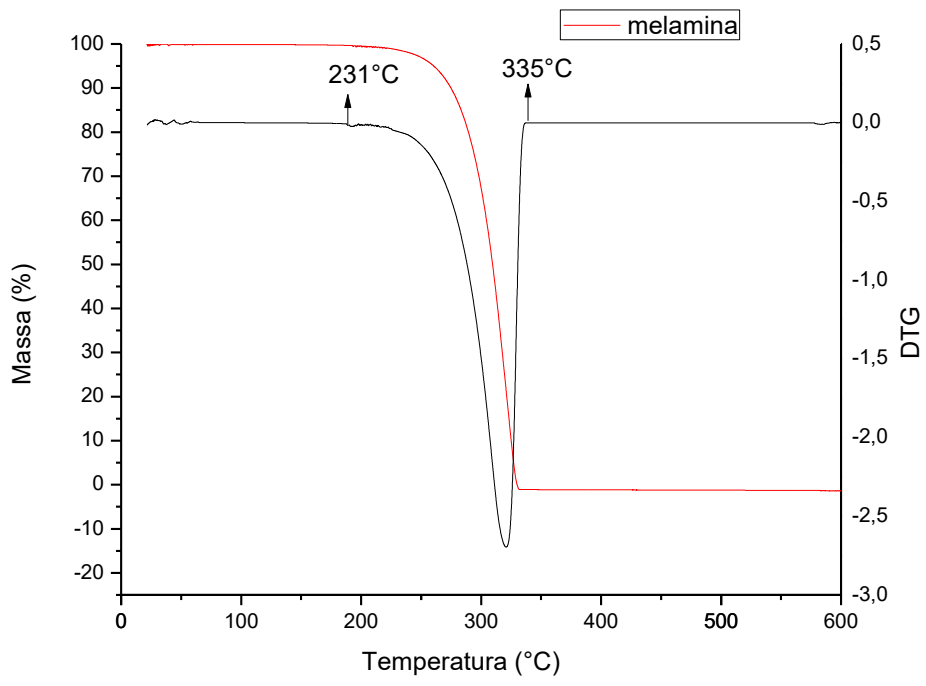
Amostra	Área superficial/m ² .g ⁻¹	Volume do poro/cm ³ .g ⁻¹
Melamina	0,315	1,14.10 ⁻⁴
Melamina sílica	26,71	1,013.10 ⁻²

3.1.4. Análise de termogravimetria (TG)

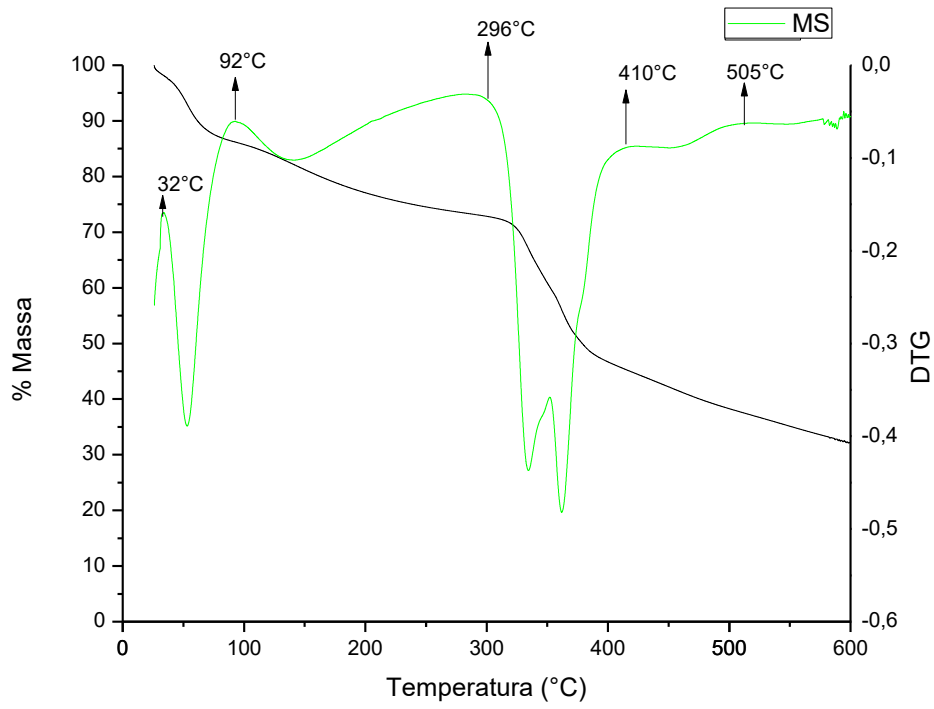
A Figura 8 mostra as curvas termogravimétricas (TG) de melamina e melamina sílica. Na Figura 8A, existe apenas um evento durante a decomposição de melamina em nitrogênio, no intervalo de temperatura de 231°C a 335°C com perda de massa de 100% e não há formação de resíduo. Na Figura 8B, tem quatro eventos referentes à perda de massa do polímero melamina sílica (MS). O primeiro evento acontece no intervalo de temperatura de 32 °C a 92 °C com perda de massa (PM1) de aproximadamente 12% referem-se à perda de água e de formol (Sangeetha, *et al.* 2013). O segundo evento ocorre no intervalo de temperatura de 92 °C a 296° C com perda de massa (PM2) de aproximadamente 14% refere-se à eliminação de triazina. O terceiro evento ocorre no intervalo de temperatura de 296° C a 410°C com perda de massa (PM3) de 26% é atribuído à decomposição dos grupos orgânicos (Yaumi, *et al.* 2018). O quarto evento é de 410 °C a 505 °C com perda de massa (PM4) de 10% correspondem à decomposição do restante dos grupos orgânicos de maior massa molecular. A perda de massa total do polímero foi de 62%. Como a perda de massa foi mais acentuada a 410°C, isso indica que a esta temperatura MS começou a se decompor e é mais estável que a melamina.

Figura 8: Curvas de análise TG/DTG das amostras de melamina em A e melamina sílica em B.

A



B



3.2. Extração e Rendimento do Óleo Base

O rendimento do óleo base foi calculado com base na razão entre a massa de óleo recuperado, livre de álcool e água, e a massa de óleo utilizada ((M_{Orec} / M_{Ousa}) x 100). Para o óleo lubrificante usado por 15.000 km, o rendimento obtido da extração com álcool iso - amílico foi de 78% em massa.

3.3. Caracterização Física – Química dos Óleo Lubrificante Novo (OLN), Óleo Lubrificante Usado (OLU) e Óleo Lubrificante Clarificado com Melamina e Melamina Sílica (OLCM, OLCMS)

A Tabela 5, mostra que após o processo de tratamento do OLU por extração com álcool iso-amílico e clarificação com se aproximaram dos limites estabelecidos pela ASTM D445 -18, ASTM D1500-12, ASTM D974-04, ASTM D482-13 e também dos resultados encontrados no estudo de De Lima *et al.* 2017.

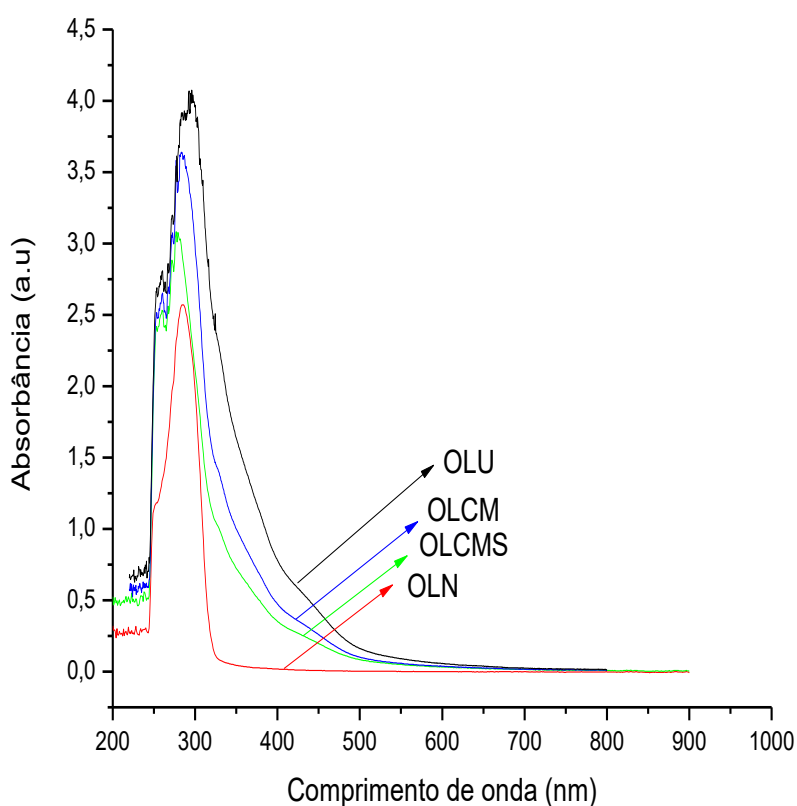
Tabela 5: Representação dos resultados da caracterização físico-química dos óleos lubrificantes: novo (OLN), usado (OLU) e clarificados (OLCM e OLCMS) e os limites estabelecidos pela ASTM que estabelece as especificações para a comercialização de óleos lubrificantes tratados.

Ensaio	OLN	OLU	OLCM	OLCMS	Limite
Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² /s ²)	100,2	114,0	30,5	25,55	26-32
Viscosidade cinemática a 100°C (mm ² /s ²)	16,8	18,7	12,0	6,5	-
Cor ASTM	1,0	8,0	6,5	4,5	3, máx.
Teor de acidez (mgKOH/g)	2,09	5,97	0,0110	-	0,05, máx
Cinzas (massas, %)	0,01	2,0	0,300	0,09	0,02, máx.

3.4. Análise no UV-Visível

O espectro com comprimento de onda de 400 a 700 nm (Figura 9), corresponde à região do visível (Marcos, *et al.* 2009).

Figura 9: Espectro visível de absorbância do óleo lubrificante novo (OLN), óleo lubrificante clarificado com melamina sílica (OLRMS), óleo lubrificante clarificado com melamina (OLRM) e óleo lubrificante usado (OLU).



Na região de 380 a 600 nm, pode-se observar nos espectros da Figura 6 uma banda que aumenta sua intensidade do (OLN) para o (OLU). Para os óleos (OLCM) e (OLCMS) verifica-se um decréscimo na absorbância indicando a remoção da cor.

Dentre as amostras de óleo recuperado, o OLCMS foi o que mais se aproximou da cor do óleo novo, pois se obteve o quelante melamina sílica com grande potencialidade

em adsorver cátions metálicos de corantes em solução aquosa e não aquosa (Claudio e Farias, 1999; Afsaneh, *et al.* 2011).

4. CONCLUSÃO

O uso de melamina e melamina sílica no tratamento de óleo lubrificante usado é um método ambientalmente correto e economicamente viável, pois são usados materiais adsorventes de baixo custo.

A produção do polímero melamina sílica foi confirmada por: DRX que demonstrou mudança na cristalinidade do material, FTIR que demonstrou o alargamento das bandas em 3477, 3414, 3327 e 3130 cm^{-1} devido à presença de grupos Si-OH incorporados no polímero que tem elevada área superficial e conseqüente capacidade de adsorção; análise de área superficial (BET), mostrou que o polímero exibiu cerca de 80 vezes maior de área superficial específica que a melamina medidas em nitrogênio; curvas TG/DTG do polímero melamina sílica apresentaram quatro eventos em intervalos de temperatura diferentes que estão relacionados às perdas da massa de água, formol, triazina e grupos orgânicos de maior peso molecular.

O processo de clarificação do óleo lubrificante usado por melamina e melamina sílica foram confirmados por análises UV-VIS e no colorímetro, onde o polímero exibiu melhor resultado de clarificação.

5. REFERÊNCIAS

1. Adeela, R., Soo-Jin, P. (2018). Highlighting the relative effects of surface characteristics and porosity on CO₂ capture by adsorbents templated from melamine-based polyaminals. *Journal of Solid State Chemistry*, 258, 573-581.
2. Ahmad, B., Hussien, H., Mohammed, S. E., Hesham, T., Konstantin, K., Mohamed, G., Ahmed, E., Mohamed, S., Mohamed, A. E., Mokhtar, K. (2019).

- A new cationic silver(I)/melamine coordination polymer, $[Ag_2(\text{melamine})]_{n2n+}$: Synthesis, characterization and potential use for aqueous contaminant anion exchange. *Journal of Solid State Chemistry*, 274, 168-175.
3. Arce, M. M., Sanllorente, S., Ortiz, C. M. (2019). Kinetic models of migration of melamine and formaldehyde from melamine kitchenware with data of liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1599, 115-124.
 4. Afsaneh, S., Habibollah, Y., Alireza, B. (2011). Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) heavy metal ions in batch and fixed bed column. *Chemical Engineering Journal*, 168, 505 – 518.
 5. ASTM D1500-12, “Standard test method for ASTM color of petroleum products (ASTM color scale)”, ASTM Int., West Conshohocken (2012).
 6. ASTM D445-18, “Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity)”, ASTM Int., West Conshohocken 5 (2018).
 7. ASTM D664-11, “Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration”, ASTM Int., West Conshohocken, 5 (2011).
 8. ASTM D482-13, “Standard test method for ash from petroleum products”, ASTM Int., West Conshohocken, 5 (2013).
 9. Balabanovich, A. I. (2004). The effect of melamine on the combustion and thermal decomposition behaviour of poly(butylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 84, 451-458.
 10. Bal, A., Acar, Işıl., Guclu, G. (2012). A Novel Type Nanocomposite Coating Based On Alkyd-Melamine Formaldehyde Resin Containing Modified Silica: Preparation And Film Properties. *Journal of applied polymer science*, 125, 85-92.

11. Brandon, K., Roland, G., Trevor, Z., Ashley, H. (2014). Material flow analysis of lubricating oil use in California. *Resources, Conservation and Recycling*, 93, 59-66.
12. Bora, J., Byung-Dae, P., Valerio, C. (2019). Influence of synthesis method and melamine content of urea-melamine-formaldehyde resins to their features in cohesion, interphase, and adhesion performance. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 79, 87 – 96.
13. Claudio, A., Farias, R. F. (1999). O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. *Química Nova*, 23, 496 – 503.
14. Dana, S., Jens, W. (2018). Organic-solvent free synthesis of mesoporous and narrow-dispersed melamine resin particles for water treatment applications. *Polymer*, 155, 83-88.
15. Tom, N. K., David, R. S., Andreas, S. (2006). LCA of a spent lube oil Re-refining process. *Computer Aided Chemical Engineering*, 21, 713 – 718.
16. De Lima, A. E. A., Sales, B. H., De Lima, C. L., Santos, O. C. J., Dos Santos, G. M. I., De Souza, G. A., Rosenhaim, R (2017). Natural clay applied to the clarification of used automotive lubricating oil. *Cerâmica*, 63, 517.
17. Dyana, J. M., Sulafudin. V., Ahmed, A. A. (2013). Melamine formaldehyde: curing studies and reaction mechanism. *Polymer Journal*, 45, 413–419.
18. Du, Q., Zhou, Y., Pan, X., Zhang, J., Zhuo, Q., Chen, S., Chen, G., Liu, T., Xu, F., Yan, F. (2016). A Graphene-Melamine-Sponge for Efficient and Recyclable Dye Adsorption. *The Royal Society of Chemistry*.
19. Emam, A. E., Abeer, M. S. (2013). Re-refining of used lube oil, i- by solvent extraction and vacuum distillation followed by hydrotreating. *Petroleum and Coal*, 55, 179-187.

20. Farshad, B. A., Elaheh, K., Ali, E., Liudmyla, C., Milan, S., Sebastian, J., Olga, K., Frank, H., Tayeben, A. (2018). Melamine-functionalized graphene oxide: Synthesis, characterization and considering as pseudocapacitor electrode material with intermixed POAP polymer. *Applied Surface Science*, 459, 874 – 883.
21. Hongkai, Z., Kurunthachalam, K. (2019). Melamine and cyanuric acid in foodstuffs from the United States and their implications for human exposure. *Environment International*, 130, 1-7.
22. Isam, H. A., Yousif, I. M., Takialdin, A. H. (2013). Melamine-Attapalgit And Attapalgit- Melamine- Formaldehyde Physical Interactions: Synthesis And Characterization. *Al- Mustansiriyah Journal Science*, 24, 105-114
23. Johannes, K. F. (2013). *Reactive Polymers Fundamentals and Applications (Second Edition). A Concise Guide to Industrial Polymers Plastics Design Library. (Chapter 6). Melamine Resins. Pag.193 – 201.*
24. Levchik, V. S., Balabanovich, I. A., Levchik, F. G., Costa, L. Effect of Melamine and its Salts on Combustion and Thermal Decomposition of Polyamide 6. *Fire and Materials*, 21, 75-83.
25. Lishu, S., Mingqiang, L., Yafei, S., Jianhan, H. (2019). One-pot synthesis of melamine-based porous polyamides for CO₂ capture. *Microporous and Mesoporous Materials*, 285, 105-111.
26. Marcos, A. S., Celina, D., José, O. W. V. B., Ivone, M. S. (2009). Assessment of gamma radiolytic degradation in waste lubricating oil by GC/MS and UV/VIS. *Radiation Physics and Chemistry*, 78, 733-735.
27. Meysam, N., Dawood, E., Reza, M. (2019). Phenylene-based periodic mesoporous organosilica supported melamine: An efficient, durable and reusable organocatalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, 278, 251- 256.

28. Mohammed, R. R., Ibrahim, I. A. R., McKay, A. H. T. (2013). Waste lubricating oil treatment by extraction and adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 220, 343–351.
29. Na, Y., Ke, W., Yian, X., Zongqun, L. (2018). Novel melamine modified metal-organic frameworks for remarkably high removal of heavy metal Pb (II). *Desalination*, 430, 120–127.
30. Nicoleta, E. Mircescu, M. O., Vasile, C., Nicolae, L. (2012). FTIR, FT-Raman, SERS and DFT study on melamine. *Vibrational Spectroscopy*, 62, 165 – 171.
31. Nurettin, S., Sahin, D., Kivanc, S. (2016). Covalent organic framework based on melamine and dibromoalkanes for versatile use. *Journal of Porous Materials*, 23, 1025–1035.
32. Pevida, C., Drage, C. T., Snape, C. E. (2008). Silica-templated melamine–formaldehyde resin derived adsorbents for CO₂ capture. *Carbon*, 46, 1464 – 1474.
33. Pill, W. S., Nazmul, A. K., Zubair, H., Sung, H. J. (2016). Adsorptive Removal of Artificial Sweeteners from Water Using Metal–Organic Frameworks Functionalized with Urea or Melamine. *Applied Materials Interfaces*, 8, 29799–29807.
34. Rebelo, M. M., Nascimento, D. L., Corrêa, M. A. J. (2015). Sílica gel obtida de escória de alto forno: Marabá, Pará. *Cerâmica*, 61, 359-366.
35. Sangeetha, V., Kanagathara, N., Sumathi, R., Sivakumar, N., Anbalagan, G. (2013). Spectral and Thermal Degradation of Melamine Cyanurate. *Journal of Materials*, 1-7.
36. Selvi, P.K., Sharma, M., Kamyotra, J. S. (2013). Spent Oil Management and its Recycling Potential in India Inventory and Issues. *Procedia Environmental Sciences*, 18, 742-755.

37. Shiva, S., Amin, S., Aylin, B. A. (2015). Application of Iranian nano-porous Ca-bentonite for recovery of waste lubricant oil by distillation and adsorption techniques. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 23, 154-162.
38. Silveira, E. L. C., Caland, L. B., Moura, C. V. R e Edmilson, M. (2006). Determinação de contaminantes em óleos lubrificantes usados e em esgotos contaminados por esses lubrificantes. *Química Nova*. 29,1193-1197.
39. Tom, N. K., David, R. S., Andreas, S. (2006). LCA of a spent lube oil Re-refining process. *Computer Aided Chemical Engineering*, 21, 713 – 718.
40. Yaumi, A. L., Bakar, M. Z. A., Hameed, B. H. (2018). Melamine - nitrogenated mesoporous activated carbon dioxide adsorption in fixed-bed. *Energy*, 155, 46-55.
41. Wenjing, C., Zhujuan, Liu., Yan, W. (2013). Preparation and application of surface molecularly imprinted silica gel for selective extraction of melamine from milk samples. *Talanta*, 116, 396 – 402.