



Instituto Politécnico de Tomar

Escola Superior de Tecnologia de Tomar

Desenvolvimento de métodos de análise aplicados a matrizes de lubrificantes

Relatório de Estágio

Rute Marlene Correia Vaz Gameiro

Mestrado em Tecnologia Química

Tomar/Outubro/2013



Instituto Politécnico de Tomar

Escola Superior de Tecnologia de Tomar

Rute Marlene Correia Vaz Gameiro

Desenvolvimento de métodos de análise aplicados a matrizes de lubrificantes

Relatório de Estágio

Orientado por: Doutor Valentim Nunes

Co-Orientador: Mestre Catarina Neves

Relatório de Estágio
apresentada ao Instituto Politécnico de Tomar
para cumprimento dos requisitos necessários
à obtenção do grau de Mestre
em Tecnologia Química

Resumo

Esta dissertação resulta de um estágio efectuado na empresa Enviroil II – Reciclagem de óleos usados, Lda no período de Fevereiro a Julho de 2013 e que teve como objectivo principal a calibração de um equipamento de fluorescência de raios X por dispersão de energia para os elementos Silício, Cloro e Enxofre em matrizes de óleos usados e combustível similar gasóleo.

A determinação destes elementos é de elevada importância para a reciclagem e regeneração de óleos lubrificantes usados e para esta determinação utilizou-se um equipamento de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia.

O trabalho realizado consistiu no estudo do princípio da técnica de fluorescência de raios X, as interferências e o efeito de matriz. De seguida desenvolveu-se a calibração do equipamento EDXRF para os três elementos em estudo nas matrizes óleo usado e combustível similar gasóleo e determinou-se os controlos de qualidade para estas matrizes.

Os resultados foram satisfatórios revelando bons padrões e amostras reais para controlo de qualidade, tendo sido seleccionado um padrão com concentrações de Si 42,5ppm, Cl 76ppm e S 0,67% como QC (Controlo de Qualidade) de óleos usados e um padrão com Si 51ppm, Cl 51ppm e S 0,35% como QC de combustível simil.

Palavras-chave: Óleos lubrificantes, Espectrometria de fluorescência de raios X, Controlo de qualidade

Abstract

This present work results from an internship conducted in the company Enviroil II - Recycling of waste oils, Ltd in the period from February to July of 2013, the main objective was the calibration of an equipment X-ray fluorescence spectrometer by energy dispersion for the elements Silicon , Chlorine and Sulfur in matrices used oil and fuel similar diesel.

The determination of these elements is known to be of high importance for recycling and regeneration of used lubricating and, in order to do this determination it was used an X-ray fluorescence spectrometer by energy dispersion.

These work consisted in studying the principle of the technique of X-ray fluorescence, study of interferences and the matrix effect. Then, it was developed the calibration of the EDXRF equipment for the three elements under study, in which the matrices were, used oil and fuel like diesel. For these same matrices it was also defined the quality controls.

The results obtained were satisfactory, showing good standards and real samples for quality control, it was selected one standard with concentrations of Si 42.5 ppm, Cl 76ppm and S 0.67% as a QC (Quality Control) of used oils, and other standard with Si 51ppm, 51ppm Cl 0.35% and S as a QC simil fuel.

Keywords: Lubricating oils, X-ray fluorescence spectrometry, Quality control

Índice

Resumo.....	I
Abstract	III
Índice de figuras	VII
Índice de tabelas	VIII
Índice de gráficos	IX
Lista de abreviaturas e siglas.....	XI
1. Introdução	1
2. Óleos Lubrificantes	3
2.1. Principais funções	3
2.2. Principais características físicas	4
2.3. Indústria.....	6
3. Caracterização do sistema Sogilub	13
3.1. Gestão do resíduo óleo usado.....	13
3.2. Recolha de óleos.....	15
3.3. Tratamento	18
3.4. Valorização	19
4. Enviroil II – Reciclagem de óleos usados, Lda.....	23
4.1. Características da empresa	23
4.2. Processo de tratamento.....	24
4.3. Controlo do processo.....	25
4.4. Sistema de tratamento e eliminação de incondesáveis	29
4.5. Produção de energia e instalações auxiliares	30
5. Espectrometria Fluorescência de raios x.....	31
5.1. Princípio da técnica	31
5.2. Equipamentos	37
5.3. Interferências.....	43
5.4. Aplicações e vantagens	44
5.5. Comparação com outros métodos	45
6. Parte experimental	49
6.1. Objectivo do trabalho	49
6.2. Preparação de padrões e amostras	49

6.3.	Ensaio realizado	57
6.4.	Equipamentos utilizados	71
7.	Resultados e discussão	73
7.1.	Controlo de qualidade	73
7.2.	Casos particulares	82
8.	Conclusão	91
9.	Referências bibliográficas	93
10.	Webgrafia	97

Índice de figuras

FIGURA 1: COLUNA DE FRACCIONAMENTO A QUE OS HIDROCARBONETOS SÃO SEPARADOS ORIGINANDO PRODUTOS INTERMÉDIOS E FINAIS NOS DIVERSOS COMPARTIMENTOS.	7
FIGURA 2: MODELO DE GESTÃO DE ÓLEOS USADOS NO SIGOU.	15
FIGURA 3: RESULTADOS OPERACIONAIS DE 2006 A 2011.	17
FIGURA 4: ÓLEOS USADOS RECOLHIDOS ENTRE 2006 ATÉ 2011.	18
FIGURA 5: PERCENTAGEM DE ÁGUA E SEDIMENTOS REMOVIDOS DOS ÓLEOS USADOS DE 2006 A 2011.	19
FIGURA 6: DESTINOS DE VALORIZAÇÃO DE 2006 A 2011.	20
FIGURA 7: TAXA DE REGENERAÇÃO EM PERCENTAGEM DOS ÓLEOS USADOS RECOLHIDOS DESDE 2006 A 2011.	21
FIGURA 8: TAXA DE RECICLAGEM EM PERCENTAGEM DOS ÓLEOS USADOS RECOLHIDOS DESDE 2006 A 2011. .	22
FIGURA 9: INSTALAÇÕES DA ENVIROIL II, VIA SATÉLITE.	24
FIGURA 10: A – ÓLEO USADO; B – TORTA; C – SIMILAR GASÓLEO; D – LIGEIRO.	25
FIGURA 11: DIAGRAMA DO PROCESSO DE TRATAMENTO DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES USADOS NA EMPRESA ENVIROIL II – RECICLAGEM DE ÓLEOS USADOS, LDA.	30
FIGURA 12: REGIÕES DO ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO.	31
FIGURA 13: O RAIOS-X INCIDENTE EXPULSA UM ELÉTRON DA ÓRBITA "K". DE SEGUIDA, UM ELÉTRON DA ÓRBITA "L" PASSA A UM ESTADO DE MENOR ENERGIA PARA OCUPAR O LUGAR NA ÓRBITA "K", EMITINDO ENERGIA DO TIPO RAIOS-X KA. UM ELÉTRON DA ÓRBITA "M" OCUPA, TAMBÉM, A VAGA NA ÓRBITA "K", EMITINDO UM RAIOS-X KB.	33
FIGURA 14: O ESPECTRO CARACTERÍSTICO IDEAL DE RAIOS-X PARA SI. AS LINHAS CARACTERÍSTICAS DE RAIOS-X, KA, KB E LA, TÊM ENERGIAS DISTINTAS.	34
FIGURA 15: A) PRIMEIRO EQUIPAMENTO DE XRF. NA PARTE SUPERIOR ESQUERDA DO GERADOR ENCONTRA-SE O ESPECTRÓMETRO. NO ARMÁRIO DO LADO DIREITO PODE VER-SE A ELECTRÓNICA DE CONTAGEM E O REGISTRADOR DE PAPEL GRÁFICO. B) EQUIPAMENTO MAIS RECENTE, ONDE DO LADO DIREITO ENCONTRA-SE O CARROSSEL PARA COLOCAR AS AMOSTRAS E NO LADO ESQUERDO ENCONTRA-SE UM COMPUTADOR ONDE É VISUALIZADA AS CONCENTRAÇÕES DAS MESMAS.	38
FIGURA 16: ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE COMPRIMENTO DE ONDA (WDXRF)	39
FIGURA 17: ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDXRF).	40
FIGURA 18: A) SISTEMA POLARIZADO- EDXRF. B) ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL TXRF – 3760.	41
FIGURA 19: ÁREAS DE ACTUAÇÃO DA XRF.	45
FIGURA 20: ESPECTRO COM INFORMAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SILÍCIO NAS VÁRIAS DILUIÇÕES NA MATRIZ DE ÓLEOS USADOS.	59
FIGURA 21: ESPECTRO COM INFORMAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ELEVADA DE SILÍCIO NA MATRIZ DE COMBUSTÍVEL SIMIL.	60
FIGURA 22: ESPECTRO COM INFORMAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE 1-CLORODECANO NA MATRIZ DE ÓLEOS USADOS.	62
FIGURA 23: ESPECTRO COM INFORMAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE CLORO E DO QC MIX NA MATRIZ DE COMBUSTÍVEL SIMIL.	63
FIGURA 24: ESPECTRO COM INFORMAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ENXOFRE NA MATRIZ DE ÓLEOS USADOS. ...	64
FIGURA 25: ESPECTRO COM INFORMAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ELEVADA DE ENXOFRE NA MATRIZ DE COMBUSTÍVEL SIMIL.	65
FIGURA 26: ESPECTRO COM INFORMAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ELEVADA DE ENXOFRE NAS VÁRIAS DILUIÇÕES NA MATRIZ DE ÓLEOS USADOS.	66

FIGURA 27: ESPECTRO COM INFORMAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ELEVADA DE ENXOFRE NAS VÁRIAS DILUIÇÕES NA MATRIZ DE COMBUSTÍVEL SIMIL.....	67
FIGURA 28: ESPECTRO COM INFORMAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ENXOFRE NAS VÁRIAS DILUIÇÕES NA MATRIZ DE ÓLEOS USADOS.	68
FIGURA 29: ESPECTRO COM INFORMAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ELEVADA DE ENXOFRE NAS VÁRIAS DILUIÇÕES NA MATRIZ DE COMBUSTÍVEL SIMIL.....	69
FIGURA 30: EQUIPAMENTO EDXRF DE MARCA OXFORD E MODELO X-SUPREME 8000	71
FIGURA 31: ESPECTRO COM INFORMAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE SILÍCIO COM O PADRÃO 5 ELEVADO NA MATRIZ DE ÓLEOS USADOS.	83
FIGURA 32: ESPECTRO COM INFORMAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE VÁRIOS ELEMENTOS PRESENTES NOS PADRÕES NA MATRIZ DE ÓLEOS USADOS.....	84
FIGURA 33: ESPECTRO COM INFORMAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ELEVADA DE FÓSFORO NOS VÁRIOS PADRÕES NA MATRIZ DE ÓLEOS USADOS.	85
FIGURA 34: ESPECTRO COM INFORMAÇÃO DO CONTROLO DE QUALIDADE DE SIMIL, EM PARTICULAR COM A INFORMAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE SILÍCIO COM A AMOSTRA REAL 12 ELEVADA, NA MATRIZ DE COMBUSTÍVEL SIMIL.	86
FIGURA 35: ESPECTRO COM INFORMAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE VÁRIOS ELEMENTOS PRESENTES NOS PADRÕES E NO CONTROLO DE QUALIDADE MIX NA MATRIZ DE COMBUSTÍVEL SIMIL.....	87
FIGURA 36: ESPECTRO COM INFORMAÇÃO DO QC SIMIL E COM PADRÕES COM CONCENTRAÇÕES USUAIS.	88
FIGURA 37: ANÁLISE A PARTÍCULAS SÓLIDAS ENCONTRADAS NO CIRCUITO DE FLUIDO TÉRMICO.	89

Índice de tabelas

TABELA 1: REDE DE RECOLHA E TRATAMENTO SOGILUB	14
TABELA 2: RESULTADOS OPERACIONAIS DE 2011	16
TABELA 3: REDE DE VALORIZAÇÃO SOGILUB.....	20
TABELA 4: ENSAIOS REALIZADOS ÀS DIFERENTES AMOSTRAS NA EMPRESA ENVIROIL II	26
TABELA 5: VALORES DE COMPRIMENTOS DE ONDA (EM ÅNGSTROM) PARA AS LINHAS DE EMISSÃO MAIS FORTES DE ALGUNS ELEMENTOS TÍPICO.	35
TABELA 6: RESUMO DAS TÉCNICAS DE XRF CONSOANTE AS CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS, TIPO DE AMOSTRA E PRINCIPAIS FUNÇÕES DESEJADAS.	42
TABELA 7: EXEMPLO DE CÁLCULO PARA DO ELEMENTO SILÍCIO COM CONCENTRAÇÃO FINAL DE 50PPM.	50
TABELA 8: VALORES DOS VOLUMES INICIAIS PARA AS VARIADAS DILUIÇÕES DE SILÍCIO	50
TABELA 9: EXEMPLO DE CÁLCULO PARA DO ELEMENTO CLORO COM CONCENTRAÇÃO FINAL DE 50PPM.	51
TABELA 10: VALORES DOS VOLUMES INICIAIS PARA AS VARIADAS DILUIÇÕES DE CLORO.	51
TABELA 11: EXEMPLO DE CÁLCULO PARA DO ELEMENTO 1-CLORODECANO COM CONCENTRAÇÃO FINAL DE 50PPM.....	52
TABELA 12: VALORES DAS CONCENTRAÇÕES INICIAIS PARA AS VARIADAS DILUIÇÕES DE 1 – CLORODECANO.	53
TABELA 13: EXEMPLO DE CÁLCULO PARA DO ELEMENTO ENXOFRE COM CONCENTRAÇÃO FINAL DE 4.000PPM.	53
TABELA 14: VALORES DOS VOLUMES INICIAIS PARA AS VARIADAS DILUIÇÕES DE ENXOFRE	54
TABELA 15: COMPOSIÇÃO DOS PADRÕES PRIMÁRIOS COM BASE NO TEOR DE ENXOFRE.	54
TABELA 16: EXEMPLO DE CÁLCULO PARA DO ELEMENTO DBS COM CONCENTRAÇÃO REAL DE 0,3229G E CONCENTRAÇÃO REAL DO ÓLEO DE 20,0155G.	55

TABELA 17: VALORES DAS CONCENTRAÇÕES INICIAIS PARA AS VARIADAS DILUIÇÕES DE SULFURETO DE DIBUTILO E DIBENZOTIOFENO NO CASO DE COMBUSTÍVEL SIMIL.....	56
TABELA 18: EXEMPLO DE CÁLCULO PARA DO ELEMENTO DBT COM CONCENTRAÇÃO REAL DE 0,0745G E CONCENTRAÇÃO REAL DO ÓLEO DE 20,0086G.	56
TABELA 19: VALORES DAS CONCENTRAÇÕES INICIAIS PARA AS VARIADAS DILUIÇÕES DE SULFURETO DE DIBUTILO E DIBENZOTIOFENO NO CASO DE ÓLEOS USADOS.	57
TABELA 20: ENSAIOS REALIZADOS ÀS DILUIÇÕES DE SILÍCIO NOS MÉTODOS EXISTENTES DE ÓLEO USADO E COMBUSTÍVEL SIMIL.	58
TABELA 21: ENSAIOS REALIZADOS ÀS DILUIÇÕES DE CLORO NOS MÉTODOS EXISTENTES DE ÓLEO USADO E COMBUSTÍVEL SIMIL.	61
TABELA 22: ENSAIOS REALIZADOS ÀS DILUIÇÕES DE 1-CLORODECANO NOS MÉTODOS EXISTENTES DE ÓLEO USADO E COMBUSTÍVEL SIMIL.....	61
TABELA 23: ENSAIOS REALIZADOS ÀS DILUIÇÕES DE ENXOFRE NOS MÉTODOS EXISTENTES DE ÓLEO USADO E COMBUSTÍVEL SIMIL.	64
TABELA 24: ENSAIOS REALIZADOS ÀS DILUIÇÕES DE SULFURETO DE DIBUTILO (DBS) NOS MÉTODOS EXISTENTES DE ÓLEO USADO E COMBUSTÍVEL SIMIL.....	65
TABELA 25: ENSAIOS REALIZADOS ÀS DILUIÇÕES DE DIBENZOTIOFENO (DBT) NOS MÉTODOS EXISTENTES DE ÓLEO USADO E COMBUSTÍVEL SIMIL.	68
TABELA 26: NOVOS ENSAIOS REALIZADOS COM AS DILUIÇÕES CONOSTAN E COM PADRÕES DE CONCENTRAÇÃO CONHECIDA.	70
TABELA 27: CONTROLOS DE QUALIDADE PARA AS MATRIZES DE ÓLEOS USADOS E COMBUSTÍVEL SIMIL.....	71
TABELA 28: RELATÓRIO DE CALIBRAÇÃO DA MATRIZ ÓLEOS ENVIROIL	73
TABELA 29: RELATÓRIO DE CALIBRAÇÃO DA MATRIZ SIMIL ENVIROIL.....	73
TABELA 30: PRIMEIROS PADRÕES DE CONTROLO DE QUALIDADE PARA AS DUAS MATRIZES, SIMIL E ÓLEOS USADOS.	74
TABELA 31: CONTROLO DE QUALIDADE PARA A MATRIZ DE COMBUSTÍVEL SIMIL.	74
TABELA 32: CONTROLO DE QUALIDADE PARA A MATRIZ DE ÓLEOS USADOS.....	75
TABELA 33: LIMITES IMPLEMENTADOS NO CONTROLO DE QUALIDADE NO CASO DA MATRIZ DE COMBUSTÍVEL SIMIL.	75
TABELA 34: LIMITES IMPLEMENTADOS NO CONTROLO DE QUALIDADE NO CASO DA MATRIZ DE ÓLEOS USADOS.	76
TABELA 35: CONDIÇÕES ESPECÍFICAS DE ANÁLISE ÀS PARTÍCULAS ENCONTRADAS NO CIRCUITO TÉRMICO.....	89

Índice de gráficos

GRÁFICO 1: CONTROLO DE QUALIDADE PARA O ELEMENTO CLORO NA MATRIZ DE COMBUSTÍVEL SIMIL.	77
GRÁFICO 2: CONTROLO DE QUALIDADE PARA O ELEMENTO ENXOFRE NA MATRIZ DE COMBUSTÍVEL SIMIL.	78
GRÁFICO 3: CONTROLO DE QUALIDADE PARA O ELEMENTO SILÍCIO NA MATRIZ DE COMBUSTÍVEL SIMIL.	79
GRÁFICO 4: CONTROLO DE QUALIDADE PARA O ELEMENTO CLORO NA MATRIZ DE ÓLEOS USADOS.	80
GRÁFICO 5: CONTROLO DE QUALIDADE PARA O ELEMENTO ENXOFRE NA MATRIZ DE ÓLEOS USADOS.	80
GRÁFICO 6: CONTROLO DE QUALIDADE PARA O ELEMENTO SILÍCIO NA MATRIZ DE ÓLEOS USADOS.....	81

Lista de abreviaturas e siglas

AAS – Espectrometria de Absorção Atómica

APA – Agência Portuguesa do Ambiente

API – American Petroleum Institute

ATIEL – Associação Técnica da Indústria de Lubrificantes Europeia

EDXRF – Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia

GC-ECD – Cromatografia Gasosa com Detector de Captura de Electrões

ICP – Plasma Indutivamente Acoplado

P-XRF – Sistema polarizado – EDXRF

QC – Controlo de qualidade

SIGOU – Sistema Integrado de Gestão de Óleos Usados

SOGILUB – Sociedade de Gestão Integrada de Óleos Lubrificantes Usados, Lda.

SUS – Setting up samples

T-XRF – Espectrometria de fluorescência de raios X por reflexão total

WDXRF – Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão do comprimento de onda

XRF – Fluorescência de Raios X

1. Introdução

A determinação de metais e outros elementos em óleos lubrificantes é de elevada importância na indústria, na prevenção de falhas mecânicas através da análise dos metais de desgaste, no controlo de vários aditivos em óleos lubrificantes acabados e na verificação de elementos tóxicos durante a eliminação e/ou valorização de óleos usados.

Para a determinação analítica dos vários constituintes dos óleos podem ser usados diversos métodos e procedimentos. Uma das técnicas frequentemente utilizada é a espectrometria de absorção atômica (AAS), que requer um tratamento prévio das amostras de óleos e regra geral envolve um procedimento complicado e demorado.

A técnica de plasma indutivamente acoplado também tem recebido considerável atenção na análise de óleos, verificando ser vantajoso para laboratórios com grandes quantidades de amostras, uma vez que proporciona a determinação simultânea de diversos elementos.

Todas as técnicas mencionadas anteriormente têm algumas desvantagens, desde o elevado custo de instrumentação que exige uma alta competência para uma operação confiável, até ao tratamento prévio da amostra, que contribui para o preço final da análise. A espectrometria de fluorescência de raios X representa uma alternativa conveniente, uma vez que permite uma medição rápida e fiável sem qualquer tratamento adicional das amostras. O passo mais complicado na espectrometria de fluorescência de raios X é a calibração, pois deve-se ter em atenção os efeitos inter-elementares, os elementos leves da matriz e o desvio instrumental. (Pouzar, M., et al., 2001)

Este trabalho teve como objectivo a análise da matéria-prima recebida e dos produtos obtidos no processo (óleo usado e combustível simil) na empresa Enviroil II, utilizando um equipamento de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF). Assim, foi necessário estudar o princípio da técnica, as interferências, inclusive o efeito de matriz e calibrar o equipamento para a determinação dos elementos definidos como fundamentais pela empresa (cloro, enxofre e silício) nas matrizes de óleo usado e combustível simil.

2. Óleos Lubrificantes

Óleos lubrificantes minerais são óleos refinados a partir do petróleo, aplicados em fins industriais ou na indústria automóvel. (SIGOU, 2013)

A necessidade de adicionar aditivos aos óleos base deve-se à constante evolução tecnológica dos equipamentos, que necessitam de formulações mais elaboradas capazes de dar resposta às necessidades de lubrificação de máquinas sofisticadas. (Lúcia, E., et al., 2006)

2.1. Principais funções

A principal função dos lubrificantes é prolongar a vida útil dos equipamentos que operam com diferentes condições de temperatura, velocidade e pressão, ter capacidade de responder em condições exigentes e ser mais específico relativamente às características tecnológicas dos equipamentos. (Nehal, A., et al., 2013) Assim, as principais funções dos lubrificantes são:

➤ Lubrificar

Consiste em reduzir o atrito e o desgaste entre superfícies, utilizando uma película lubrificante.

➤ Arrefecer

Uma pequena parte do calor gerado, por exemplo nos motores, é desperdiçado pelo líquido de refrigeração e a maioria do calor sai com os gases de escape. Porém, uma certa quantidade de energia gerada pelo combustível é transferida para o lubrificante em forma de calor. Assim, o lubrificante deve possuir uma capacidade de dissipação de calor eficaz.

➤ Vedar

Os lubrificantes são frequentemente utilizados em máquinas que entram em contacto directo com borrachas ou plásticos, cuja função é actuarem como barreira isolante entre o componente a lubrificar e o espaço adjacente. A interacção com o lubrificante pode

afectar a força realizada sobre e por estes elementos vedantes verificando-se muitas vezes o seu desgaste prematuro. A película lubrificante deverá garantir que entre componentes adjacentes na máquina não ocorram trocas de gases ou fluidos lubrificantes.

- Proteger contra a corrosão e ferrugem

Os produtos resultantes da queima dos combustíveis podem ser corrosivos devido às altas temperaturas. O lubrificante deve garantir a neutralização dos contaminantes de propriedade ácida e assim evitar a corrosão das superfícies metálicas dos equipamentos.

- Limpar

Os resíduos carbonosos, e outros materiais provenientes da combustão do combustível, acumulam-se no óleo lubrificante. O lubrificante deve garantir as superfícies metálicas livres de depósitos.

- Contribuir para a protecção do ambiente/Reduzir o consumo de combustível

Hoje em dia, um dos principais objectivos é a protecção do meio ambiente e a redução do consumo dos combustíveis. Os lubrificantes actualmente estão aptos a contribuir para o aproveitamento máximo da eficiência energética, para a redução do consumo dos combustíveis resultando na diminuição de contaminantes através do escape.

2.2. Principais características físicas

Das numerosas características físicas dos lubrificantes tais como: ponto de inflamação, densidade, cor, ponto de fluxão, viscosidade cinemática, entre outras, as quais variam consoante a função das aplicações a que se destinam (Nehal, A., et al., 2013), as principais são:

- Densidade

A densidade relativa é uma propriedade física intensiva, característica de cada substância. A sua determinação contribui para a determinação de espécies desconhecidas presentes na amostra, comparando o valor encontrado experimentalmente com os valores

existentes em tabelas. Esta é uma grandeza adimensional e, sempre que não são referenciadas as condições de operação, relaciona-se com a água destilada a 4 °C e 1 atm. (densidade relativa, 2013)

➤ Cor

A determinação da cor nos óleos lubrificantes é utilizada normalmente para fins de controlo de fabrico e é uma importante característica em relação à qualidade, uma vez que é facilmente observada pelo utilizador. Quando a escala de cor de uma amostra particular é conhecida, uma variação fora da escala pode indicar a contaminação com um produto diferente. No entanto, a cor nem sempre é um indicador fiável de qualidade e não deve ser usado indistintamente nas especificações do produto.

➤ Ponto de fluxo

O ponto de fluxo é um indicador da capacidade de um óleo lubrificante fluir a baixas temperaturas de operação. Assim, esta análise permite estabelecer a temperatura mínima à qual um óleo permanece suficientemente fluido para assegurar as condições de lubrificação.

➤ Viscosidade cinemática

Viscosidade é a medida da resistência de um fluido ao seu escoamento. Quanto maior a viscosidade maior é a resistência oferecida pelo fluido. Uma das técnicas utilizadas para a determinação da viscosidade cinemática recorre à utilização de viscosímetros capilares onde, pela influência da gravidade e sob condições de temperatura definidas, se cronometra o tempo de escoamento do líquido entre duas marcas do viscosímetro. O valor da viscosidade é então determinado por cálculo matemático com base no tempo de escoamento.

➤ Índice de viscosidade (IV)

O IV é um parâmetro que quantifica a variação da viscosidade com a temperatura, ou seja, quanto mais alto for o valor de IV, menor é a variação da viscosidade do óleo com a temperatura, assim a viscosidade será mais estável. Esta estabilidade é importante quer para o arranque dos motores a frio, quer para o seu funcionamento a altas temperaturas.

➤ Ponto de inflamação

O ponto de inflamação indica a capacidade de resistência de um lubrificante ao fogo. Assim, pode-se definir como ponto de inflamação, a temperatura mais baixa a que os vapores de um líquido se inflamam sob a acção de uma chama.

2.3. Indústria

A indústria de lubrificantes engloba um vasto número de actividades, tais como:

- ✓ Refinação de óleos base
- ✓ Regeneração de óleos usados
- ✓ Fabricação de aditivos
- ✓ Formulação de lubrificantes para a indústria automóvel
- ✓ Formulação de lubrificantes industriais
- ✓ Importação/exportação

Refinação de óleos base

O petróleo bruto é composto por diversos tipos de hidrocarbonetos. A refinação do petróleo é um processo que tira partido dos diversos pesos, volatilidades e temperaturas de ebulição dos hidrocarbonetos para os separar, originando produtos intermédios e finais.

O processo de refinação começa pelo aquecimento do petróleo. Os vapores formados sobem por uma coluna de fraccionamento, equipada com compartimentos a diferentes alturas. Os componentes mais voláteis e com baixo ponto de ebulição sobem ao topo dessa coluna. Nas camadas mais baixas, ficam os componentes com ponto de ebulição mais elevado.

A figura 1 mostra-nos a temperatura de ebulição (270°C a 540°C) a que a fracção de hidrocarbonetos é separada originando o óleo lubrificante na coluna de fraccionamento. (Galp, 2013)



Figura 1: Coluna de fraccionamento a que os hidrocarbonetos são separados originando produtos intermédios e finais nos diversos compartimentos.

Fonte: <http://www.galpennergia.com/PT/agalpennergia/os-nossos-negocios/Refinacao-Distribuicao/ARL/Refinacao/Paginas/Didatico-Refinacao.aspx>, consultado a 17-07-13

A fabricação dos óleos lubrificantes depende da futura utilização (indústria automóvel, aplicações industriais, ou para processo) e do grau de qualidade pretendido.

As preocupações de natureza ambiental, que têm levado à aplicação de leis mais restritas e tecnologias mais desenvolvidas, têm exigido à indústria petroquímica a produção de bases lubrificantes de maior qualidade capazes de dar resposta às exigências de mercado nos seguintes aspectos:

- Menor viscosidade que permite reduzir o atrito interno do lubrificante de modo a aumentar a economia do combustível.
- Menor volatilidade, para reduzir o consumo de lubrificantes.
- Superior estabilidade à oxidação térmica, aumentando o período de utilização do lubrificante.
- Melhor índice de viscosidade, de forma a manter o desempenho em baixa e em alta temperatura.

Em função da composição e do desempenho, existem assim, cinco grupos de óleos base (Holweger, W., 2013) criados pela entidade internacional API (American Petroleum Institute):

Grupo I. Os lubrificantes são constituídos a partir de hidrocarbonetos saturados, por exemplo, hidrocarbonetos sem alcenos (hidrocarbonetos com ligações duplas), obtido por processos de extração com solvente e hidrogenação catalítica. O teor de enxofre aceite pode conter uma quantidade superior a 0,03%. O índice de viscosidade (IV) é de 80 a 120.

Grupo I +: Óleos que se encontram numa gama IV de 103-108.

Grupo II. Os óleos base neste grupo são fabricados por hidrocraqueamento, extração por solventes ou processos de desparafinação catalítica. Pretende-se assim a obtenção de cadeias de Hidrocarbonetos hidrogenados saturado numa percentagem superior a 90% e teor de enxofre inferior a 0,03% por peso, com um índice de viscosidade (IV) de 80 até 120.

Grupo II +: óleos na gama IV de 113-119.

Grupo III. Neste grupo os óleos têm uma saturação superior a 90%, teor de enxofre inferior a 0,03% e um índice de viscosidade superior a 120. Esses óleos são produzidos por meio de processos catalíticos em simultâneo com um rearranjo da cadeia de carbono durante a hidrogenação.

Grupo III +: Óleos garantindo um IV de pelo menos 140.

Grupo IV. Poli- α -olefinas com um teor de enxofre de aproximadamente 0%, índice de viscosidade de 140-170, sendo produzidas por polimerização catalítica de moléculas de baixo peso molecular.

Grupo V. Todos os outros óleos, por exemplo, ésteres, poliglicóis, ésteres de fosfato.

A ATIEL (Associação Técnica da Indústria de Lubrificantes Europeia) é outra entidade que, em função da composição e do desempenho, criou outros grupos com o mesmo princípio da API. Contudo o sistema de classificação mais conhecido e utilizado mundialmente é a classificação API.

Aditivos

Com a finalidade de melhorar as propriedades físicas e químicas dos lubrificantes, são adicionados aditivos com diversas aplicações. (Baderna, D., et al., 2012)

Alguns conferem propriedades novas e úteis aos óleos, reduzem a taxa de modificações indesejáveis durante a vida útil do lubrificante, melhorando o desempenho do óleo.

Os aditivos foram usados pela primeira vez em 1920 em óleos lubrificantes e, desde então, o seu uso aumentou tremendamente. Actualmente, todos os lubrificantes contêm um conjunto de aditivos.

Ao longo do tempo, os aditivos resolveram uma variedade de problemas frequentemente detectados nos motores, como por exemplo a capacidade para diminuir o desgaste, inibição de corrosão, entre outros. (Nehal, A., et al., 2013)

Os aditivos mais usados (Baderna, D., et al., 2012) são:

➤ Antioxidantes – um dos aspectos mais importantes dos óleos lubrificantes é maximizar a estabilidade de oxidação. O processo de oxidação é acelerado devido ao calor e à exposição de hidrocarbonetos ao oxigénio. Assim, deve-se empregar antioxidantes nos óleos lubrificantes para diminuir a velocidade do processo de oxidação.

➤ Depressores do ponto de fluxão – o ponto de fluxão indica a capacidade que um óleo lubrificante possui em derramar ou fluir a temperaturas mais baixas de operação. Grande parte dos óleos minerais contêm parafinas dissolvidas, que se começam a separar e formam grandes redes de cristais que impedem o fluxo do lubrificante a baixas temperaturas. Certos polímeros de elevado peso molecular, como polímeros alquilaromáticos e polimetacrilatos, actuam através da inibição da formação da rede de cristais de parafinas que impediriam o fluxo do óleo a baixas temperaturas. Os aditivos não evitam completamente o crescimento de cristais, mas reduzem a temperatura a que a rede é formada.

➤ Inibidores de ferrugem e corrosão – os tipos mais importantes de corrosão são por ácidos orgânicos que se desenvolvem no próprio óleo e por contaminantes que são

transportados pelo óleo. A inserção de materiais altamente alcalinos no óleo irá ajudar a neutralizar os ácidos à medida que são formados, diminuindo a corrosão e o desgaste.

➤ Melhoradores de viscosidade – dependendo da aplicação a ser dada ao óleo, a viscosidade é uma consideração primária. Esta deve ser suficientemente elevada para fornecer um filme de lubrificação adequado, mas não tão alta de modo a não ter perdas por atrito. Uma vez que a viscosidade varia com a temperatura, é necessário considerar a temperatura real de funcionamento do óleo na máquina, assim como, iniciar esta a baixas temperaturas ambientais. Estes aditivos são usados em óleos para motores, fluidos de transmissão automáticos, fluidos hidráulicos e ainda em engrenagens na indústria automóvel. A sua utilização permite a formulação de produtos que proporcionam lubrificação satisfatória ao longo de um intervalo de temperatura muito mais amplo do que é possível apenas com bases não aditivadas.

➤ Detergentes e dispersantes – uma das propriedades importantes dos lubrificantes na indústria automóvel, em especial em óleos de motor, é a sua capacidade para suspender produtos indesejáveis de degradação térmica e oxidativa. Estes produtos formam-se quando os subprodutos de combustão do combustível, tais como, os hidroperóxidos e os radicais livres, passam dos anéis de pistão para o lubrificante e, como são espécies reactivas, iniciam a oxidação do lubrificante. Os produtos de oxidação resultantes são termicamente instáveis e decompõem-se formando depósitos superficiais que obstruem as pequenas aberturas. Estes aditivos são concebidos para controlar a formação de depósitos, inibindo a quebra oxidativa do lubrificante ou colocados em suspensão os produtos nocivos já formados no lubrificante. Os detergentes são sais metálicos de ácidos orgânicos, que frequentemente contêm excesso de base associada, geralmente sob a forma de carbonato. Os agentes dispersantes não contêm metais e apresentam pesos moleculares mais elevados que os agentes detergentes. Estes dois tipos de aditivos são utilizados em conjunto.

➤ Agentes anti-espuma – a formação de espuma nos lubrificantes pode causar o aceleração da oxidação devido à mistura com o ar, problemas no transporte do lubrificante aos sistemas de circulação, que pode mesmo levar à falta de lubrificação. Ao lado de influências mecânicas negativas, a tendência de formação de espuma depende muito do próprio lubrificante e é influenciada pela tensão superficial do óleo base e, especialmente, pela presença de substâncias tensioactivas, tais como detergentes, inibidores de corrosão e outros compostos iónicos. Nesta situação, adiciona-se um agente

anti-espuma, que se liga às bolhas de ar formando pontes instáveis entre elas, as quais se fundem em bolhas de maiores dimensões. Estas sobem mais facilmente à superfície entrando em colapso e libertando o ar.

➤ Anti desgaste e extrema pressão – agentes de extrema pressão são mencionados como aditivos anti-aderentes e aditivos anti-deformação. Os compostos organo-sulfurados, organo-fósforados, polissulfuretos orgânicos, fosfatos, ditiofosfatos, e ditiocarbamatos são os mais usados neste tipo de aditivos. A descoberta do dialquilditiofosfatos zinco (ZDDP) proporcionou um avanço importante na química anti-desgaste, uma vez que, este suprime a formação de peróxidos, ou seja, reduz a corrosão. Os aditivos de extrema pressão suportam temperaturas e pressões mecânicas bastante elevadas.

➤ Modificadores de fricção – são aditivos que normalmente reduzem o atrito e o desgaste. Os materiais usados para este fim incluem ácidos gordos de cadeia longa, seus derivados e compostos de molibdênio.

3. Caracterização do sistema Sogilub

Os óleos lubrificantes, após o tempo de uso recomendado pelos fabricantes dos equipamentos, estão química e fisicamente contaminados, tornando-se óleos lubrificantes usados. (SIGOU. 2013) Estes, além dos produtos de degradação, contêm aditivos que são adicionados no processo de formulação de lubrificantes. Assim, quando estes produtos são lançados directamente no meio ambiente ou quando são queimados de forma não controlada, provocam sérios problemas de poluição do solo, água e ar. Os óleos usados contêm elementos como ferro, chumbo, zinco, cobre, entre outros, e quando queimados indiscriminadamente sem tratamento prévio, geram emissões elevadas de óxidos metálicos além de outros gases tóxicos, como dioxinas e óxidos de enxofre. (Lúcia, E., et al., 2006)

A Sogilub é uma entidade privada, sem fins lucrativos, que depende dos produtores de óleos novos colocados no mercado. Esta entidade gere a recolha, transporte, armazenagem, tratamento e valorização dos óleos usados em Portugal, assim como promove campanhas, promoções e acções de comunicação de divulgação das actividades que desenvolve.

3.1. Gestão do resíduo óleo usado

A gestão do resíduo “óleo usado” é da responsabilidade da Sogilub, uma vez que o resíduo é um objecto ou substância da qual o portador se desfaz ou tem a intenção de o fazer, ou mesmo a obrigação legal. Assim, de forma a gerir o impacto deste resíduo no meio ambiente foi definida uma política que visa a gestão dos diferentes resíduos e é designada de “política de resíduo”.

A política de resíduo visa a protecção dos recursos naturais e a minimização dos impactos negativos tanto para a saúde humana como para o ambiente.

Os óleos lubrificantes usados estão inseridos, pela legislação europeia, na categoria de resíduo perigoso de elevado risco para a saúde e para o ambiente. Por exemplo, 1 litro de óleo lubrificante usado é suficiente para contaminar 1.000.000 litros de água. Assim, a recolha, armazenagem, tratamento e encaminhamento, são fundamentais e é garantido em

Portugal pelo Sistema Integrado de Gestão de Óleos Usados (SIGOU) cuja implementação e gestão é da responsabilidade da Sogilub. Esta entidade deve certificar que o óleo usado é devidamente recolhido e armazenado em locais próprios, para serem posteriormente depositados em pontos de recolha específicos, garantindo que não há desastres ambientais e podendo, o óleo, ser reutilizado. (Sogilub, 2013)

Para assegurar estes requisitos, a Sogilub incentiva a redução da produção de resíduos, a sua reutilização e reciclagem, assim como, promove acções de sensibilização e divulgação às entidades públicas e privadas e promove acções de recolha, valorização, tratamento e destino final aos resíduos. (APA, 2013)

A tabela seguinte resume a rede de operadores da Sogilub responsáveis pela recolha, transporte, armazenagem e tratamento dos óleos usados em Portugal. (Sogilub, 2013)

Tabela 1: Rede de recolha e tratamento SOGILUB

Fonte: http://www.ecolub.pt/documentos/sogilub_relatorio_anual_2011.pdf, consultado a 17-07-13

Empresa	Operações		
	Recolha/Transp.	Armazenagem	Tratamento
Portugal Continental			
Sisav- Sistema Integrado de Tratamento e Eliminação de Resíduos, S.A.		✓	✓
Carmona, Sociedade de Limpeza e Tratamento de Combustíveis, S.A.	✓	✓	✓
SafetyKleen Portugal - Solventes e Gestão de Resíduos, SA	✓	✓	
Correia e Correia, Lda.	✓	✓	✓
José Maria Ferreira e Filhos, Lda.	✓	✓	
Região Autónoma da Açores			
Bensaude, S.A.		✓	
Região Autónoma da Madeira			
Valor Ambiente, Gestão e Administração de Resíduos da Madeira, S.A.	✓		

A imagem seguinte mostra-nos como funciona o sistema da Sogilub.



Figura 2: Modelo de gestão de óleos usados no SIGOU.

Fonte: <http://www.ecolub.pt/documentos/sogilub.pdf>, consultado a 17-07-13

3.2. Recolha de óleos

Segundo relatório anual da Sogilub, apesar do cenário menos favorável influenciado pela crise económica, 2011 foi um ano com uma trajetória positiva comparando com os anos imediatamente anteriores, pois garantiu a recolha e tratamento dos óleos usados produzidos, certificando o cumprimento das metas de reciclagem, regeneração e valorização. (Sogilub, 2013)

Tabela 2: Resultados operacionais de 2011Fonte: http://www.ecolub.pt/documentos/sogilub_relatorio_anual_2011.pdf, consultado a 17-07-13

Item	Toneladas
Óleos novos e usados gerados	
Óleos novos colocados no mercado (pagam Ecovalor)	64.416
Óleos novos colocados no mercado (isentos de Ecovalor)	17.315
Massas colocadas no mercado (isentas de Ecovalor)	2.279
Óleos usados potencialmente gerados	36.964
Recolha	
OU recolhidos	28.024
Armazenagem e Transporte para Tratamento	
OU enviados para tratamento	28.036
Tratamento e Valorização	
Óleo / Regeneração	9.923
Óleo / Reciclagem	14.821
Óleo / Valorização energética	0
Água / Eliminação	2.485
Sedimentos / Valorização energética	377
Sedimentos / Eliminação (aterro)	131

Ecovalor é uma prestação financeira que cada produtor paga pela transferência da responsabilidade e gestão de óleos usados à SOGILUB. Estes produtores pagam € 0,063, acrescido de IVA, por cada litro de óleo novo que colocam no mercado. (Ecolub, 2013)

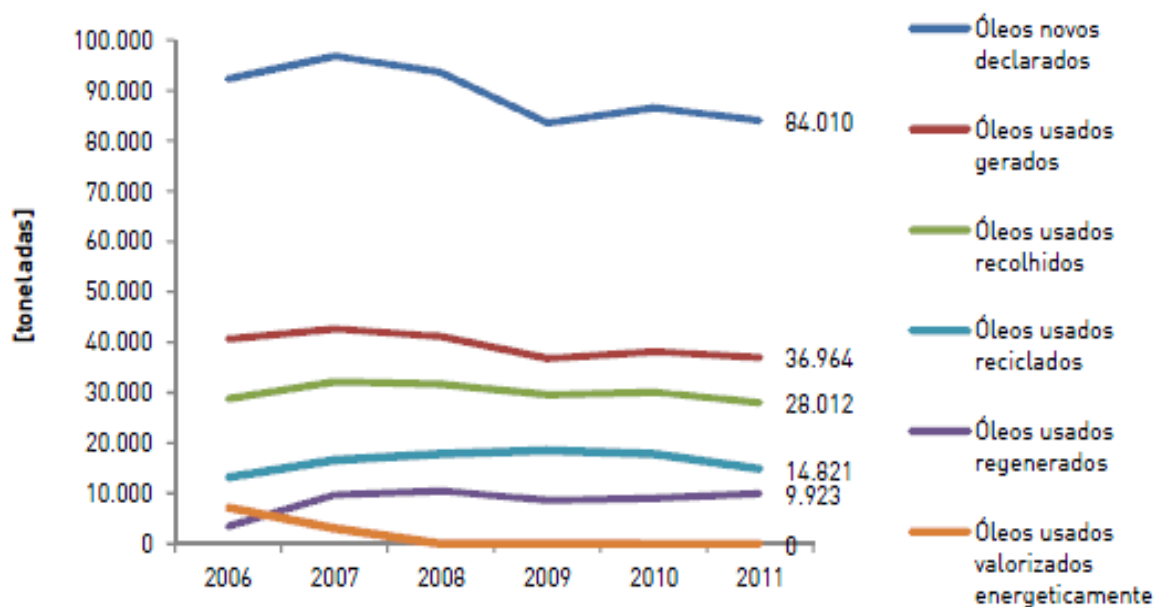


Figura 3: Resultados operacionais de 2006 a 2011.

Fonte: http://www.ecolub.pt/documentos/sogilub_relatorio_anual_2011.pdf, consultado a 17-07-13

Devido à quebra do mercado de óleos novos e a redução da quantidade de óleos usados gerados e passíveis de serem recolhidos, em 2011 verificou-se uma redução da quantidade de óleo usado a ser recolhido em 6,9% comparativamente com o ano anterior. Esta quebra de consumo de óleos lubrificantes novos poderá dever-se a vários factores, entre os quais se poderão incluir a quebra de consumo devido à situação económica do país, o aumento do tempo de vida útil dos lubrificantes, o que se traduz, no caso da indústria automóvel, numa menor frequência de mudas de óleo dos cárter entre outros.

A figura seguinte representa a quantidade de óleo, em toneladas, recolhido desde 2006 até 2011. (Sogilub, 2013)



Figura 4: Óleos usados recolhidos entre 2006 até 2011.

Fonte: http://www.ecolub.pt/documentos/sogilub_relatorio_anual_2011.pdf, consultado a 17-07-13

3.3. Tratamento

Na operação de tratamento os óleos são enviados para unidades de pré-tratamento onde são sujeitos a um tratamento térmico e de centrifugação para remoção de água e sedimentos, que posteriormente são enviadas para os destinos finais adequados de acordo com as suas características.

A qualidade dos óleos usados recolhidos tem piorado nos últimos anos. Observa-se desde 2009 um aumento do teor de água e sedimento presente nos óleos usados recolhidos, figura 5.

As especificações técnicas para os óleos usados a recolher junto dos produtores estão definidas no despacho conjunto 662/2005 de 6 de Setembro. Estas especificações definem como teor máximo de água e sedimento em óleos usados 8%.

Este despacho define ainda as especificações a que os óleos usados deverão respeitar para serem encaminhados para os vários destinos de valorização, sendo mais restritivas para os óleos usados que se destinem a reciclagem. (Sogilub, 2013)

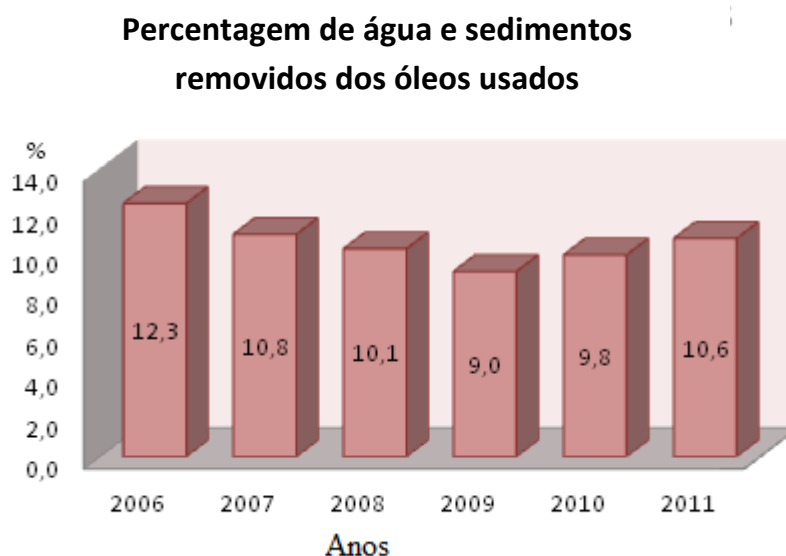


Figura 5: Percentagem de água e sedimentos removidos dos óleos usados de 2006 a 2011.

Fonte: http://www.ecolub.pt/documentos/sogilub_relatorio_anual_2011.pdf, consultado a 17-07-13

3.4. Valorização

No seguimento da definição de política de gestão de resíduos, foi definida uma hierarquia para a gestão do resíduo “óleos usados”, de forma a garantir a sua correcta gestão. Assim, existem diferentes processos a que os óleos podem ser sujeitos para proceder à sua valorização, nomeadamente, a regeneração, reciclagem ou valorização energética. Desde 2008 que os óleos estão a ser valorizados unicamente através da regeneração e reciclagem, uma vez que a valorização energética é menos favorável segundo a hierarquia de valorização.

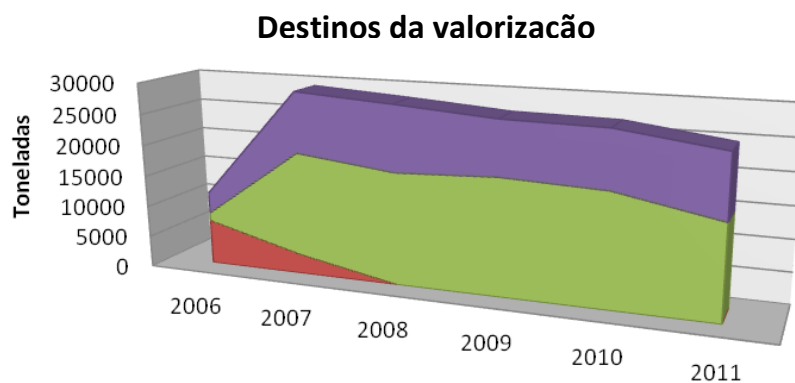
A tabela 3 indica-nos a rede de operadores responsáveis pela gestão de óleos usados, efectuando a valorização deste resíduo. A rede Sogilub envolve parceiros em Portugal, Espanha e Alemanha. (Sogilub, 2013)

Tabela 3: Rede de valorização Sogilub.

Fonte: http://www.ecolub.pt/documentos/sogilub_relatorio_anual_2011.pdf, consultado a 17-07-13

Unidade	Localização	Regeneração	Reciclagem	Valorização energética
Argex	Portugal		✓	
Enviroil	Portugal		✓	
Cator	Espanha	✓		
Tracemar	Espanha	✓		
Gauar	Espanha		✓	
Mineralöl	Alemanha	✓		

Na figura seguinte pode-se observar os destinos a que a Sogilub tem vindo a dar prioridade, ou seja, a regeneração e a reciclagem para valorização dos óleos usados.



	2006	2007	2008	2009	2010	2011
■ Regeneração (ton)	3396	9647	10444	8603	8983	9923
■ Reciclagem (ton)	1312	16559	17809	18475	17854	14821
■ Valorização energética (ton)	7145	3061	0	0	0	0

Figura 6: Destinos de valorização de 2006 a 2011.

Fonte: http://www.ecolub.pt/documentos/sogilub_relatorio_anual_2011.pdf, consultado a 17-07-13

Regeneração de óleos usados

O número de refinarias com hidrocraqueamento tem aumentado e o número de refinarias que só produzem óleos base tem sofrido um decréscimo. A versatilidade que estas novas instalações apresentam, podendo produzir tanto combustível como óleos base, tem aumentado a sua rentabilidade face à refinaria de óleos base tradicional.

A regeneração, processo semelhante ao de refinação do petróleo bruto, permite obter a partir de óleos lubrificantes usados óleos base refinados, de qualidade idêntica ou superior à dos óleos base virgem. (APETRO, 2013)

Pela figura 6 podemos observar que a Sogilub assegurou a regeneração de 9.923 toneladas de óleos usados, que equivale a uma taxa de regeneração de 35% dos óleos usados recolhidos. Este tipo de valorização está a ser feita em Espanha e na Alemanha como se observou na tabela 3. Na figura seguinte podemos visualizar que a taxa de regeneração cumpre os requisitos pelo decreto de lei n.º73/2011 publicado em 17 de Junho. (Sogilub, 2013)

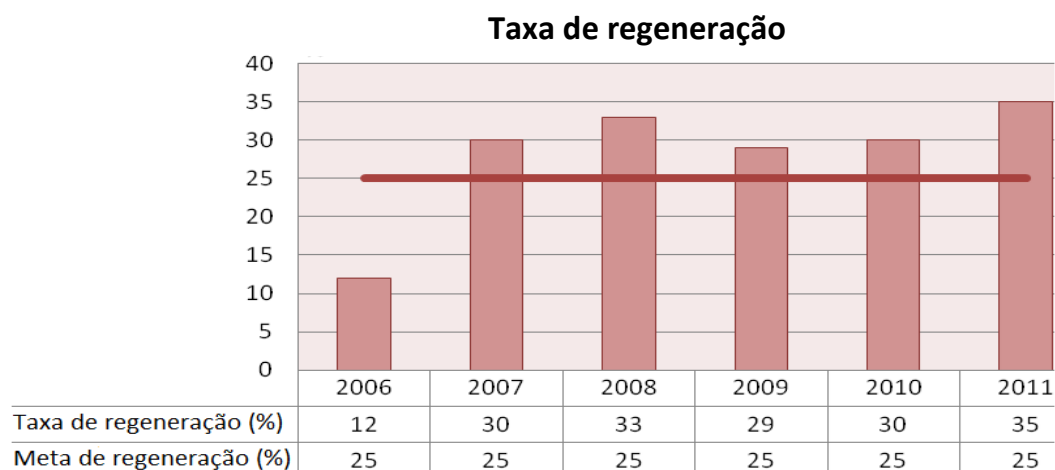


Figura 7: Taxa de regeneração em percentagem dos óleos usados recolhidos desde 2006 a 2011.
 Fonte: http://www.ecolub.pt/documentos/sogilub_relatorio_anual_2011.pdf, consultado a 17-07-13

Reciclagem

Dos óleos usados enviados para a Sogilub, 14.821 toneladas foram encaminhados para a reciclagem correspondendo a uma taxa de reciclagem de 82%, valor acima da meta definido no despacho conjunto n.º 662/2005 de 6 de Setembro.

Considerando a reciclagem e a regeneração com um total de 24.744 toneladas dos óleos usados, verifica-se que correspondem a 88% do total de óleos usados recolhidos. Este valor encontra-se acima do requisito referido no Decreto-lei n.º 73/2011, de 17 de Junho, que estabelece em 75% o valor mínimo de óleos usados recolhidos que têm que ser reciclados e regenerados. (Sogilub, 2013)

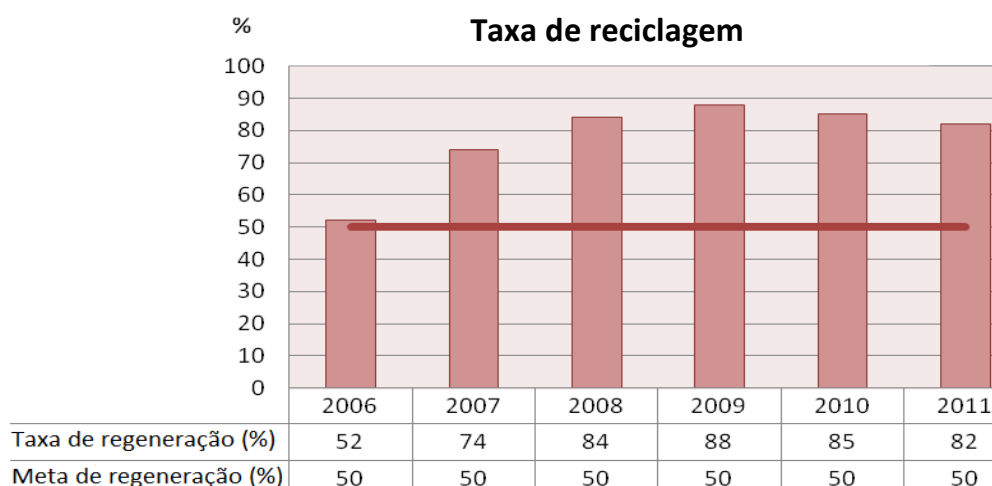


Figura 8: Taxa de reciclagem em percentagem dos óleos usados recolhidos desde 2006 a 2011.
Fonte: http://www.ecolub.pt/documentos/sogilub_relatorio_anual_2011.pdf, consultado a 17-07-13

Valorização energética

Desde 2008 que não foram encaminhados quaisquer quantidades de óleos usados para valorização energética em Portugal. (Sogilub, 2013)

4. Enviroil II – Reciclagem de óleos usados, Lda

4.1. Características da empresa

A empresa Enviroil II, situada na Zona Industrial de Cotôas Lote 3 em Torres Novas, é uma empresa de reciclagem de óleos usados e produção de energia eléctrica. Esta empresa funciona num regime de laboração de 24 horas diárias ao longo de 7 dias por semana, 365 dias por ano e emprega 24 trabalhadores.

Esta unidade encontra-se dimensionada para um processamento de 16.000 toneladas/ano de óleos usados.

A instalação dispõe de um parque de armazenagem que contem vários tipos de tanques de diferentes capacidades para recepção de óleo usado, armazenagem deste, armazenagem de água residual do processo e de produtos intermédios.

O processamento do óleo é efectuado na sala de tratamento, localizada no pavilhão de tratamento de óleo que dispõe da sala de controlo, de um laboratório e da sala de tratamento de óleo. Os gases incondensáveis resultantes do processo são enviados para um sistema de eliminação de gases existente na instalação, onde o tratamento é efectuado em circuito fechado.

O processo de tratamento de óleos dispõe dos seguintes equipamentos:

- ❖ 2 Tanques de alimentação de óleo aos evaporadores de 25 m³ cada
- ❖ 5 Evaporadores, onde ocorre o cracking do óleo
- ❖ 5 Sistemas de refrigeração de gases
- ❖ 5 Condensadores
- ❖ 1 Sistema de tratamento e eliminação de incondensáveis
- ❖ 4 Tanques de estabilização
- ❖ 1 Sistema de filtragem e centrifugação de produto

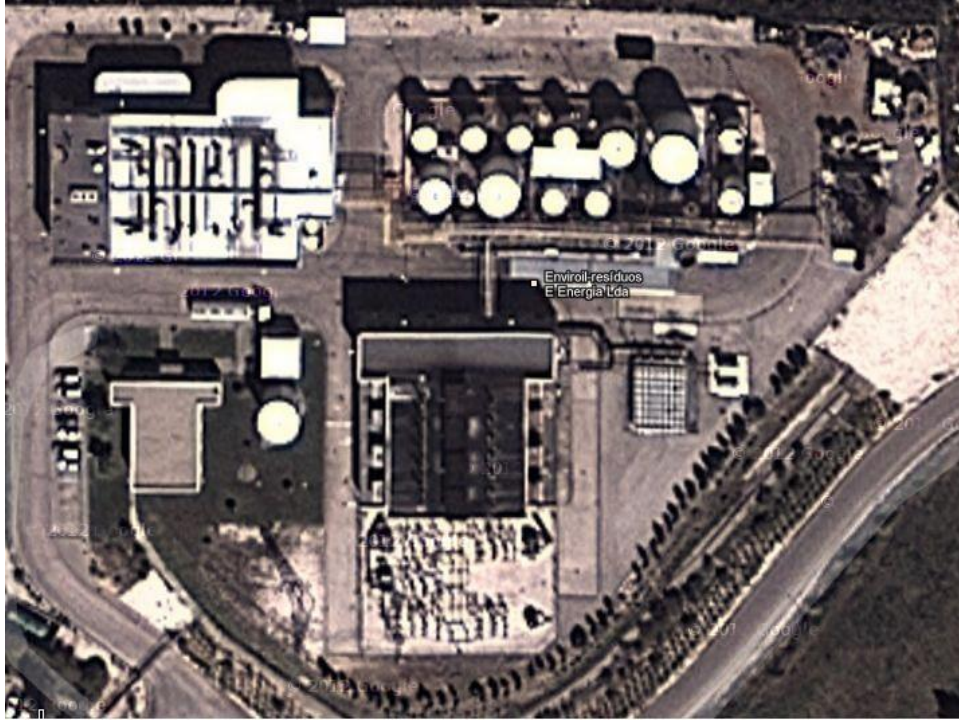


Figura 9: Instalações da Enviroil II, via satélite.

4.2. Processo de tratamento

O óleo usado proveniente de fornecedores autorizados entra nas instalações através de camiões cisterna e, após a pesagem, são retiradas amostras para serem analisadas no laboratório de forma a garantir que cumprem os requisitos para aceitação do óleo.

De seguida o óleo é descarregado para um tanque de recepção, sendo posteriormente transvasado para um tanque de armazenagem.

O óleo entra nos evaporadores onde é promovido o seu aquecimento (cracking térmico) e os produtos resultantes do processo de cracking térmico, após condensação, são encaminhados, em circuito fechado, para tanques de armazenagem onde são submetidos a processos de estabilização. No final do ciclo de operação, procede-se ao arrefecimento do evaporador para extracção da torta sólida (resíduo sólido) depositada, que será encaminhada para aterro.

Os vapores obtidos no processo são encaminhados para um sistema de refrigeração, composto por um conjunto de diversos tubos, que são arrefecidos exteriormente pela

passagem, de ar fornecido por um ventilador, seguindo posteriormente para um condensador onde se obtém as seguintes fracções:

- ➔ Uma mistura de água e um combustível leve (ligeiro)
- ➔ O combustível similar gasóleo (simil)
- ➔ Gases incondensáveis



Figura 10: A – óleo usado; B – torta; C – similar gasóleo; D – ligeiro

A fracção de combustível leve resultante do processo de tratamento, denominado ligeiro, é utilizado como combustível nos queimadores para aquecimento do óleo.

O combustível similar gasóleo é encaminhado para os tanques de estabilização com o intuito de promover a sua estabilidade e decantar alguma água que ainda possa existir.

Previamente à sua armazenagem, o similar gasóleo é ainda sujeito a processos de centrifugação e filtração de modo a eliminar todos os hidrocarbonetos pesados e vestígios de água existentes.

4.3. Controlo do processo

Como foi anteriormente referido, nas instalações é efectuado o controlo de qualidade da matéria prima que entra nas instalações bem como dos produtos resultantes do processo de tratamento.

Os ensaios realizados aos óleos provenientes de fornecedores autorizados diferem dos ensaios realizados ao simil e ao ligeiro como mostra a tabela abaixo. (tabela 4).

Tabela 4: Ensaios realizados às diferentes amostras na empresa Enviroil II

	Óleos fornecedores	Simil	Ligeiro
Ponto de Inflamação	✓	✓	
Densidade	✓	✓	✓
Viscosidade cinemática	✓	✓	✓
Viscosidade dinâmica	✓		
Análise aos metais Cl e S (EDXRF)	✓	✓	
Teor de água	✓	✓	
Cor		✓	
Sedimentos	✓	✓	
Teor de PCB's	✓		
FTIR	✓	✓	
Destilação atmosférica	✓		
Destilação simulada		✓	✓

◇ Ponto de inflamação: o ponto de inflamação é uma medida da tendência da amostra para formar uma mistura inflamável com o ar sobre condições controladas de laboratório. Esta é uma propriedade que deve ser considerada na avaliação do risco geral de inflamação de um material e pode indicar a possível presença de materiais altamente voláteis e inflamáveis. Por exemplo, um ponto de inflamação anormalmente baixo em uma amostra de óleo pode indicar contaminação por componentes leves (gasolinas, solventes, entre outras). (ASTM D92., 2012)

◇ Densidade: é possível, através da densidade relativa, apurar se as amostras contêm água e/ou substâncias dissolvidas. Esta análise é feita numa proveta, cheia com amostra, à temperatura de 20°C e imerso um densímetro até que este flutue. (Densidade relativa, 2013) A leitura é feita observando a escala do densímetro. (ASTM D 1298., 2012)

◇ Viscosidade cinemática: a viscosidade deve ser a adequada dependendo do fim a que o óleo está sujeito, de modo a ter o funcionamento correcto do equipamento. Assim, a determinação exacta da viscosidade é essencial para muitas especificações de produtos. No caso particular da viscosidade cinemática, representa uma medida que o óleo resiste em escoar à temperatura de 40°C. Utiliza-se o viscosímetro capilar, onde se contabiliza o tempo de escoamento do líquido entre duas marcas. (ASTM D 445., 2012)

◇ Viscosidade dinâmica: esta viscosidade é medida através de um viscosímetro rotacional e o princípio de funcionamento deste equipamento consiste num veio que se

encontra imerso na amostra de óleo através de uma mola calibrada. A gama de medição da viscosidade rotacional é determinado pela velocidade de rotação do eixo, do tamanho e da forma e do recipiente onde o eixo está a rodar. A viscosidade dinâmica, η , poderia ser obtida multiplicando a viscosidade cinemática, ν , pela densidade, ρ , do líquido, mas a temperatura a que a densidade é medida é diferente da temperatura da viscosidade cinemática. (ASTM D 445., 2012)

◇ Perda por evaporação – teste Noack: a perda por evaporação é de particular importância na lubrificação do motor. As temperaturas elevadas podem evaporar o óleo e levá-lo a uma alteração nas propriedades deste. O teste Noack, na empresa Enviroil II, é feito às bases pelo procedimento B, a uma temperatura de 250 °C e com um tempo de operação de 60 min. (ASTM D 5800., 2010)

◇ Teor de PCB's: a análise dos PCB's é feita através da cromatografia gasosa com detector de captura de electrões. A técnica da cromatografia gasosa permite a análise de misturas complexas, com rapidez, elevada resolução e sensibilidade. A resposta do detector surge num cromatograma em forma de picos, cuja intensidade depende da concentração da substância. (Barbosa, S., 2012)

◇ Teor de sedimentos: os materiais insolúveis em tolueno podem vir de contaminação externa, de combustível de carbono e material altamente carbonizados da degradação do combustível, do óleo, de aditivos, ou do desgaste do motor e de materiais de corrosão. Os insolúveis medidos podem ajudar na avaliação das características de desempenho usado ou para determinar a causa de falha do equipamento. A determinação de insolúveis é feita a partir da centrifugação da mistura de óleo usado com tolueno. Este procedimento separa alguns materiais finamente divididos que podem estar suspensos no óleo. (ASTM D 893., 2012)

◇ Análise aos metais, Cl e S (EDXRF): este método proporciona uma medição rápida e precisa de enxofre total, cloro e metais nos óleos usados e no combustível simil, sem qualquer preparação da amostra, com um tempo de análise de 1 a 5min por amostra. (ASTM D 4294., 2010)

◇ Teor de água: o conhecimento do teor de água nos óleos usados e no combustível simil é importante no uso para a própria empresa e na venda para ajudar na previsão da sua qualidade e características de desempenho. No caso dos óleos lubrificantes em funcionamento do motor, a presença de humidade pode provocar corrosão e desgaste

premature, aumento na carga de detritos, resultando na diminuição da lubrificação e entupimento prematuro dos filtros. Estas desvantagens dificultam o efeito desejado dos aditivos. Este método de titulação de Karl Fischer abrange a determinação directa de água na gama de 10 a 25 000mg/kg de água arrastada nos produtos petrolíferos e hidrocarbonetos usando instrumentação automatizada. Este método de ensaio abrange também a análise indirecta de água removida a partir de amostras e arrastado com um gás inerte seco, para a célula de titulação de Karl Fischer. (ASTM D 6304., 2007)

◇ Cor: a determinação da cor nos produtos de petróleo é usada principalmente para fins de controlo de fabrico e é uma importante característica de qualidade, pois esta é facilmente observada pelo utilizador do produto. Quando a gama de cor de um produto particular é conhecido, uma variação fora da gama estabelecida pode indicar a possível contaminação com outro produto. No entanto, a cor não é sempre um indicador fiável para a qualidade do produto e não deve ser utilizada indistintamente nas especificações do mesmo. (ASTM D 1500., 2012)

◇ Ponto de anilina: é a temperatura mais baixa à qual os volumes iguais de anilina e de óleo usado se misturam de forma homogénea. Esta análise é importante na determinação do grau de aromaticidade de misturas de hidrocarbonetos e está relacionada com os tipos de fracções de hidrocarbonetos presentes na amostra de óleo usado. (Albahri, T., et al., 2003) Os hidrocarbonetos aromáticos exibem pontos de anilina mais baixos e as parafinas valores mais elevados. Cicloparafina e olefinas exibem valores que se encontram entre os aromáticos e as parafinas. (ASTM D 611., 2012)

◇ FTIR: a análise de lubrificantes por espectroscopia FTIR produz informação directa sobre as espécies moleculares de interesse, incluindo os aditivos, produtos de degradação de fluidos e contaminantes externos, complementando as análises por outros equipamentos. Esta prática é baseada em tendências e análise da resposta de distribuição a partir de medições de absorção do infravermelho médio. É uma análise simples e rápida, que permite monitorizar o estado dos lubrificantes através da medição das propriedades observáveis no espectro do infravermelho. (ASTM E 2412., 2010)

◇ Análise detalhada de hidrocarbonetos: o conhecimento dos componentes da nafta (C5 – C9) obtida a partir da destilação de petróleo, é útil na avaliação de óleos brutos, em termos da avaliação da qualidade do produto, controlo do processo de retenção e para fins

de regulamentação. A composição detalhada de hidrocarbonetos é também usada como dado na modelação matemática de processos de refinaria. (ASTM D 5134., 2008)

◇ Destilação atmosférica: a destilação característica dos hidrocarbonetos têm um efeito importante sobre a sua segurança e desempenho, especialmente no caso dos combustíveis e solventes. O intervalo de ebulição, dá a informação sobre a composição, as propriedades e o comportamento do combustível durante o armazenamento e uso. A volatilidade é o principal determinante da tendência de uma mistura de hidrocarbonetos para produzir vapores potencialmente explosivos. A presença de componentes de elevado ponto de ebulição podem afectar significativamente o grau de formação de depósitos sólidos de combustão. Os limites de destilação são normalmente incluídos nas especificações dos produtos petrolíferos, em acordos contratuais comerciais e nas refinarias, para o cumprimento das normas reguladoras. Este método cobre a destilação atmosférica de produtos petrolíferos usando uma unidade de destilação descontínua de laboratório, para determinar quantitativamente as características do intervalo de destilação dos produtos. (ASTM D 86., 2012)

◇ Destilação simulada: A distribuição do intervalo de destilação das fracções de petróleo proporciona um conhecimento sobre a composição de matérias-primas e produtos relacionados com os processos de refinação de petróleo. A cromatografia em fase gasosa de simulação pode ser usada para substituir os métodos de destilação convencionais para controlo das operações de refinação. (ASTM D 2887., 2013)

4.4. Sistema de tratamento e eliminação de incondensáveis

Os gases incondensáveis são eliminados numa câmara de combustão, na qual são queimados de forma controlada, e evacuados através de uma chaminé. Encontra-se instalada uma segunda unidade de destruição por queima em regime de stand-by, de modo a garantir as condições de funcionamento contínuo do sistema de eliminação de gases nos períodos de paragem do ciclo de processo para manutenção.

4.5. Produção de energia e instalações auxiliares

A produção de energia eléctrica resulta do funcionamento de 13 grupos de motores tipo diesel, alimentados pelo similar gasóleo produzido na fase do processo. Esta alimentação é efectuada directamente a partir do tanque de similar gasóleo, através de um sistema de fluxo de combustível constituído por duas electrobombas, uma das quais de reserva.

Cada grupo de motores possui uma potência eléctrica de 1250 kVA (1000kW), sendo o consumo total anual de combustível de aproximadamente 14.080 toneladas, para um período anual de funcionamento de 4.720 horas, resultando na produção de 59.000MWh anuais de energia eléctrica.

O diagrama seguinte ilustra as etapas de tratamento efectuadas na empresa bem como os produtos gerados ao longo do processo.

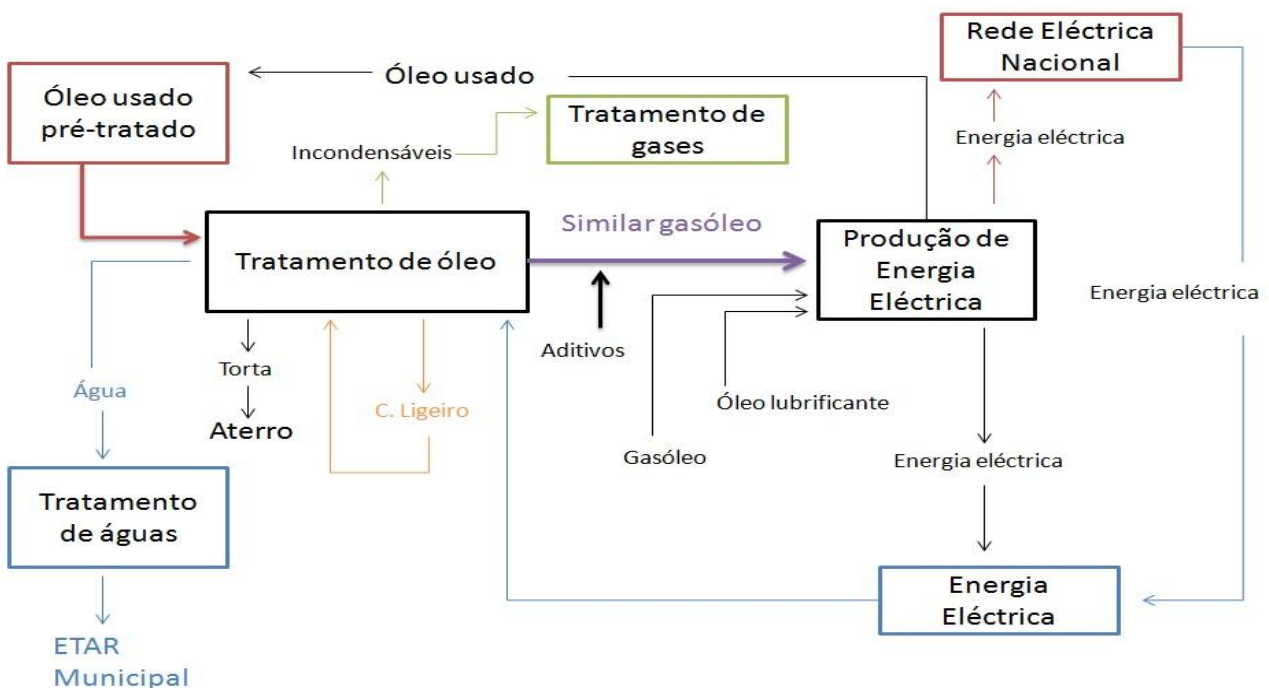


Figura 11: Diagrama do processo de tratamento dos óleos lubrificantes usados na empresa Enviroil II – Reciclagem de óleos usados, Lda

5. Espectrometria Fluorescência de raios x

A descoberta dos raios-X surgiu no ano 1895 pelo físico alemão Roentgen's, sendo demonstrada pelo próprio, que publicou um trabalho em 1898, onde exibia a radiografia da mão da sua esposa, com os ossos perfeitamente visíveis. Desde então, a técnica tem sido utilizada na Medicina, alastrando para outras áreas como arqueologia, artes, geologia, ciência dos materiais bem como análises *in situ*. (Nagata, N., et al., 2001)

5.1. Princípio da técnica

A técnica de XRF baseia-se no facto de utilizar uma fonte de radiação de excitação (geralmente um feixe de raios X) para produzir ionização dos átomos nas camadas mais internas devido à absorção fotoelétrica. (Nagata, N., et al., 2001) No caso específico da radiação de raios X, a gama de comprimentos de onda varia, possivelmente, desde os 10^{-5} Å a cerca de 100 Å. No entanto a espectroscopia de raios-X convencional, encontra-se confinada à região de cerca de $0,1$ Å a 25 Å (fig.12) (Skoog, A., et al., 1992). Para atingir a produção de raios X a partir de um dado elemento, deve ser usada uma radiação de excitação maior que o limiar de absorção para o correspondente grupo de linhas. (Marguí, E., 2013)

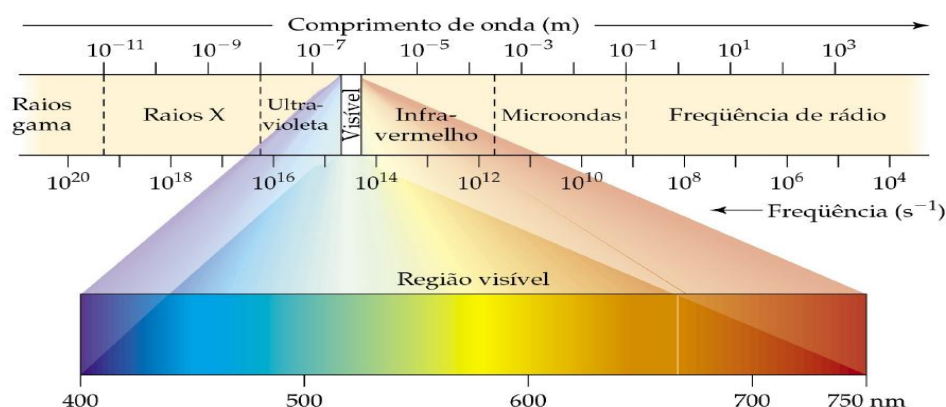


Figura 12: regiões do espectro electromagnético.

Fonte: <http://dc261.4shared.com/doc/UnbZGGfa/preview.html>, consultado a 13-09-13

Para fins analíticos, os raios-X são obtidos de três formas, através de bombardeamento de um alvo de metal com um feixe de electrões de alta energia, por exposição de uma substância a um feixe de raios-X primário, com o fim de gerar um segundo feixe (feixe secundário) de raios-X fluorescentes, e ainda, pelo emprego duma fonte radioactiva, cujo processo de decaimento radioactivo resulta numa emissão de raios-X.

Em termos de fontes de raios-X, como emissores de raios ultravioleta e visível, produzem frequentemente tanto espectros contínuos como descontínuos (linha), ambos os tipos são importantes para a análise. (Skoog, A., et al., 1992).

Na medida em que a emissão característica corresponde a transições controladas por princípios de mecânica quântica, este método constitui uma técnica única na identificação dos átomos presentes na amostra, ou seja, faz a análise qualitativa das amostras. No caso da análise quantitativa, esta envolve a conversão analítica do sinal (corrigido para o *background* e para a sobreposição das linhas) na concentração de elemento pelo método da curva de calibração obtida através de muitas amostras padrão. Idealmente, a intensidade de uma linha analítica é proporcional à concentração do elemento na amostra. Todavia, esta relação não é linear, uma vez que depende dos efeitos físicos e efeitos de matriz. Logo, a contribuição dos efeitos devem ser tidos em conta para obter resultados quantitativos. (Marguí, E., 2013)

Espectros contínuos de fontes de feixes de electrões

Dentro de um tubo de raios-X, os electrões produzidos pelo cátodo aquecido são acelerados em direcção a um ânodo de metal (o alvo). Mediante uma colisão, parte da energia do feixe de electrões é convertido em raios-X. Sob algumas condições, apenas se obtém um espectro contínuo, sob outras, o espectro de linha sobrepõe-se ao espectro contínuo.

O espectro de raios-X contínuo é caracterizado por um limite de comprimento de onda bem definido (λ_0), o qual está dependente da tensão de aceleração V , mas independente do material do alvo.

A radiação contínua a partir de uma fonte de feixe de electrões resulta de colisões entre os electrões do feixe e os átomos do material alvo. Em cada colisão, o electrão é desacelerado e são produzidos fotões de energia raio-X. A energia dos fotões será igual à

diferença entre as energias cinéticas do electrão antes e depois da colisão. Geralmente, os electrões do feixe são desacelerados numa série de colisões e a perda de energia cinética resultante, difere de colisão em colisão. Portanto, as energias dos fotões de raios-X emitidos variam continuamente ao longo de uma gama considerável. A energia máxima de fotões gerados corresponde à desaceleração instantânea do electrão até a energia cinética ser zero a partir de uma única colisão. (Skoog, A., et al., 1992)

Um átomo estável contém um núcleo e os electrões em órbita dele. Quando este é submetido a um processo de irradiação usando uma fonte de raios X, um electrão pode ser ejectado das camadas mais internas (por exemplo camada K, ver figura 13). Para estabilizar esta excitação, electrões das camadas mais externas (por exemplo camada L) caem rapidamente ocupando o espaço vazio.

É necessário fornecer mais energia para remover um electrão da camada K do que para as subcamadas mais longe do núcleo pois estas têm menor energia de ionização. Os electrões em cada camada e subcamada têm energias específicas de ionização e diferem de elemento para elemento. Por exemplo, a energia de ionização para o Si na camada K é 1,84keV e para o Pt é de 78,4keV. A diferença de energia existente entre os dois níveis de energia envolvidos são característicos do elemento. (Oxford., 2013)

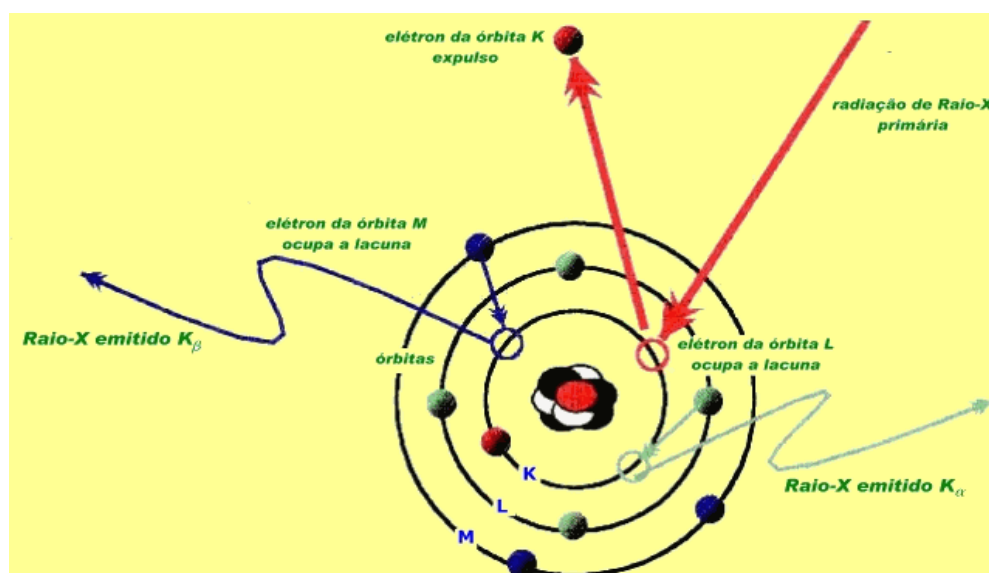


Figura 13: O raio-X incidente expulsa um electrão da órbita "K". de seguida, um electrão da órbita "L" passa a um estado de menor energia para ocupar o lugar na órbita "K", emitindo energia do tipo raio-X K α . Um electrão da órbita "M" ocupa, também, a vaga na órbita "K", emitindo um raio-X K β .

Fonte: <http://dc393.4shared.com/doc/LfiiI50t/preview.html>, consultado a 28-06-13

A produção de raios X característicos é um processo que envolve duas fases: ionização seguido de abrandamento. Em primeiro lugar, um electrão é removido de uma das camadas internas do átomo por um electrão do feixe primário, de modo a que o átomo seja ionizado e fique instável. Seguidamente, o átomo recupera a sua estabilidade quando um electrão de uma camada externa preenche a vaga da camada interior e é emitido um fóton de raio X. A energia dos raios X emitida é igual à diferença entre as energias de ionização dos electrões envolvidos na transição.

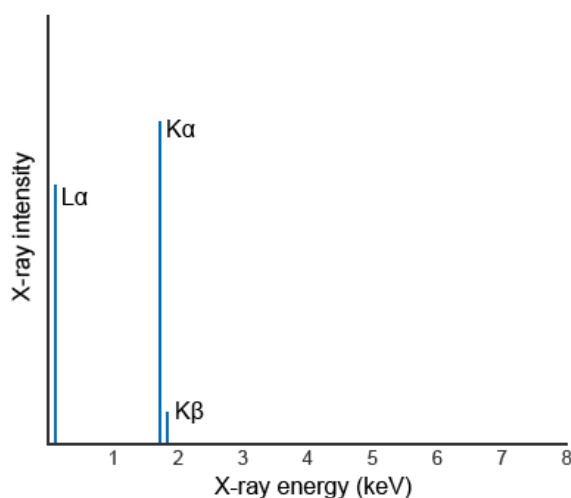


Figura 14: O espectro característico ideal de raios-X para Si. As linhas características de raios-X, $K\alpha$, $K\beta$ e $L\alpha$, têm energias distintas.

Fonte: <http://www.ammrf.org.au/myscope/analysis/eds/xraygeneration/characteristic/#toggleMenu>, consultado a 02-10-13

Como cada elemento tem energias de ionização específicos para cada camada, então a diferença entre as energias é característica do elemento envolvido na produção dos fótons de raios-X. Para Si, a energia de ionização da camada K é 1,84 keV, a energia de ionização da camada L é aproximadamente 0,10 keV e a energia de ionização da camada M é de aproximadamente 0,01 keV.

Em espectrometria, a convenção de nomenclatura mais comumente usada para as linhas de raios-X característicos é a notação Siegbahn. O primeiro componente do nome é o elemento em causa, por exemplo, Si. O segundo componente é a camada de electrões que é ionizado para produzir os raios-X, por exemplo, K, L ou M. O terceiro componente reflecte a intensidade relativa da linha dentro de cada camada, por exemplo, α é a linha mais intensa, seguido por β e γ .

No espectro de Si (fig.14), a linha de menor energia de raios-X é a linha SiL α , a linha de 1,74 keV é a linha SiK α e a linha de 1,83 keV é a linha SiK β .

Para cada elemento, os electrões na camada K têm energias de ionização mais altas, enquanto nas camadas mais externas as energias de ionização são mais baixas.

A tabela 5 apresenta informação de comprimentos de onda para os espectros de emissão de alguns elementos. (Skoog, A., et al., 1992)

Tabela 5: valores de comprimentos de onda (em Angstrom) para as linhas de emissão mais fortes de alguns elementos típico.

Fonte: Skoog, A., et al., 1992

Elementos	Número atómico	Séries K		Séries L	
		α	β	α	β
Na	11	11,909	11,617	-	-
K	19	3,742	3,454	-	-
Cr	24	2,290	2,085	21,714	21,323
Rb	37	0,926	0,829	7,318	7,075
Cs	55	0,401	0,355	2,892	2,683
W	74	0,209	0,184	1,476	1,282
U	92	0,126	0,111	0,911	0,720

Uma segunda característica do espectro de raios-X é que a tensão mínima necessária para a aceleração de excitação das linhas para cada elemento aumenta com o seu número atómico. Assim, o espectro de linha do molibdénio (número atómico = 42) desaparece se a tensão de excitação for inferior a 20 kV. O bombardeamento de tungsténio (número atómico = 74) não produz linhas na região de 0,1 a 1,0 Å, mesmo a 50 kV. Linhas K características aparecem entre 0,18 e 0,21 Å, no entanto, a tensão necessita de ser elevada a 70 kV.

Espectros de linha de Raios-X resultam de transições electrónicas que envolvem orbitais atómicas mais internas. A série K de curto comprimento de onda é produzida quando os electrões de alta energia do cátodo removem electrões, dessas orbitais mais próximas do núcleo, do átomo alvo. A colisão resulta na formação de iões excitados, que

depois emitem radiação-X quanta que origina a transição de electrões de orbitais exteriores para a orbital desocupada.

As diferenças de energia entre os níveis aumentam com o número atómico regularmente devido ao aumento da carga no núcleo e, portanto, a radiação para a série K aparece em comprimentos de onda mais curtos para os elementos mais pesados. O efeito da carga nuclear também se reflecte no aumento na tensão mínima necessária para excitar o espectro destes elementos.

É importante notar que para todos, excepto os elementos mais leves, os comprimentos de onda de linhas de raios X característicos são independentes dos estados físicos e químicos do elemento, dado que as transições responsáveis por estas linhas envolvem electrões que não participam na ligação. Assim, a posição das linhas de K_{α} do molibdénio é a mesma, independentemente se o alvo é de metal puro, de sulfureto, ou o seu óxido.

A radiação X é frequentemente um produto de processos de desintegração radioactiva. Os raios gama, que são indistinguíveis dos raios-X, devem a sua produção a reacções intranucleares. Muitos processos de emissão α e β deixam um núcleo num estado de excitação. O núcleo, então liberta um ou mais raios gama, uma vez que este retorna ao seu estado fundamental. A captura electrónica ou captura K também produz radiação-X. Este processo envolve a captura de electrões K pelo núcleo e a formação de um elemento com um número atómico inferior mais próximo. Como resultado da captura K, ocorrem transições electrónicas ao orbital desocupado e pode observar-se o espectro de linha raios-X do elemento recém-formado. A semi-vida dos processos de captura de K pode variar entre alguns minutos até vários milhares de anos.

Quando um feixe de raios-X atravessa uma fina camada de material, a sua intensidade ou a energia diminui, geralmente, como consequência da absorção e dispersão. O efeito de dispersão para todos os elementos excepto os mais leves é normalmente pequeno e pode ser desprezada em regiões de comprimento de onda onde ocorre a absorção apreciável. O espectro de absorção de um elemento, tal como o seu espectro de emissão, é simples e consiste num número reduzido (ou alguns) de picos de absorção bem definidos. Mais uma vez, os comprimentos de onda dos picos são característicos do elemento e são em grande parte independentes do seu estado químico. (Skoog, A., et al., 1992)

Uma peculiaridade dos espectros de absorção de raios X é o aparecimento de descontinuidades abruptas, nomeadas de arestas de absorção, a comprimentos de onda imediatamente além dos máximos de absorção. (Skoog, A., et al., 1992)

Tendo em conta os princípios fundamentais acima mencionados, os componentes básicos de qualquer espectrómetro de fluorescência de raios X (Marguí, E., 2013) são:

- Uma fonte de excitação para produzir ionização dos átomos presentes na amostra devido à absorção fotoelétrica
- Um sistema de apresentação de amostra
- Um sistema de detecção para recolher a radiação característica da amostra
- A recolha de dados e o sistema de processamento de sinal

5.2. Equipamentos

Os primeiros equipamentos eram considerados primitivos e a sua comercialização começou na década de 50, ainda sem vácuo, onde só os elementos com número atómico superior ao Ti^{22} eram passíveis de serem analisados. Nestes a própria amostra funcionava como alvo do tubo gerador. (Wolska, J., et al., 2004)

Hoje em dia, praticamente todos os equipamentos possibilitam a análise do elemento Na^{11} ao U^{92} , permitindo analisar uma vasta gama de elementos. A forma e o tamanho dos equipamentos mudou, ocupando menos espaço o tempo de análise diminuiu e a performance melhorou.

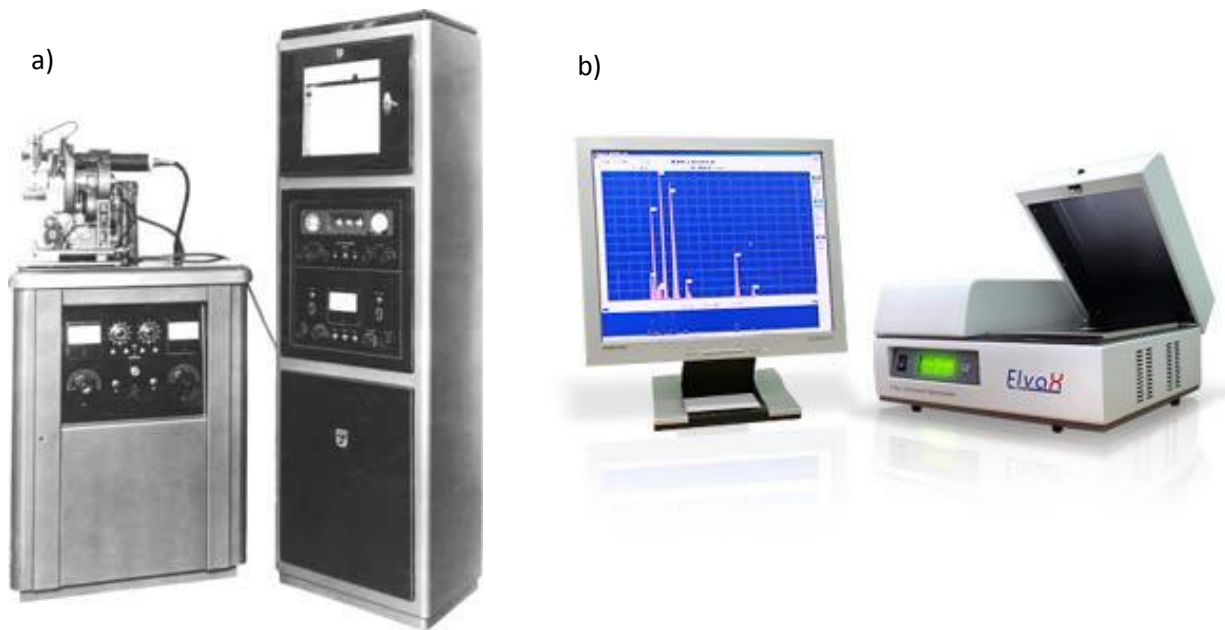


Figura 15: a) Primeiro equipamento de XRF. Na parte superior esquerda do gerador encontra-se o espectrómetro. No armário do lado direito pode ver-se a electrónica de contagem e o registador de papel gráfico. b) equipamento mais recente, onde do lado direito encontra-se o carrossel para colocar as amostras e no lado esquerdo encontra-se um computador onde é visualizada as concentrações das mesmas.

Fonte: <http://www.machinerylubrication.com/Read/602/xrf-oil-analysis> , consultado a 17-07-13
<http://www.azom.com/equipment-details.aspx?EquipID=1138>, consultado a 13-09-13

Actualmente, os instrumentos de XRF podem ser categorizados em duas classes principais: espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) e espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF). (Wolska, J., et al., 2004)

A WDXRF utiliza a difracção por um sistema de dispersão para separar fisicamente os comprimentos de onda emitidos pela amostra. A fonte de raios X irradia a amostra e uma porção fluorescente de radiação passa através de um colimador para a superfície do dispositivo de difracção (análise do cristal) onde comprimentos de onda individuais são difractados para o detector. Para manter o ângulo desejado entre o dispositivo de difracção e o detector é usado um goniómetro (fig.16). (Marguí, E., 2013)

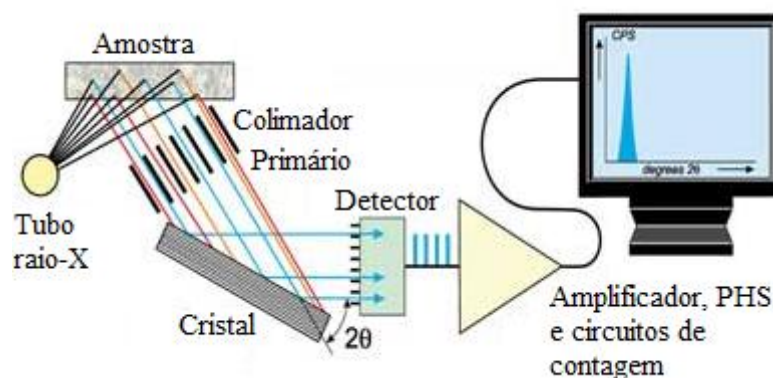


Figura 16: espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF)

Fonte: <http://www.machinerylubrication.com/Read/602/xrf-oil-analysis>, consultado a 17-07-13

A espectrometria WDXRF oferece sensibilidade, reprodutibilidade satisfatória para quantificar os elementos desde o Boro (B^5) ao Urânio (U^{92}). Porém, efeitos espectrais e efeitos físicos da matriz podem ocorrer dependendo do material a ser analisado. Essas interferências reflectem-se nos resultados das análises, mas podem ser minimizados, normalizados ou até mesmo corrigidos. (Silva, C., 2012)

Ao contrário dos espectrómetros WDXRF, os equipamentos EDXRF resumem-se em apenas duas unidades básicas, a fonte de excitação e o sistema de detecção (fig.17). Como a resolução do sistema de dispersão de energia é equiparado directamente à resolução do detector, normalmente é usado um detector semiconductor de alta resolução. Combinando este detector com um analisador multicanal, permite a determinação de todos os raios X emitidos pela amostra ao mesmo tempo, proporcionando uma maior velocidade de aquisição e visualização de dados. (Marguí, E., 2013)

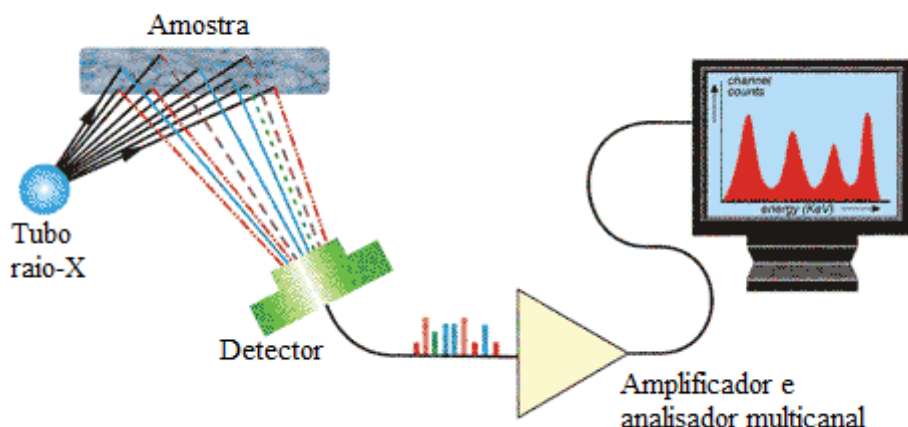


Figura 17: Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF).

Fonte: <http://www.machinerylubrication.com/Read/602/xrf-oil-analysis>, consultado a 17-07-13

No entanto, existe um limite máximo para a taxa de contagem que o detector pode manipular. Por esta razão, são colocados filtros entre a fonte de raios X e a amostra de modo a evitar a saturação do detector. Outra opção é a introdução de um elemento puro ou de um composto alvo entre a primeira fonte e a amostra de modo a seleccionar um intervalo de energia de fotões a incidir sobre a amostra. Isto permite a excitação selectiva de certas porções da faixa de energia. Nos instrumentos comerciais actuais, utilizando a excitação secundária, em vez da convencional excitação directa (sistema polarizado-EDXRF, P-EDXRF) a principal vantagem é relativa à polarização que não permite que a radiação dispersa do tubo alcance o detector e, assim, a sensibilidade é melhorada em comparação com os sistemas tradicionais. A redução do background resulta num espectrómetro capaz de analisar rotineiramente vários elementos, mesmo em amostras difíceis. (fig.18). (Marguí, E., 2013)

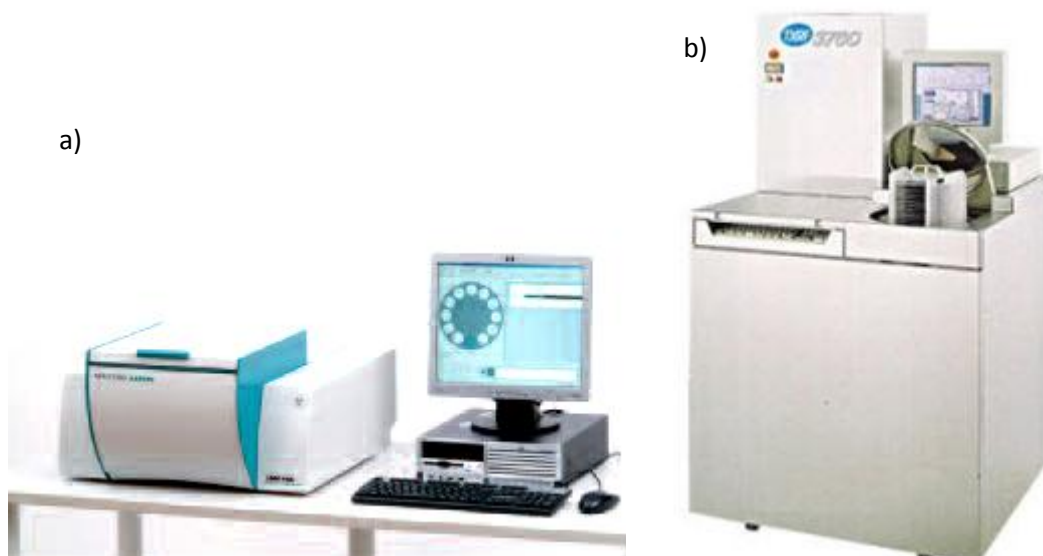


Figura 18: a) sistema polarizado- EDXRF. b) Espectrometria de fluorescência de raios X por reflexão total TXRF – 3760

Fonte: www.spectro.com

<http://www.directindustry.com/prod/rigaku-corporation/total-reflection-x-ray-fluorescence-txrf-spectrometers-31512-886817.html>, consultado a 17-07-13

A selecção do equipamento mais adequado é baseado nos requisitos para um dado propósito. Os espectrómetros de EDXRF são preferíveis se a informação multi-elementar for fundamental. Os espectrómetros WDXRF são escolhidos se o propósito for a determinação rápida e precisa de alguns elementos, mas onde a flexibilidade é de pouca importância.

Outra variante da espectroscopia EDXRF é a espectrometria de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF). Neste caso, o feixe primário atinge a amostra a um ângulo inferior a $0,1^\circ$, sendo o ângulo típico de 40° na EDXRF, o que resulta numa profundidade de penetração baixa (fig.18). A TXRF é uma técnica analítica consagrada para a determinação de vários elementos em vários tipos de amostras, especialmente para amostras líquidas e microamostras.

A tabela abaixo apresenta um resumo das características analíticas e algumas aplicações actuais para diferentes configurações de XRF (tabela 6). (Marguí, E., 2013)

Tabela 6: resumo das técnicas de XRF consoante as características analíticas, tipo de amostra e principais funções desejadas.

Fonte: (Marguí, E., 2013), consultado a 17-07-13

Técnica XRF	Características analíticas	Tipo de amostra	Principais aplicações
WDXRF	Sensibilidade: razoável para elementos leves, bom para elementos meio-pesados Medição: sequencial e simultânea	Sólidos Líquidos após pré-concentração	Controle de qualidade para análise industrial de rotina – produção de cimento, indústria metalurgia, produtos à base de leite, área farmacêutica. Determinação de elementos maiores e menores concentrações em amostras sólidas em geologia e no ambiente.
EDXRF	Sensibilidade: menor para elementos leves, bom para elementos meio-pesados Medição: simultânea	Sólidos Líquidos após pré-concentração	Resolução de problemas gerais (devido à capacidade multi elemental). Análise Ambiental – composição química dos aerossóis atmosféricos, vegetação, amostras líquidas complexas. Análise de solos e sedimentos – unidades portáteis
TXRF	Análise química de micro-amostras Análise superficial	Micro-amostras (sólidas e líquidas) Camadas finas	Ambiente e Geologia – análise de água, aerossóis, solos, sedimentos, cinzas volantes. Medicina – fluidos corporais, tecidos. Arte – pigmentos, pinturas, vernizes. Ciências forenses – impressões digitais, fibras têxteis. Industrial – produtos químicos, óleos, bebidas, semicondutores.
P-XRF	Informações de distribuição espacial do elemento na escala micrómetro Possibilidade de registar mapas elementares 2D ou 3D da superfície da amostra	Sólidos (heterogéneos)	Meio Ambiente e Ciências da Terra – análise de partículas, perfis de solo e sedimento. Materiais património cultural – análise local de estátuas de bronze. Biológica e forense – análise de cabelo, análise de resíduo de pólvora. Materiais industriais – espessura de revestimento, microeletrônica.

5.3. Interferências

Física da matriz

As interferências desta natureza são devido a amostras sólidas pouco homogêneas. No caso da espectrometria de fluorescência de raios X, este facto é agravado pelo tamanho das partículas presentes em amostras e padrões, dificultando a irradiação homogênea e produzindo um sombreamento nas partículas menores quando estas se encontram junto de partículas muito maiores. Este tipo de interferência pode ser minimizado realizando-se processos de trituração, peneiramento e homogeneização da amostra. (Nagata, N., et al., 2001)

Efeito de matriz

A maioria dos materiais estudados, como é o caso dos óleos lubrificantes usados, apresentam composição química complexa. Teoricamente, a intensidade dos raios X característicos emitidos por um elemento é proporcional ao número de átomos ionizados desse elemento químico. Logo, a intensidade dos raios X característicos e a concentração da amostra devem apresentar uma relação linear. A intensidade dos raios X característicos é significativamente influenciada pela matriz da amostra e os efeitos desta podem causar tanto desvios positivos como desvios negativos em relação à resposta ideal. (Bichinho, K., 2008)

É importante perceber que os raios-X produzidos no processo de fluorescência são gerados não só a partir de átomos na superfície de uma amostra, mas também a partir de átomos bem abaixo da superfície. Desta forma, uma parte, tanto do feixe incidente como dos feixes fluorescentes resultantes, atravessa uma espessura significativa da amostra, podendo ocorrer absorção e dispersão. A medida na qual qualquer um dos feixes é atenuado, depende do coeficiente de absorção de massa do meio, que por sua vez é determinado pelos coeficientes de todos os elementos presentes na amostra. Assim, embora a intensidade de rede numa linha que atinge o detector numa medição de fluorescência de raios-X dependa da concentração do elemento que produz a linha, é também afectada pela concentração e coeficientes de absorção de massa dos elementos da matriz. (Skoog, A., et al., 1992)

Os efeitos de absorção através da matriz podem fazer com que os resultados calculados pela equação:

$$P_x = P_s W_x \quad \text{Equação 1}$$

sejam elevados ou baixos. Nesta equação P_x , é a linha de intensidade relativa medida em termos de número de contagens num período fixo, e W_x , é a fração mássica do elemento na amostra. O termo P_s representa a intensidade relativa da linha que seria observada sob condições idênticas de contagem, se W_x fosse unitário. O valor de P_s é determinado com uma amostra pura do elemento, ou uma amostra padrão de composição conhecida. Por exemplo, se a matriz contém uma quantidade significativa de um elemento que absorve ou o feixe incidente ou o feixe emitido mais intensamente do que o elemento a ser determinado, então W_x será baixo, dado que P_s foi avaliado com um padrão no qual a absorção era menor. Por outro lado, se os elementos da matriz da amostra absorverem menos que aqueles que integram os padrões, resultará em valores altos para W_x .

Um segundo efeito da matriz, chamado efeito de melhoramento pode também produzir resultados maiores do que o esperado. Este comportamento é encontrado quando a amostra contém um elemento cujo espectro de emissão característico é excitado pelo feixe incidente e, por sua vez este mesmo espectro provoca uma segunda excitação da linha analítica.

Diversas técnicas têm sido desenvolvidas para compensar os efeitos de absorção e melhoramento em análises de fluorescência de raios X. (Skoog, A., et al., 1992)

5.4. Aplicações e vantagens

A espectrometria de fluorescência de raios X oferece bastantes vantagens em relação a outras técnicas espectroscópicas, como a espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão de plasma indutivamente acoplado (ICP), nomeadamente se as técnicas concorrentes necessitam de operações preliminares de tratamento devido às características físicas da amostra (sólido ou líquido bastante viscoso). A técnica de XRF mostra-se também mais vantajosa no caso de se pretender analisar uma amostra completamente desconhecida, pois permite uma rápida avaliação qualitativa dos constituintes da matriz. (Nagata, N., et al., 2001)

São vários os campos onde a espectrometria de fluorescência de raios X pode actuar, desde as ciências forenses até aos materiais, como podemos observar na figura 19.

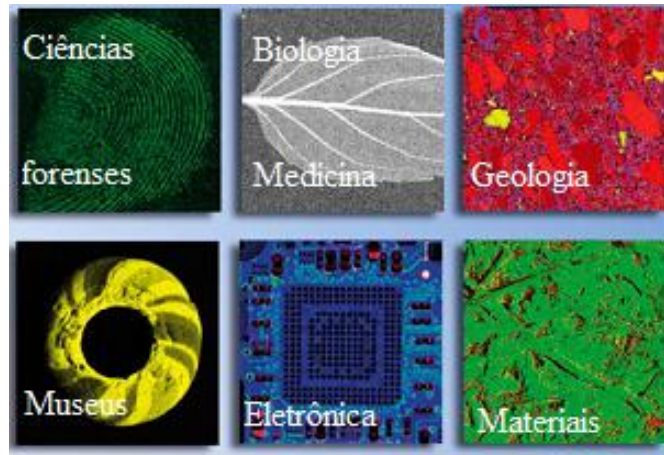


Figura 19: áreas de actuação da XRF

Fonte: X-Ray Fluorescence micro-analysis for environmental science, consultado a 17-07-13

As vantagens da análise por XRF (Oxford, 2013) incluem:

- Análise não destrutiva da amostra
- Análise rápida
- Análise de líquidos, sólidos, pós, etc
- Mínima ou nenhuma preparação da amostra
- Análise qualitativa, semi-quantitativa e quantitativa
- Facilidade de utilização em análise de rotina
- Análise de baixa gama (ppm) a alta gama (%)

5.5. Comparação com outros métodos

O método escolhido deve ser seleccionado consoante os requisitos desejados tais como exactidão, precisão, flexibilidade, custo e velocidade de análise e custo do equipamento. Dois dos métodos que podem ser comparados com o EDXRF são a espectrometria de Absorção Atómica e o Plasma Indutivamente Acoplado.

Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

A Espectrometria de Absorção Atômica, é uma técnica analítica empregada na determinação qualitativa e quantitativa de elementos nas amostras, assim como, soluções aquosas, águas, águas-marinhas, metais e ligas, vidros, fármacos, entre outros. Esta técnica baseia-se na medição da quantidade de energia electromagnética de um determinado comprimento de onda (região do ultravioleta ou região visível), o qual é absorvido à medida que passa através de uma nuvem de átomos de um elemento químico particular (o elemento) proveniente de amostras e padrões. (Filho, H., et al., 2012)

Plasma Indutivamente Acoplado (ICP)

O princípio da técnica do plasma indutivamente acoplado tem como base um gás ionizado que é macroscopicamente neutro, ou seja, com o mesmo número de partículas positivas e partículas negativas. Algumas propriedades dos gases ideais, tais como pressão e volume ainda se aplicam, ao contrário de outras propriedades tais como a viscosidade e a condutividade térmica que diferem significativamente dos gases ideais, devido à presença de partículas carregadas. Quando é usado argon como gás de plasma indutivamente acoplado (ICP) apenas os íons de Ar são individualmente ionizados e observados. (Hill, S., et al., 2007)

Comparação dos métodos

Um estudo sobre a determinação da composição elementar de zeólitos comparou as técnicas de AAS, ICP e XRF. A determinação da composição elementar da massa de zeólitos é importante na síntese, caracterização e aplicações dos zeólitos. A informação da composição elementar é usada para verificar as formulações de síntese, a proporção em massa de sílica/alumina, a concentração de catião, o grau de troca iónica, bem como a detecção de elementos contaminantes (impurezas, venenos). Os elementos de interesse podem ser agrupados em duas categorias distintas, os metais e os não- metais. Na categoria dos não- metais estão incluídos o enxofre, cloro, azoto e carbono.

As técnicas referidas acima (ICP, AAS e XRF) são as mais comumente utilizadas na determinação da composição de metais, uma vez que, estas oferecem a vantagem de possuírem poucas interferências, têm uma melhor exactidão, precisão e rapidez na resposta.

O ICP é provavelmente o método mais utilizado para a determinação da composição elementar de zeólitos. Este oferece a capacidade para a determinação simultânea (ou sequencial), com boa sensibilidade e precisão na maior parte dos metais da matriz de composição de interesse, como por exemplo, silício, alumínio, fósforo, titânio, entre muitos outros. Em geral, a sensibilidade do ICP é melhor do que a AAS na maioria dos metais. No entanto a espectrometria de absorção atómica tem melhor sensibilidade para os elementos do grupo 1A, incluindo o sódio e o potássio e sensibilidade similar a alguns metais de interesse como cálcio, magnésio e ferro. Como as linhas de emissão do cério são acima dos 800nm, a instrumentação convencional do ICP é incapaz de determinar este elemento sendo necessário recorrer à técnica de AAS.

Em comparação, os benefícios do XRF incluem a capacidade para determinar alguns não- metais, com melhor precisão e preparação simples da amostra. As desvantagens envolvem a pouca sensibilidade para os elementos leves e sensibilidade a alterações na composição da matriz. Assim, em muitos casos a XRF não consegue efectuar a caracterização completa. No caso do lítio e em baixas concentrações de sódio, o ICP tem de ser empregue pois o XRF não tem capacidade para detectar estes elementos.

As duas técnicas, ICP e AAS, exigem que a amostra a ser introduzida seja em líquido, sendo necessário a decomposição antes da análise. Existem duas abordagens principais para a dissolução da amostra, a fim de determinar a composição de maiores e menores elementos (incluindo silício). A amostra pode ser solubilizada por uma fusão com tetraborato de lítio, seguida de dissolução do fluido em ácido clorídrico diluído, ou pode ser digerida com ácido numa proveta.

No caso do XRF duas abordagens principais utilizadas para a preparação da amostra, a fim de obter a melhor precisão para a composição dos principais elementos. A amostra é fundida, preparação semelhante à fusão para a AAS e ICP, ou pressionando as amostras pulverizadas em grânulos. A desvantagem desta última abordagem é

susceptibilidade de possuir uma precisão mais pobre do que a fusão e ser mais sensível a alterações na composição da matriz. No entanto, é satisfatória para muitas aplicações e permite a determinação dos elementos não-metálicos, tais como átomos de halogéneo e enxofre, que seriam volatilizados durante a fusão. As amostras podem ser introduzidas no XRF simplesmente como pós moídos e, muitas vezes, a precisão desejada é conseguida. (Zamechek, W., 2001)

6. Parte experimental

6.1. Objectivo do trabalho

O trabalho teve como objectivo a caracterização da composição de cloro, enxofre e silício na matéria-prima recebida e nos produtos obtidos no processo (óleo usado e combustível simil) na empresa Enviroil II – Reciclagem de óleos Usados, Lda. A técnica utilizada foi a fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e inclui o estudo sobre os princípios da técnica, a avaliação da versatilidade e das dificuldades/limitações da técnica, a caracterização dos tipos de amostras/matrizes passíveis de análise, o estudo das interferências e sobreposições de espectros entre diferentes elementos e o efeito matriz.

Assim, foi realizada a calibração do equipamento de EDXRF para os elementos de silício, cloro e enxofre nas matrizes de óleos usados e combustível simil.

6.2. Preparação de padrões e amostras

Os primeiros ensaios realizados, preparados através de diluições de padrões Conostan de Si 1000ppm, Cl 500ppm, S 10.000ppm, padrões de 1-Clorodecano 1%, DBS 21,783% e DBT 98%, tiveram como objectivo a construção da curva de calibração e verificar se a resposta obtida pelos métodos já existentes era a mais correcta.

As diluições para o combustível simil foram preparadas com um óleo branco de 20cSt e, apesar de este não corresponder à viscosidade do combustível, é o que se encontra mais próximo. No caso das diluições de óleos usados, foi usado um óleo branco de 75cSt porém, este óleo branco mostrou-se inadequado. Os óleos usados chegados à empresa contêm vários elementos que são comparados com o método ICP, uma vez que para equipamento XRF só existem padrões de óleos limpos (Conostan) que não correspondem à matriz de óleos lubrificantes usados.

Preparação das diluições de silício com padrão Conostan:

Para o cálculo das diluições de silício usou-se a seguinte equação

$$V_i C_i = V_f C_f \quad \text{Equação 2}$$

com um exemplo para a concentração final de 50ppm.

Tabela 7: exemplo de cálculo para do elemento silício com concentração final de 50ppm.

Volume final (V_f)	Concentração inicial (C_i)	Concentração final (C_f)
20ml	1000ppm	50ppm

Como resultado obtém-se um volume inicial de 1ml.

$$V_i = \frac{20 \times 50}{1000} \leftrightarrow V_i = 1\text{ml}$$

As diluições foram escolhidas através da visualização da gama de concentração para o elemento silício e para cada método (óleos usados ou combustível simil). Para cada diluição foram calculados os volumes iniciais e perpez-se até ao volume final de 20ml com óleo branco, 20cSt no caso das diluições de simil e 75cSt no caso das diluições de óleos.

Tabela 8: valores dos volumes iniciais para as variadas diluições de Silício

Diluição (ppm)	Diluição Si	
	1000 ppm	
	Simil V_i (ml)	Óleo V_i (ml)
20	0,4	0,4
50	1	1
100	2	2
200	4	4

Preparação das diluições de cloro com padrão Conostan:

Para o cálculo das diluições de cloro a equação usada é igual à do silício, com uma concentração inicial diferente e com exemplo de cálculo de 50ppm como concentração final.

Tabela 9: exemplo de cálculo para do elemento Cloro com concentração final de 50ppm.

Volume final (V_f)	Concentração inicial (C_i)	Concentração final (C_f)
20ml	500ppm	50ppm

Usando a equação 2 e com o exemplo de cálculo descrito na tabela 9, obtém-se um volume inicial de 2ml.

A gama de concentração do cloro é de 30 a 60ppm para o método simil e por essa razão só se preparou a diluição de 50ppm, que corresponde a um volume inicial de 2ml, perfazendo até ao volume final com óleo branco de 20cSt. No método óleos os limites de detecção vão desde os 76ppm aos 522ppm, que resulta nas diluições de 50, 100, 200 e 500ppm. Os volumes iniciais foram calculados pela mesma equação e o volume final foi perfeito com óleo branco de 75cSt.

Tabela 10: valores dos volumes iniciais para as variadas diluições de cloro.

Diluição (ppm)	Diluição Cl	
	500 ppm	
	Simil	Óleo
	V_i (ml)	V_i (ml)
50	2	2
100	-	4
200	-	8
500	-	20

Preparação das diluições de 1-Clorodecano com padrão Conostan:

Para o cálculo das diluições de 1-clorodecano usam-se diferentes equações, sendo a concentração inicial de 1% que contém apenas 0,761g de massa de cloro em solução. O exemplo de cálculo é para a concentração final de 50ppm.

Tabela 11: exemplo de cálculo para do elemento 1-Clorodecano com concentração final de 50ppm.

m_f	C_i	C_f	Peso real de 1-Clorodecano (m_1)	Peso real do óleo (m_2)	$W_{s,c}$
0,761g	10.000ppm	50ppm	0,0040g	15,0071g	19,699%

Para o cálculo da massa inicial recorre-se à equação:

$$m_i C_i = m_f C_f \quad \text{Equação 3}$$

e para o exemplo de cálculo descrito anteriormente, a massa inicial a ser pesada é de 0,0038g

$$m_i = \frac{0,761 \times 50}{10000} \leftrightarrow m_i = 0,0038g$$

Para calcular a concentração final real do cloro em cada diluição existem duas formas de calcular. Pela equação da norma ISO 8754:2003:

$$W_s = \frac{m_1 \times W_{s,c}}{m_1 + m_2} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

W_s é o teor exacto de Cloro expresso em % (m/m)

$W_{s,c}$ é o teor de cloro no composto 1-clorodecano, expresso em percentagem;

m_1 é a massa real de cloro expressa em gramas;

m_2 é a massa real de óleo branco expressa em gramas;

em que obtemos a concentração final real de cloro de 52,5ppm para o exemplo de cálculo descrito na tabela 11.

$$W_s = \frac{0,0040 \times 19,699}{0,0040 + 15,0071} \leftrightarrow W_s = 0,00525\% = 52,5ppm$$

Ou então pela equação da solução:

$$Sol. = \frac{m_1 \times W_{s,c}}{100g \text{ sol.}} \times \frac{100\%}{m_2} \quad \text{Equação 5}$$

onde, com o mesmo exemplo de calculo anterior, obtém-se:

$$Sol. = \frac{0,0040 \times 19,699}{100} \times \frac{100}{15,0071} \leftrightarrow Sol. = 0,00525\% = 52,51\text{ppm}$$

Pela equação 3 procede-se ao cálculo da massa que deve ser pesada para obter a diluição pretendida. Como é difícil pesar a quantidade certa na balança tanto de 1-clorodecano como de óleo branco, com a equação 4 ou pela equação 5 e com os pesos reais (m_1 e m_2) procede-se ao cálculo da concentração final real do cloro.

Tabela 12: valores das concentrações iniciais para as variadas diluições de 1 – Clorodecano.

	1- Clorodecano (ppm)	Óleo (g)	Óleo m_2 (g)	1- Clorodecano (g)	1- Clorodecano m_1 (g)	Ws (%)	ppm	Solução	ppm
Simil	50	15	15,0071	0,0038	0,0040	0,00525	52,5	0,00525	52,51
Óleos	50	15	15,0185	0,0038	0,0056	0,00734	73,4	0,00735	73,45
	100	15	15,0007	0,0076	0,0076	0,00998	99,8	0,00998	99,80
	200	15	15,0144	0,0152	0,0156	0,02045	204,5	0,02047	204,67
	500	15	15,0117	0,0381	0,0395	0,05170	517,0	0,05183	518,34

Preparação das diluições de enxofre com padrão Conostan:

Para o cálculo das diluições de enxofre usou-se a equação 2 com um exemplo para a concentração final de 0,40%, ou seja, 4000ppm.

Tabela 13: exemplo de cálculo para do elemento enxofre com concentração final de 4.000ppm.

Volume final (V_f)	Concentração inicial (C_i)	Concentração final (C_f)
20ml	10.000ppm	4.000ppm

Como resultado obtém-se um volume inicial de 8ml no caso específico da concentração final ser 4000ppm.

Dependendo do método, combustível simil ou óleos usados, foram escolhidas as diluições ao elemento enxofre através da observação da gama de concentração. Pela

equação 2, foram calculados os volumes iniciais e, de seguida, fez-se até ao volume final de 20ml com óleo branco de 20cSt, para as diluições de simil, e 75cSt no caso das diluições de óleos.

Tabela 14: valores dos volumes iniciais para as variadas diluições de Enxofre.

		Diluição S	
		10000 ppm	
Diluição (%)	ppm	Simil	Óleo
		V _i (ml)	V _i (ml)
0,35	3500	7	-
0,40	4000	8	8
0,65	6500	13	13

Preparação das diluições de Sulfureto de Dibutilo (DBS) e Dibenzotiofeno (DBT) com padrão Conostan no caso do combustível simil:

Para os calcular a massa a ser pesada na balança, para a diluição e volume final desejado, é necessário recorrer à tabela 15.

Tabela 15: Composição dos padrões primários com base no teor de enxofre.

Teor de enxofre aproximado % (m/m)	Óleo Branco g	DBT g	DBS g
5	40,0	16,1	11,8
4	40,0	11,95	8,95
3	40,0	8,3	6,3
2	45,0	5,85	4,5
1,5	45,0	4,25	3,3
1	45,0	2,75	2,15
0,5	50,0	1,5	1,15
0,3	50,0	0,9	0,7
0,1	50,0	0,3	0,25
0,07	50,0	0,21	0,18
0,05	50,0	0,14	0,11
0,03	50,0	0,09	0,07

Como exemplo de cálculo usou-se a diluição de 0,35% e massa final de óleo branco de 20g, que, no caso do DBS a diluição mais próxima é de 0,3% correspondendo a 0,7g de DBS e 50g de óleo branco (tabela 15). O cálculo seguinte mostra o passo que se deve seguir dependendo da diluição desejada.

$$x = \frac{20g \text{ de } [C_f] \text{ de óleo branco}}{50g \text{ de óleo branco}} \times 0,7g \text{ de DBS} \times \frac{0,35\% \text{ de } [C_i]}{0,3\%}$$

$$x = 0,3266g \text{ de DBS}$$

Para a diluição de 0,35% a massa de DBS a ser pesada é de 0,3266. Como é difícil pesar a quantidade certa na balança tanto de DBS como de óleo branco, com a equação 4 e com os pesos reais (m_1 e m_2) procede-se ao cálculo da concentração final real do enxofre.

Tabela 16: exemplo de cálculo para do elemento DBS com concentração real de 0,3229g e concentração real do óleo de 20,0155g.

Peso real do DBS (m_1)	Peso real do óleo (m_2)	$W_{s,c}$
0,3229g	20,0155g	21,783%

A equação 4 é usada para calcular a concentração final real do enxofre em cada diluição.

Onde:

W_s é o teor exacto de enxofre em % (m/m)

$W_{s,c}$ é o teor de enxofre no composto DBS, expresso em percentagem;

m_1 é a massa real de enxofre expressa em gramas;

m_2 é a massa real de óleo branco expressa em gramas;

Como resultado da massa real de enxofre de 0,3229g e massa real de óleo de 20,0155g obtemos a concentração final real de enxofre de 0,346%.

A tabela seguinte ilustra as massas de DBS, DBT e de óleo branco, que neste caso como é combustível simil, é de 20cSt, que foram pesadas na balança, assim como, as massas reais pesadas e a diluição correspondente.

Tabela 17: valores das concentrações iniciais para as variadas diluições de sulfureto de dibutilo e dibenzotiofeno no caso de combustível simil.

Combustível simil									
S (%)	Óleo (g)	Óleo (m ₂) (g)	DBS (g)	DBS (m ₁) (g)	W _s (%)	Óleo (m ₂) (g)	DBT (g)	DBT (m ₁) (g)	W _s (%)
0,35	20	20,0155	0,3266	0,3229	0,346	20,0116	0,0746	0,0742	0,362
0,40	20	20,0133	0,3733	0,3812	0,407	20,0007	0,0852	0,0842	0,411
0,65	20	20,0208	0,5980	0,5985	0,632	20,0025	0,1385	0,1386	0,674

Preparação das diluições de Sulfureto de Dibutilo (DBS) e Dibenzotiofeno (DBT) com padrão Conostan no caso do óleo usado:

Para calcular a massa de DBT a ser pesada na balança, para a diluição e volume final desejado, também é necessário recorrer à tabela 15. Como exemplo de cálculo temos a diluição de 0,35% e massa final de óleo branco de 20g que, no caso do DBT a diluição mais próxima é de 0,3% correspondendo a 0,9g de DBT e 50g de óleo branco. Seguindo o mesmo raciocínio de cálculo da massa do DBS, pode-se da mesma maneira, calcular as massas de DBT. Assim, como exemplo de cálculo obtém-se:

$$x = \frac{20g \text{ de } [C_f] \text{ óleo branco}}{50g \text{ de óleo branco}} \times 0,9g \text{ de DBT} \times \frac{0,35\% \text{ de } [C_i]}{0,3\%}$$

$$x = 0,42g \text{ de DBT}$$

O cálculo seguinte deve-se ao facto que, na norma ISO 8754:2003 a concentração de DBT é de 17,399% enquanto que o padrão existente no laboratório é de 98%.

$$y = 0,42g \times \frac{17,399\%}{98\%} \leftrightarrow y = 0,0746g \text{ de DBT}$$

Para a diluição de 0,35% a massa de DBT a ser pesada é de 0,0746g. Como é difícil pesar a quantidade certa na balança tanto de DBT como de óleo branco, com a equação 4 e com os pesos reais (m₁ e m₂) procede-se ao cálculo da concentração final real do enxofre.

Tabela 18: exemplo de cálculo para do elemento DBT com concentração real de 0,0745g e concentração real do óleo de 20,0086g.

Peso real do DBT (m ₁)	Peso real do óleo (m ₂)	W _{s,c}
0,0746g	20,0086g	98%

A equação 4 é usada para calcular a concentração final real do enxofre em cada diluição.

Onde:

W_s é o teor exacto de enxofre em % (m/m)

$W_{s,c}$ é o teor de enxofre no composto DBT, expresso em percentagem;

m_1 é a massa real de enxofre expressa em gramas;

m_2 é a massa real de óleo branco expressa em gramas;

Como resultado da massa real de enxofre de 0,0746g e massa real de óleo de 20,0086g obtemos a concentração final real de enxofre de 0,364%

A tabela seguinte ilustra as massas de DBT, DBS e de óleo branco, que por ser óleos usados, é de 75cSt, que foram pesadas na balança, assim como, as massas reais pesadas e a diluição correspondente.

Tabela 19: valores das concentrações iniciais para as variadas diluições de sulfureto de dibutilo e dibenzotiofeno no caso de óleos usados.

Óleos usados									
S (%)	Óleo (g)	Óleo (m_2) (g)	DBS (g)	DBS (m_1) (g)	%	Óleo (m_2) (g)	DBT (g)	DBT (m_1) (g)	%
0,35	20	20,0132	0,3266	0,3237	0,347	20,0086	0,0746	0,0745	0,364
0,40	20	20,0089	0,3733	0,3726	0,398	20,0265	0,0852	0,0879	0,428
0,65	20	20,0070	0,5980	0,6023	0,637	20,0154	0,1385	0,1386	0,674

6.3. Ensaio realizados

As diluições preparadas anteriormente foram analisadas nos métodos já existentes com a finalidade de perceber se os métodos eram os mais eficazes para o combustível simil e para os óleos usados.

A gama de concentração do elemento silício no combustível simil é de 19 a 268ppm e a de óleos usados é de 35,5 a 108ppm. Estas gamas de concentrações permitem decidir as diluições a efectuar para cada método (simil e óleos usados),

Os ensaios realizados serviram para criar mais pontos na curva de calibração e perceber se a resposta do equipamento aos métodos já existentes era a correcta. No caso das diluições preparadas para os óleos não foi obtida boa resposta pois, como se pode ver pela tabela seguinte, os valores deram todos negativos excluindo estas diluições como futura análise.

Em relação aos ensaios efectuados às diluições no método simil, pode-se concluir que as concentrações foram bastante altas em cada diluição. Uma das causas possíveis pode dever-se ao óleo branco (20cSt) uma vez que este não é o mais correcto para este método. Outra causa possível pode ser da calibração, uma vez que esta foi feita com amostras reais que contêm elementos como Al e P que são considerados como potenciais interferentes para a quantificação do silício. Estes elementos não estão presentes nos padrões comerciais da Conostan, sendo a resposta quantitativa muito incorrecta para as diluições testadas do padrão Si Conostan.

Tabela 20: ensaios realizados às diluições de Silício nos métodos existentes de óleo usado e combustível simil.

	Si (ppm)	1º Ensaio (ppm)	2º Ensaio (ppm)	3º Ensaio (ppm)	4º Ensaio (ppm)	Média (ppm)
Simil	20	171,7	179,9	163,9	152,3	167,0
	50	254,8	249,6	241,4	255,4	250,3
	100	360,5	364,4	339,4	347,4	352,9
	200	609,6	578,4	583,2	571,6	585,7
Óleos	20	-35,3	-34,2	-33,7	-35,4	-34,7
	50	-42,0	-42,3	-42,3	-40,9	-41,9
	100	-54,5	-56,9	-56,5	-55,8	-55,9
	200	-83,2	-89,5	-84,9	-87,4	-86,3

Complementando os resultados da tabela 20, pode analisar-se o espectro seguinte referente ao método óleos usados verificando que, apesar das quantidades das diluições Conostan serem baixas, o equipamento consegue detectá-las. Nesta figura observa-se que embora não se tenha resultados quantitativos mas apenas qualitativos, que permitem inferir acerca da ordem de grandeza das concentrações envolvidas e estabelecer a comparação entre amostras reais e padrões preparados permitindo decidir acerca da sua aplicabilidade para inclusão na curva de calibração. A análise da figura 20 permite ainda verificar que existe uma proporcionalidade de intensidade do silício entre as diferentes diluições

preparadas que estão correctas por comparação entre si. Contudo, dado que o interesse é avaliar amostras de óleo usado que contêm outros contaminantes como o P e Al que interferem directamente com o sinal do silício e a concentração de 42,5ppm determinada por ICP para o padrão 4 é superior ao obtido para a diluição de 100ppm do padrão Conostan, o que inviabiliza a utilização destas soluções quer para a inclusão na curva de calibração quer para definição de amostra para controlo de qualidade.

O controlo de qualidade contém uma concentração bastante elevada do elemento fósforo e este pode estar a elevar a concentração do silício além da concentração real. Para os óleos usados como contêm grandes quantidades de fósforo, a elevação por este elemento é comum e este padrão de controlo de qualidade mostra a tendência das amostras reais.

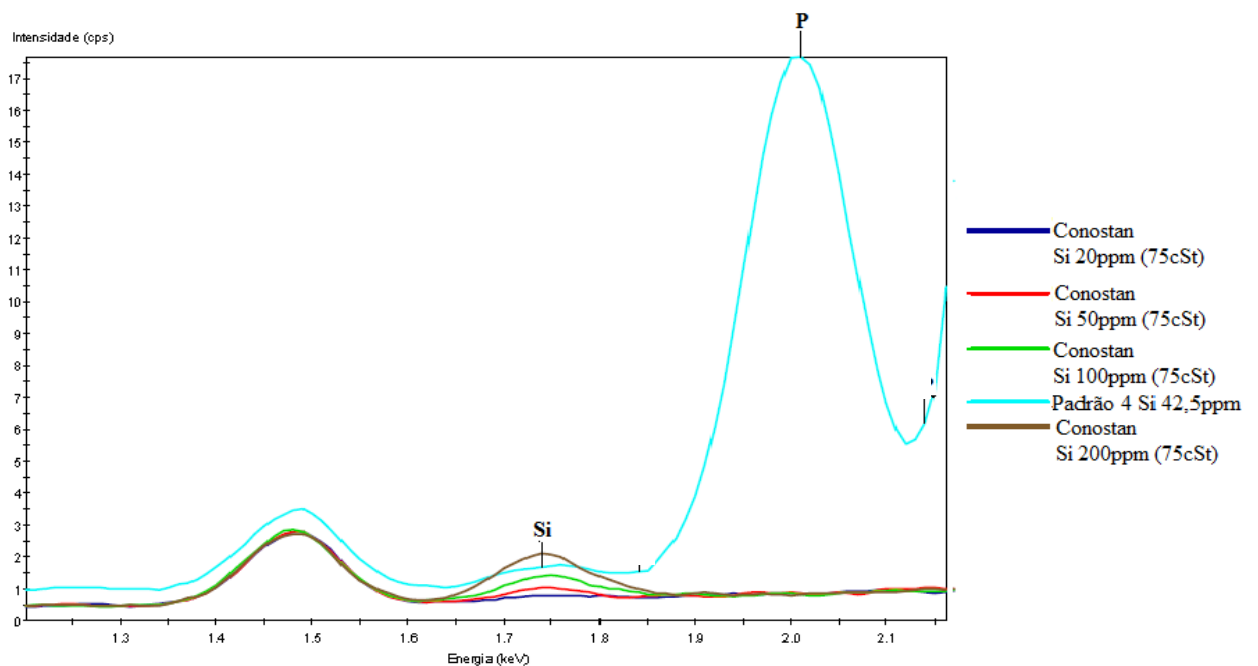


Figura 20: espectro com informação da concentração de Silício nas várias diluições na matriz de óleos usados.

No que diz respeito ao combustível simil e confrontando com os dados da tabela anterior, a figura 21 ilustra-nos a boa relação entre as diluições individuais bem como com o padrão Mix de controlo de qualidade. Este padrão Mix, apesar de conter cloro e enxofre, está entre as quantidades certas de Si 50ppm Conostan e Si 100ppm Conostan.

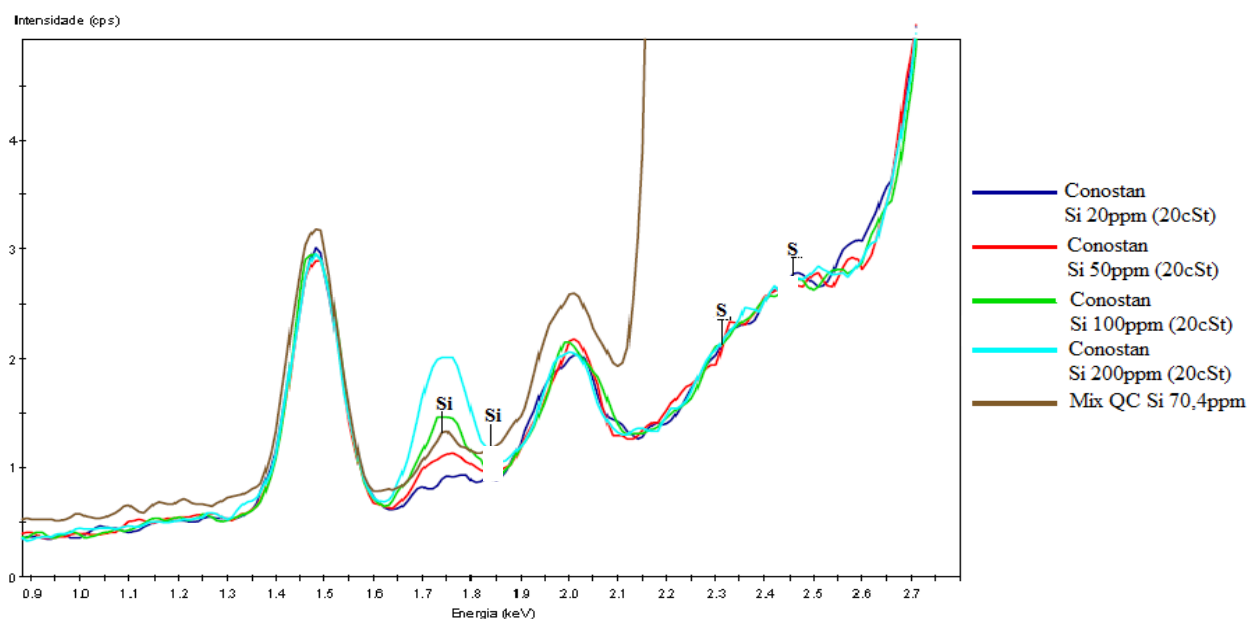


Figura 21: Espectro com informação da concentração elevada de Silício na matriz de combustível simil.

Para o elemento cloro, e no caso dos óleos usados, foram preparadas várias diluições, uma vez que a gama de concentração para este método é de 76 a 522ppm. Para o método simil só se realizou uma diluição de 50ppm, devido ao facto que a gama de concentração é de 30 a 60ppm.

Nas condições de calibração existentes a melhor resposta obtida corresponde à diluição de 50ppm no método simil, onde obteve resultados muito próximos da concentração real nos quatro ensaios efectuados.

Para as diluições realizadas aos óleos usados verificamos que, em todas as diluições as concentrações foram bastante mais elevadas do que o esperado. Esta causa pode dever-se à calibração existente uma vez que esta foi preparada com amostras reais. As amostras reais contêm vários contaminantes, como é o caso do fósforo, que interfere directamente com o sinal do cloro. Este elemento não está presente nos padrões comerciais da Conostan, sendo a resposta quantitativa para o elemento cloro no método óleos usados muito incorrecta para as diluições analisadas do padrão Cl Conostan.

Tabela 21: ensaios realizados às diluições de Cloro nos métodos existentes de óleo usado e combustível simil.

	Cl (diluições ppm)	1° Ensaio (ppm)	2° Ensaio (ppm)	3° Ensaio (ppm)	4° Ensaio (ppm)	Média (ppm)
Simil	50	52,8	54,5	52,9	52,4	53,2
Óleo	50	228,6	225,3	225,1	229,1	227,0
	100	303,7	302,9	304,6	301,0	303,1
	200	470,1	476,5	477,4	481,0	476,3
	500	1264,9	1251,4	1261,0	1268,5	1261,5

As diluições preparadas ao 1-Clorodecano dependeram da gama de concentração do elemento cloro para cada método, resultando numa única diluição para o método simil e várias diluições para o método óleos usados. Os resultados obtidos foram semelhantes aos resultados do cloro, pois só se obteve boa resposta no método simil.

Para o método simil a diluição com concentração de 52,5ppm foi o que apresentou melhores resultados em termos de aproximação da concentração desejada. Contudo, existe uma diferença significativa entre a concentração objectivo e os valores obtidos por XRF.

No caso das diluições preparadas a partir da solução de 1-clorodecano testadas no método óleos usados, os resultados obtidos mostram que a resposta não foi boa, apresentando concentrações muito mais elevadas do que o esperado.

Tabela 22: ensaios realizados às diluições de 1-Clorodecano nos métodos existentes de óleo usado e combustível simil.

	Diluição1- Clorodecan o (ppm)	Concentraçã o real (ppm)	1° Ensaio (ppm)	2° Ensaio (ppm)	3° Ensaio (ppm)	4° Ensaio (ppm)	Média (ppm)
Simil	50	52,50	63,0	60,2	62,3	60,5	62,5
Óleo	50	73,45	215,1	216,4	215,6	219,2	216,6
	100	99,80	296,9	286,3	291,9	293,3	292,1
	200	204,67	574,6	566,3	578,4	579,8	574,8
	500	518,34	1481,9	13920,0	1374,3	1360,1	4534,1

Pela a análise da figura 22, as conclusões que se podem retirar, relativas ao método óleos usados, são que as concentrações estão concordantes com excepção da diluição de 1-Clorodecano 50ppm. O padrão de controlo de qualidade que contém 76ppm deveria estar

mais elevado que a diluição de 50ppm. Esta pequena anormalidade pode dever-se ao facto das diluições Conostan não conterem os contaminantes que as amostras reais e os padrões abrangem. No caso do elemento cloro no método óleos usados, restringiu-se as interferências ao elemento S.

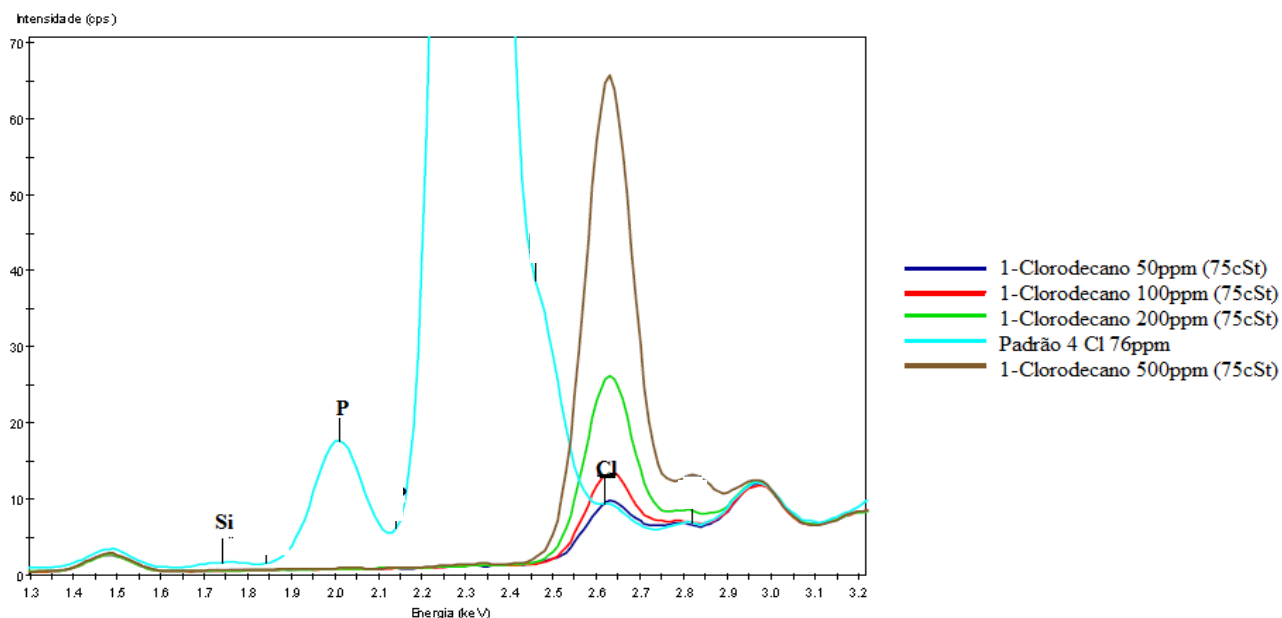


Figura 22: espectro com informação das concentrações de 1-Clorodecano na matriz de óleos usados.

Em relação ao método simil e comparando o controlo de qualidade com as diluições efectuadas ao 1-Clorodecano e ao Cloro (figura 23), podemos verificar que a diluição Conostan de cloro 50ppm pode ser uma ferramenta de controlo adicional ao controlo de qualidade devido à sua boa resposta. A diluição de 1-clorodecano, comparando com as duas curvas, encontra-se acima do esperado (52,5ppm). Logo, o padrão de 1-Clorodecano (52,5ppm) não deve servir nem como controlo de qualidade nem para a inclusão a curva de calibração, pois não obteve a resposta adequada.

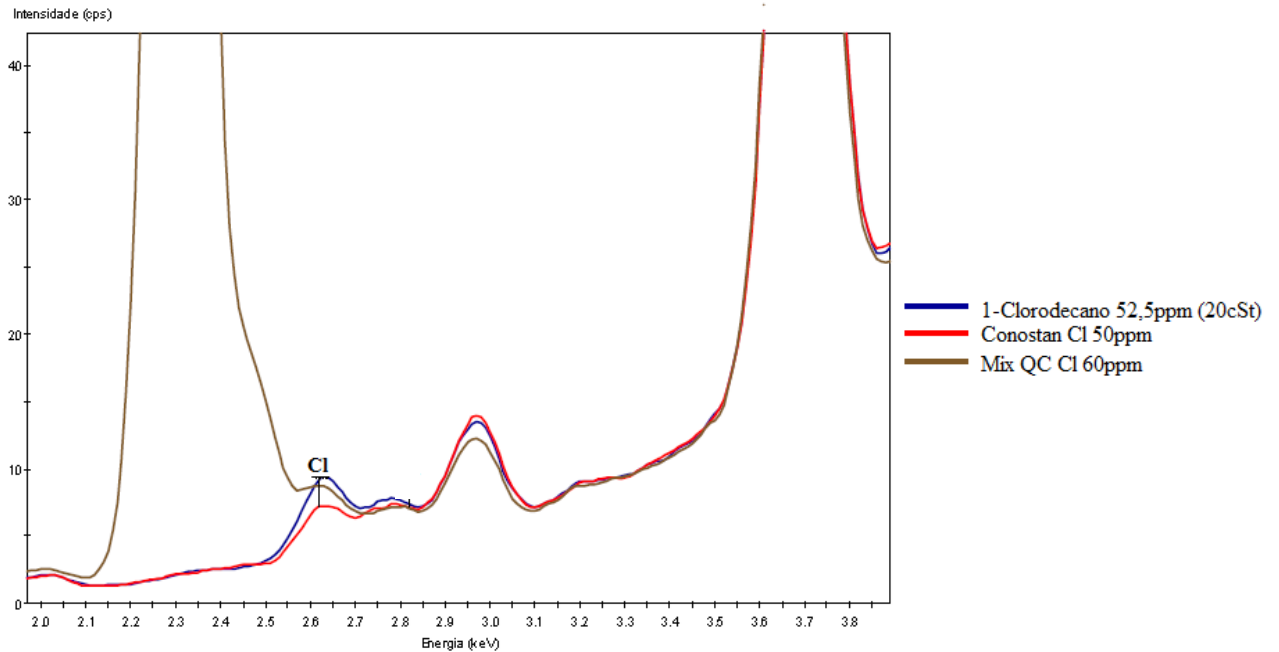


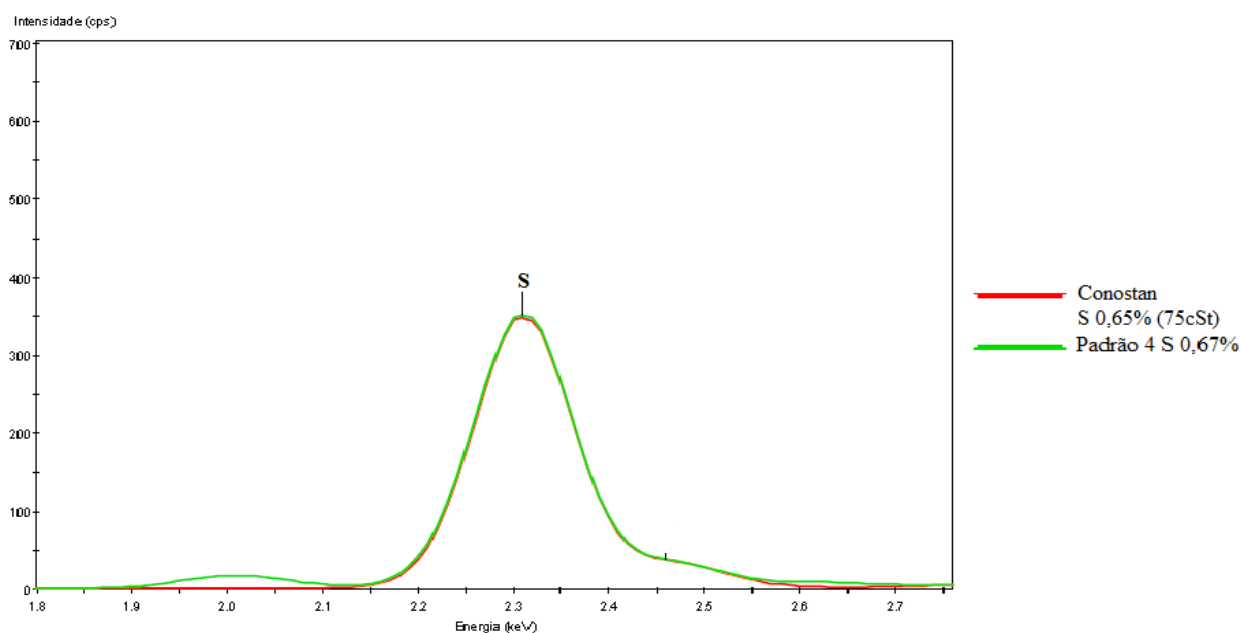
Figura 23: espectro com informação das concentrações de Cloro e do QC Mix na matriz de combustível simil.

Ao contrário do que se tem vindo a presenciar em relação às diluições efectuadas para o elemento silício, em que os ensaios não foram aproveitados devido às concentrações elevadas ou ainda aos valores negativos, no caso do enxofre o melhor resultado é referente à diluição de 0,65% no método óleos usados. As diluições de 0,35% e 0,40% no combustível simil também obtiveram boa resposta para a construção da curva de calibração. A gama de concentração de enxofre no método simil é de 0,29% a 0,48%. Assim, além das diluições preparadas e que estão dentro da gama de concentração, também se preparou uma diluição de 0,65% para estender a curva de calibração e obter uma maior amplitude de resposta. No caso do método de óleos usados a gama de concentração é de 0,60% a 0,70% e, no caso da diluição de 0,40%, teve como propósito a extensão da curva de calibração.

Tabela 23: ensaios realizados às diluições de Enxofre nos métodos existentes de óleo usado e combustível simil.

	S (%)	1º Ensaio (%)	2º Ensaio (%)	3º Ensaio (%)	4º Ensaio (%)	Média (%)
Simil	0,35	0,415	0,405	0,397	0,400	0,404
	0,40	0,528	0,516	0,514	0,516	0,519
	0,65	1,243	1,240	1,250	1,138	1,218
Óleo	0,40	0,149	0,157	0,166	0,157	0,157
	0,65	0,672	0,685	0,681	0,672	0,678

Assimilando a tabela anterior com a informação oferecida pelo espectro, referente ao método óleos usados, podemos verificar que as concentrações do padrão de controlo de qualidade e da diluição Conostan de 0,65% têm um valor muito próximo e que está representado pela curva. Esta diluição como mostrou boa resposta de análise poderá servir como controlo adicional ao controlo de qualidade.

**Figura 24:** espectro com informação da concentração de Enxofre na matriz de óleos usados.

No caso do método simil a observação do espectro da figura 25 leva-nos a concluir que as diluições Conostan apresentam uma boa resposta em relação ao controlo de qualidade Mix, estando todas as curvas coerentes com as diluições preparadas. Estes padrões Conostan podem ser adicionadas à curva de calibração devido à boa resposta.

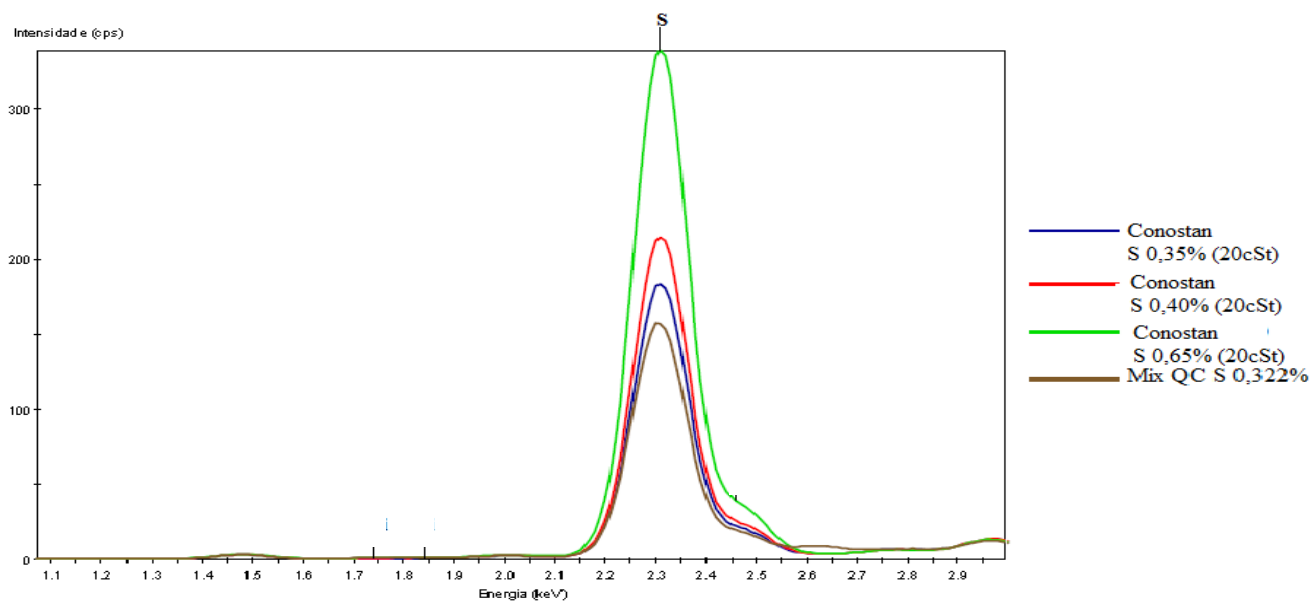


Figura 25: espectro com informação da concentração elevada de Enxofre na matriz de combustível simil.

Nos ensaios realizados às diluições de Sulfureto de Dibutilo os que apresentaram melhores resultados foram a diluição de 0,35% no método de combustível simil e a de 0,65% no método óleos usados. Na diluição de 0,65% (método combustível simil) apresenta valores bastante elevados e nas diluições de 0,35% e 0,40%, no método óleos usados, observam-se valores negativos. A molécula de Sulfureto de Dibutilo em óleo base de 20 e 75cSt não apresenta uma boa resposta de intensidade de sinal para os métodos em análise, devido provavelmente ao facto de a forma em que se encontra o elemento S (quer em óleos quer em simil) ser muito diferente do Sulfureto de Dibutilo.

Tabela 24: ensaios realizados às diluições de Sulfureto de Dibutilo (DBS) nos métodos existentes de óleo usado e combustível simil.

	DBS (%)	1º Ensaio (%)	2º Ensaio (%)	3º Ensaio (%)	4º Ensaio (%)	Média (%)
Simil	0,35	0,392	0,390	0,388	0,391	0,390
	0,40	0,511	0,516	0,521	0,518	0,517
	0,65	0,950	1,023	1,030	1,013	1,004
Óleo	0,35	-0,153	0,021	-0,243	-0,266	-0,160
	0,40	-0,007	0,244	0,097	0,003	0,084
	0,65	0,567	0,621	0,512	0,499	0,550

Na figura 26 podemos verificar que as diluições de 0,35% e 0,40% apesar de apresentarem resultados negativos na tabela, o espectro mostra que o equipamento consegue detecta-las. Analisando esta figura percebe-se que, apesar da resposta ser apenas qualitativa, as curvas estão concordantes com as respectivas concentrações.

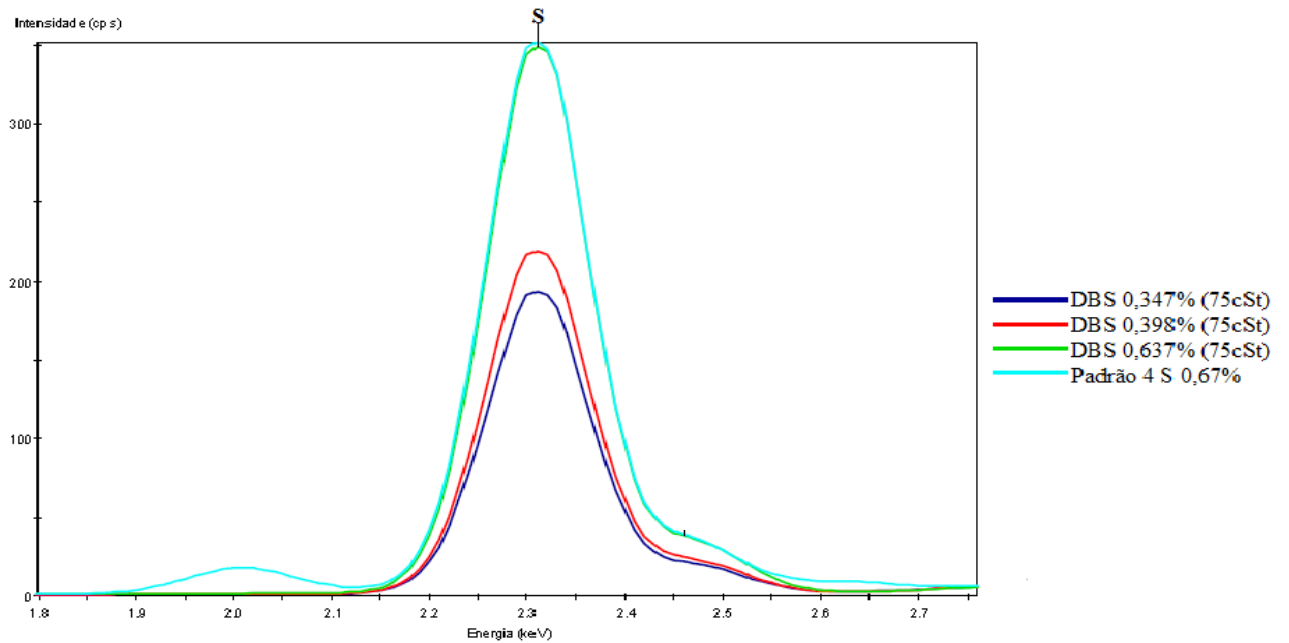


Figura 26: espectro com informação da concentração elevada de Enxofre nas várias diluições na matriz de óleos usados.

No espectro relativo ao DBS no método simil (figura 27) verifica-se que todas as diluições de DBS estão concordantes com as respectivas concentrações e, apesar de não conterem a concentração desejada para cada diluição, a figura ilustra a boa relação entre as curvas comparando com o mix de controlo de qualidade.

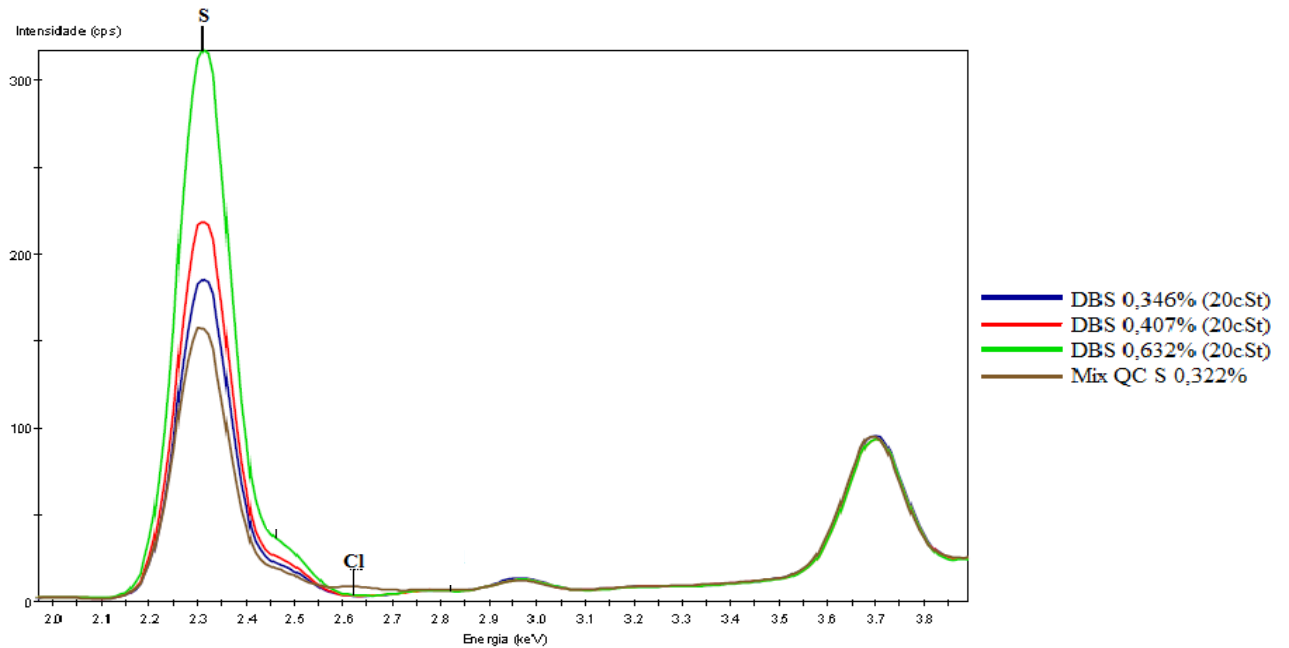


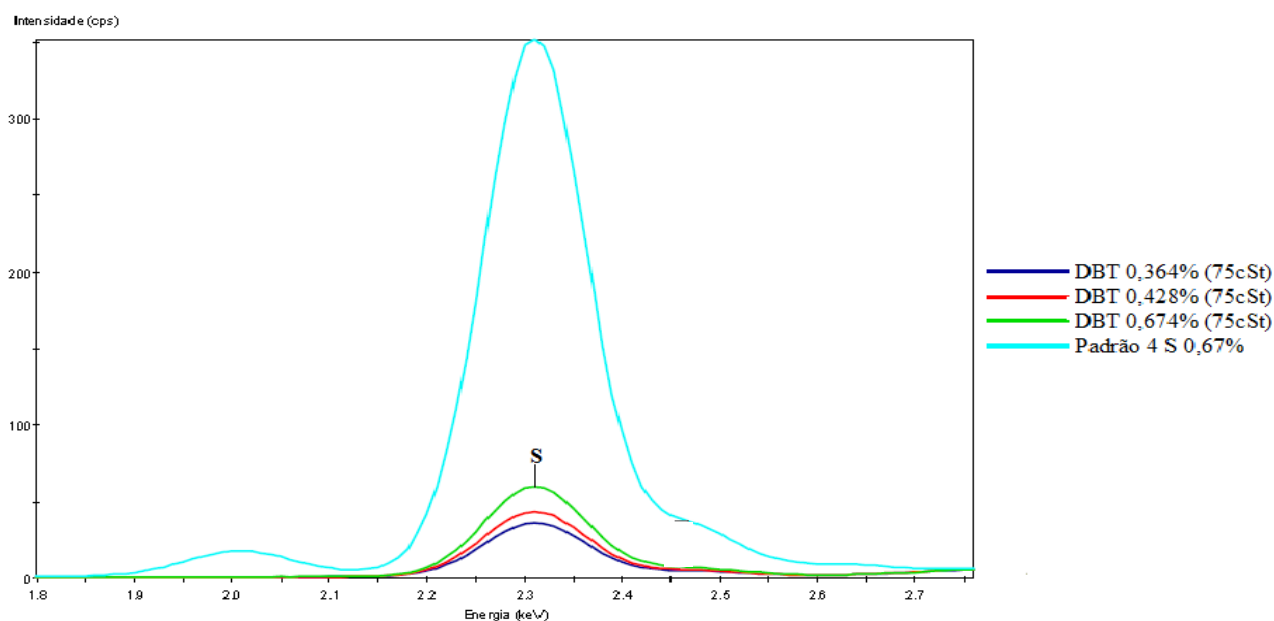
Figura 27: espectro com informação da concentração elevada de enxofre nas várias diluições na matriz de combustível simil.

Em relação ao DBT a resposta às diluições foi negativa, tanto para as diluições preparadas ao simil como para as diluições preparadas ao método óleos usados. No caso dos ensaios ao método óleos usados as concentrações obtidas foram todas negativas. Sendo estes valores impossíveis, a comparação desta tabela 25 e do espectro da figura 28 é essencial. No método simil, apesar de concentrações bastante mais baixas do que o esperado, é também necessário comparar a tabela com a figura 29 referente ao espectro do método simil. Estes resultados pouco satisfatórios podem dever-se à molécula de Dibenzotiofeno em óleo base de 20 e 75cSt não apresentar boa resposta de intensidade de sinal para os métodos simil e óleos usados, devido ao facto da forma em que se encontra o elemento S, nos dois métodos, ser muito diferente do Dibenzotiofeno.

Tabela 25: ensaios realizados às diluições de Dibenzotiofeno (DBT) nos métodos existentes de óleo usado e combustível simil.

	DBT (%)	1º Ensaio (%)	2º Ensaio (%)	3º Ensaio (%)	4º Ensaio (%)	Média (%)
Simil	0,35	0,076	0,051	0,051	0,053	0,058
	0,40	0,063	0,058	0,058	0,063	0,061
	0,65	0,138	0,185	0,166	0,090	0,145
Óleo	0,35	-0,947	-0,842	-0,850	-1,193	-0,958
	0,40	-0,846	-0,713	-0,705	-1,253	-0,879
	0,65	-0,401	-0,400	-0,398	-0,523	-0,431

Neste espectro, relativo ao método óleos usados, (figura 28) visualizamos o enxofre no padrão 4 que apesar de ter uma concentração semelhante à diluição dibenzotiofeno de 0,674%, esta diluição apresenta um pico bastante mais baixo. Assim, comparando a tabela anterior com o espectro, pode-se concluir que, como referido anteriormente a resposta não é a mais adequada devido provavelmente à intensidade de sinal para o método óleos usados pois a forma como se encontra o elemento S é muito diferente do dibenzotiofeno.

**Figura 28:** espectro com informação da concentração de Enxofre nas várias diluições na matriz de óleos usados.

Relacionando a tabela 25, em particular no método simil, com a figura 29 referente ao DBT, verificamos que as diluições contêm uma quantidade ainda mais pequena que o

controlo de qualidade (0,322%). Assim, como a informação relativa ao espectro é meramente qualitativa e apenas permite deduzir acerca da ordem de grandeza das concentrações envolvidas, estabelecendo comparação entre amostras reais e padrões preparados, estas diluições de DBT não devem ser incluídas na curva de calibração devido à sua má resposta.

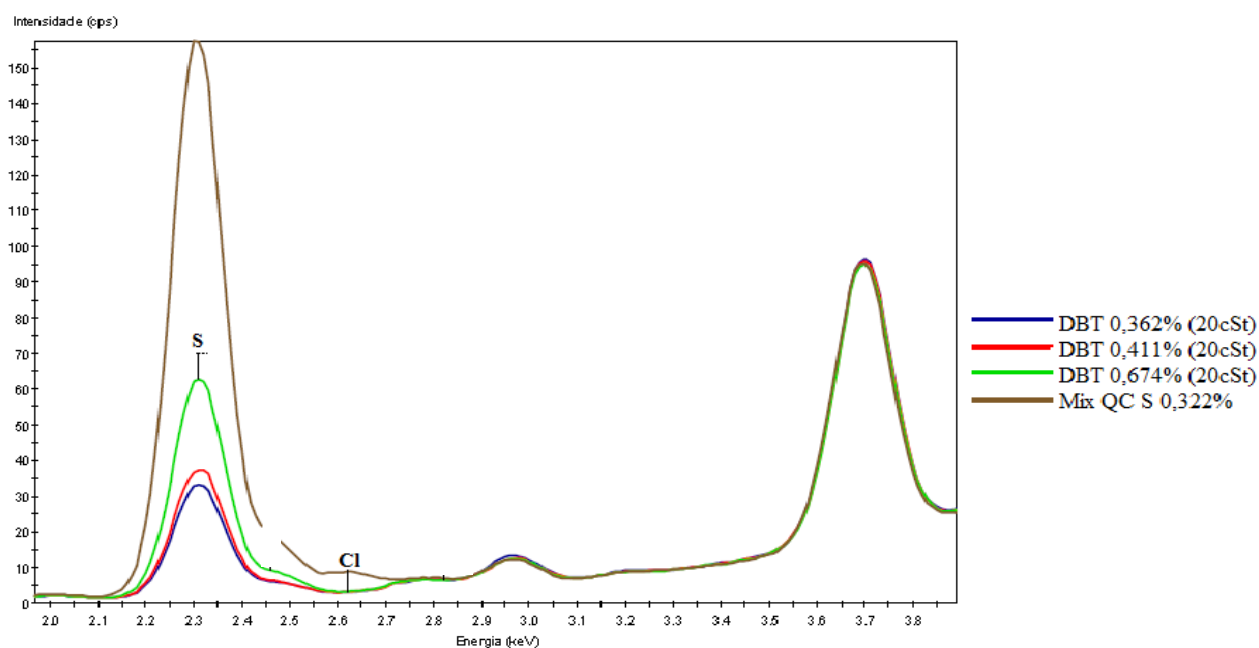


Figura 29: Espectro com informação da concentração elevada de Enxofre nas várias diluições na matriz de combustível simil.

Como os ensaios anteriormente realizados foram testados nos métodos já existentes, foram criados dois novos métodos, um para a matriz de óleos usados e outro para a matriz de combustível simil. Com as diluições Conostan preparadas e com os padrões de concentração conhecida foi feita uma nova calibração. Para a recalibração foram também passadas os SUS (Setting Up Samples), que são padrões contendo vários elementos preparados pela marca Oxford numa matriz estável, que foram associados a cada um dos métodos para os elementos de interesse de forma a que, se e quando necessário ser possível efectuar a restandardização de cada um dos métodos de forma a recolocar na posição original a curva de calibração. Estes são padrões de referência que podem ser usados no caso de se verificarem desvios, por exemplo do controlo de qualidade Mix, sem que ocorra outra explicação válida para o problema.

Com os padrões Conostan previamente preparados e que obtiveram melhor resposta nos métodos já existentes e com as amostras reais com concentração conhecida pelo método ICP foram testados, os padrões Conostan e amostras reais, nos novos métodos (método simil e método óleos usados) onde se podem ver os resultados na tabela 26.

Tabela 26: novos ensaios realizados com as diluições Conostan e com padrões de concentração conhecida.

Amostras	Ensaio realizado									
Cl 500ppm (75cSt)	494,2	494,8	495,4	491,7	492,0	496,2	495,1	497,1	495,0	497,3
S 0,65% (75cSt)	0,652	0,649	0,648	0,648	0,648	0,647	0,649	0,647	0,648	0,645
Padrão 1 – Si 93,4ppm	51,1	46,3	42,1	44,2	49,4	42,0	41,9	44,8	47,2	42,5
Padrão 2 – Si 64,7ppm	64,2	42,6	57,0	-44,1	31,4	42,5	77,6	50,5	44,2	61,2
Padrão 3 – Si 108ppm	99,3	99,2	129,3	94,5	117,1	91,5	148,7	95,7	98,7	98,9
Padrão 4 – Si 42,5ppm	36,1	43,0	52,2	40,9	48,6	36,3	47,5	41,5	40,2	38,6
Padrão 4 – S 0,67%	0,671	0,675	0,672	0,679	0,671	0,674	0,669	0,672	0,671	0,676
Padrão 4 – Cl 76ppm	82,1	85,7	82,5	85,6	81,9	84,2	83,4	83,4	83,1	84,0
1-Clorodecano 52,5ppm (20cSt)	52,9	51,1	51,1	51,3	49,9	51,2	49,4	51,3	50,8	52,2
S 0,35% (20cSt)	0,372	0,369	0,366	0,368	0,368	0,362	0,365	0,365	0,368	0,364
Si 100ppm (20cSt)	99,8	106,9	105,5	91,2	97,9	102,4	118,0	90,8	107,1	99,0

Destas diluições e destes padrões de concentração conhecida escolheram-se os que foram mais coerentes e concordantes para controlo de qualidade. Assim os padrões escolhidos para a matriz de óleos usados foram o padrão 1 (para o elemento silício), Cl 500ppm com óleo de 75cSt (para o elemento cloro) e S 0,65% com óleo de 75cSt (para o elemento enxofre). No caso da matriz de combustível simil foram 1-Clorodecano 52,5ppm com óleo de 20cSt (para o elemento cloro), S 0,35% com óleo de 20cSt (para o elemento enxofre) e Si 100ppm com óleo de 20cSt (para o elemento silício).

Nos requisitos definidos no software do XRF pelo fornecedor para o controlo de qualidade observou-se que só se podia escolher um QC para cada matriz, ou seja, um padrão de controlo de qualidade para a matriz de óleos usados e um controlo de qualidade para a matriz de combustível simil que contivesse todos os elementos de interesse. Assim, visualizando todos os ensaios realizados, definiu-se o padrão 4 para controlo de qualidade de óleos usados, pois obteve melhores resultados nos três elementos cloro, enxofre e silício e no caso do combustível simil, como nenhum padrão de concentração conhecida era adequado aos três elementos, preparou-se uma mistura (mix) com diluições Conostan de

cloro 50ppm, enxofre 0,35% e silício 50ppm. Os resultados referentes aos controlos de qualidade dos dois métodos podem-se visualizar na tabela 27.

Tabela 27: controlos de qualidade para as matrizes de óleos usados e combustível simil

		Ensaios realizados											
Mix padrão simil	Si 51ppm	70,6	60,9	76,9	47,2	61,2	74,4	69,0	66,9	67,1	62,7	84,1	68,1
	S 0,35%	0,346	0,321	0,324	0,330	0,324	0,327	0,323	0,325	0,327	0,323	0,325	0,324
	Cl 51ppm	65,6	60,2	60,2	61,0	62,6	63,2	60,5	60,2	61,4	69,3	60,4	61,2
Óleos padrão 4	Si 42,5ppm	43,0	52,2	40,9	48,6	36,3	47,5	41,5	40,2	38,6	45,0	40,6	49,5
	S 0,67%	0,671	0,675	0,672	0,679	0,671	0,674	0,669	0,672	0,671	0,676	0,674	0,677
	Cl 76ppm	82,1	85,7	82,5	85,6	81,9	84,2	83,4	83,4	83,1	84,0	82,3	85,1

6.4. Equipamentos utilizados

As amostras de simil e de óleos usados foram analisadas no equipamento de Espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF) de marca Oxford e modelo X-Supreme 8000. Dispõe de um carrossel com capacidade para analisar 10 amostras de uma só vez, complementado com um computador integrado com ecrã táctil. A configuração é simples e é disponibilizada passo-a-passo, com métodos já pré-configurados.



Figura 30: equipamento EDXRF de marca Oxford e modelo X-Supreme 8000

7. Resultados e discussão

7.1. Controlo de qualidade

Inicialmente começou por fazer uma série de diluições com padrões Conostan, de modo a perceber qual a resposta obtida pelos métodos existentes, os quais se verificaram resultados negativos e outros elevados, obtendo boa resposta em apenas algumas diluições. Assim, foram criados dois novos métodos, um para a matriz de óleos usados e outro para a matriz de combustível simil, e com as amostras e padrões reais de concentração conhecida determinadas por ICP, assim como, com as diluições preparadas anteriormente foi feita uma nova calibração como mostra a tabela 28, referente à calibração da matriz óleos, e a tabela 29, referente à matriz simil.

Tabela 28: relatório de calibração da matriz óleos Enviroil

Relatório de calibração: Óleos Enviroil						
Analítico	Unidades	Erro padrão	Concentração baixa	Concentração alta	Correcção instrumental	Modelo
Si	ppm	22,00	35,5	108,0	Nenhum	Intensidade: PKa, AIKa
S	Wt%	0,0189	0,610	0,690	Nenhum	Intensidade: PKa
Cl	ppm	27,63	76,0	522,0	Nenhum	Intensidade: SKa

Tabela 29: relatório de calibração da matriz simil Enviroil

Relatório de calibração: Simil Enviroil						
Analítico	Unidades	Erro padrão	Concentração baixa	Concentração alta	Correcção instrumental	Modelo
Si	ppm	32,06	19,2	268,0	Nenhum	Intensidade: AIKa
S	Wt%	0,0303	0,290	0,650	Nenhum	Intensidade: PKa
Cl	ppm	3,28	38,0	66,0	Nenhum	Intensidade: SKa

As diluições e os padrões de concentração conhecida foram analisadas nos novos métodos e, observando os ensaios, escolheram-se os mais coerentes para controlo de qualidade como mostra a tabela abaixo.

Tabela 30: primeiros padrões de controlo de qualidade para as duas matrizes, simil e óleos usados.

Amostras		Ensaio realizado									
Óleos usados	Cl 500ppm (75cSt)	494,2	494,8	495,4	491,7	492	496,2	495,1	497,1	495	497,3
	S 0,65% (75cSt)	0,652	0,649	0,648	0,648	0,648	0,647	0,649	0,647	0,648	0,645
Simil	Padrão 1 – Si 93,4ppm	51,1	46,3	42,1	44,2	49,4	42	41,9	44,8	47,2	42,5
	1- Clorodecano 52,5ppm (20cSt)	52,9	51,1	51,1	51,3	49,9	51,2	49,4	51,3	50,8	52,2
	S 0,35% (20cSt)	0,372	0,369	0,366	0,368	0,368	0,362	0,365	0,365	0,368	0,364
	Si 100ppm (20cSt)	99,8	106,9	105,5	91,2	97,9	102,4	118	90,8	107,1	99

Como foi referido anteriormente, só foi possível escolher um controlo de qualidade para cada matriz. Assim, para controlo de qualidade da matriz de combustível simil, preparou-se uma mistura de diluições com 51,0ppm de silício, 0,35% de enxofre e 51ppm de cloro. A solução foi analisada em dias e horários diferentes de forma a minimizar erros provocados por diferentes condições ambientais de funcionamento do equipamento. Efectuou-se posteriormente a determinação dos valores médios das diferentes leituras conforme tabela 31.

Tabela 31: controlo de qualidade para a matriz de combustível simil.

Mix padrão simil	Diluição	Ensaio realizado												Média
Si	51ppm	70,6	60,9	76,9	47,2	61,2	74,4	69,0	66,9	67,1	62,7	84,1	68,1	67,4
S	0,35%	0,346	0,321	0,324	0,330	0,324	0,327	0,323	0,325	0,327	0,323	0,325	0,324	0,327
Cl	51ppm	65,6	60,2	60,2	61,0	62,6	63,2	60,5	60,2	61,4	69,3	60,4	61,2	62,2

No caso da matriz de óleos usados definiu-se o padrão 4 para controlo de qualidade, uma vez que, obteve melhores resultados para os três elementos. Este padrão também foi testado em dias e horários diferentes de modo a minimizar erros provocados por diferentes condições ambientais de funcionamento do equipamento. Seguidamente efectuou-se a determinação dos valores médios das diferentes leituras conforme mostra a tabela 32.

Tabela 32: controlo de qualidade para a matriz de óleos usados.

Óleos padrão 4	[C] real	Ensaio realizado												Média
Si	42,5ppm	43,0	52,2	40,9	48,6	36,3	47,5	41,5	40,2	38,6	45,0	40,6	49,5	43,7
S	0,67%	0,671	0,675	0,672	0,679	0,671	0,674	0,669	0,672	0,671	0,676	0,674	0,677	0,673
Cl	76ppm	82,1	85,7	82,5	85,6	81,9	84,2	83,4	83,4	83,1	84,0	82,3	85,1	83,6

Por fim, depois de escolhidos os controlos de qualidade, definiu-se qual o valor alvo para cada um dos elementos do QC e os desvios aceitáveis (limites de advertência e tolerância de acção) para poder testar os controlos no equipamento de fluorescência de raios X por dispersão de energia. Logo, para a matriz de combustível simil obteve-se os seguintes valores:

Tabela 33: limites implementados no controlo de qualidade no caso da matriz de combustível simil.

Elemento	Desvio Padrão	Concentração objectivo	Lim. Advertência (+/-) 3xDP	Tolerância acção (+/-) 2xL.adv
Cl (ppm)	2,758	62	8	16
S (%)	0,006	0,326	0,02	0,04
Si (ppm)	8,936	67	25	33

Para o cálculo dos limites de advertência usou-se a equação seguinte:

$$Lim. Adv. = \pm 3 \times DP$$

Equação 6

onde:

DP é o desvio padrão

No caso da tolerância de acção a equação é:

$$T. acção = \pm 2 \times Lim. Adv.$$

Equação 7

Para a matriz de óleos usados os valores dos limites a implementar para o controlo de qualidade são:

Tabela 34: limites implementados no controlo de qualidade no caso da matriz de óleos usados.

Elemento	Desvio Padrão	Concentração objectivo	Lim. Advertência (+/-) 3xDP	Tolerância ação (+/-) 2xLAdv
Cl (ppm)	1,333	93	10	20
S (%)	0,003	0,673	0,01	0,02
Si (ppm)	4,879	43	12	24

No caso do elemento Cloro, verificámos que o desvio padrão obtido para os diferentes testes realizados era muito baixo, o que significa uma excelente resposta. Contudo, ao manter um valor tão baixo para o limite de advertência poderia significar erros frequentes do QC, pelo que por precaução estendeu-se o limite para +/-10 ao invés dos 3ppm obtidos por cálculo. Já para o elemento Silício conferimos que o desvio padrão obtido para os diferentes testes realizados era muito alto, pelo que optou-se por encurtar o limite para os +/-12ppm em vez dos +/-14 obtidos por cálculo.

Depois dos limites implementados, os controlos de qualidade são testados todos os dias antes de qualquer outra amostra, como podemos observar nos gráficos seguintes.

No gráfico 1 que ilustra o controlo de qualidade do elemento cloro na matriz simil podemos observar que o padrão definido para QC se encontra dentro dos limites de advertência estabelecidos previamente e não apresenta variações além destes limites, o que significa que o comportamento do padrão é muito estável. Este comportamento mostra que a solução preparada para controlo de qualidade para este elemento foi efectuada com sucesso e foi obtida boa resposta do equipamento.

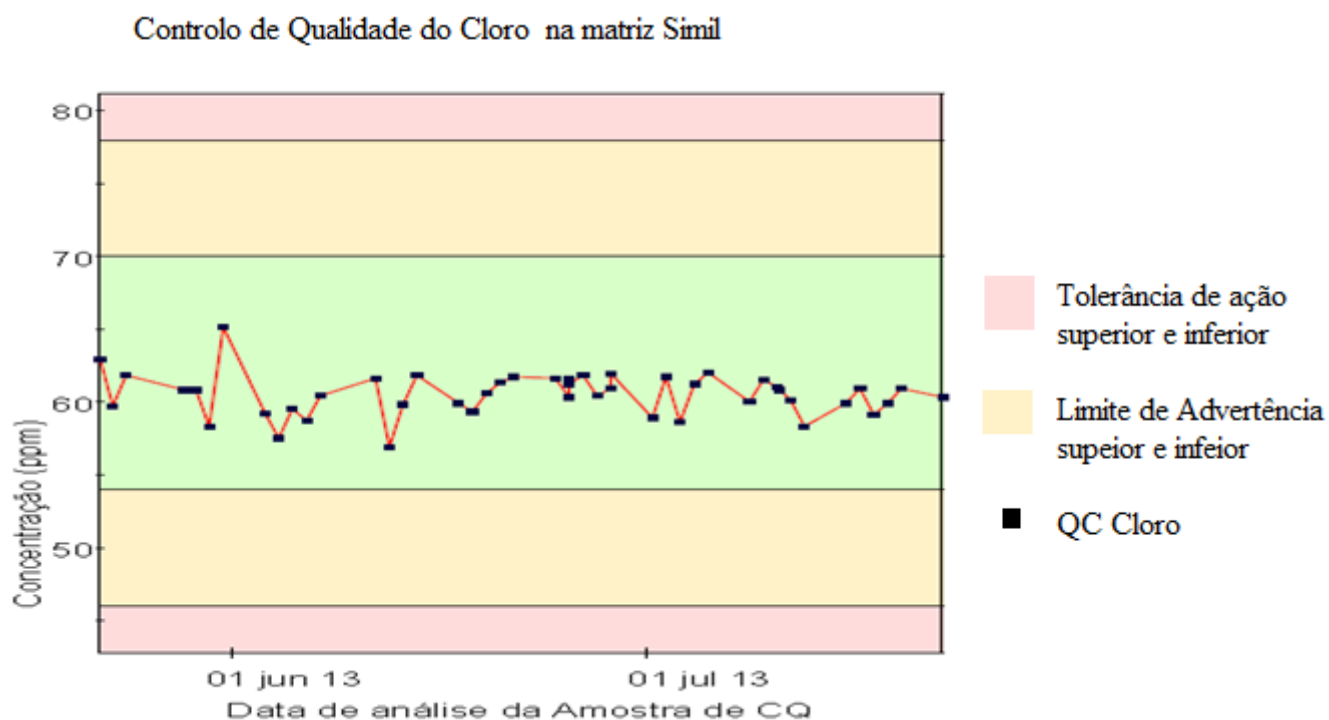


Gráfico 1: Controlo de qualidade para o elemento Cloro na matriz de combustível simil.

No controlo de qualidade do enxofre, na matriz simil, podemos observar que houve dois dias seguidos em que a amostra passou o limite de advertência inferior. Esta causa pode ser devido à temperatura, uma vez que na semana de maior calor o laboratório ficou sem ar condicionado, que conforme comentado anteriormente, a constância das condições ambientais de pressão, temperatura e humidade são fundamentais para a obtenção de resultados reprodutíveis em XRF. Outra causa possível pode ter sido uma imperfeição na preparação da amostra mas, verificou-se a normalidade e a constância nos restantes dias com existência de desvios de pequena amplitude o que mais uma vez reforça a boa resposta do equipamento para o padrão preparado e a reprodutibilidade dos resultados obtidos.

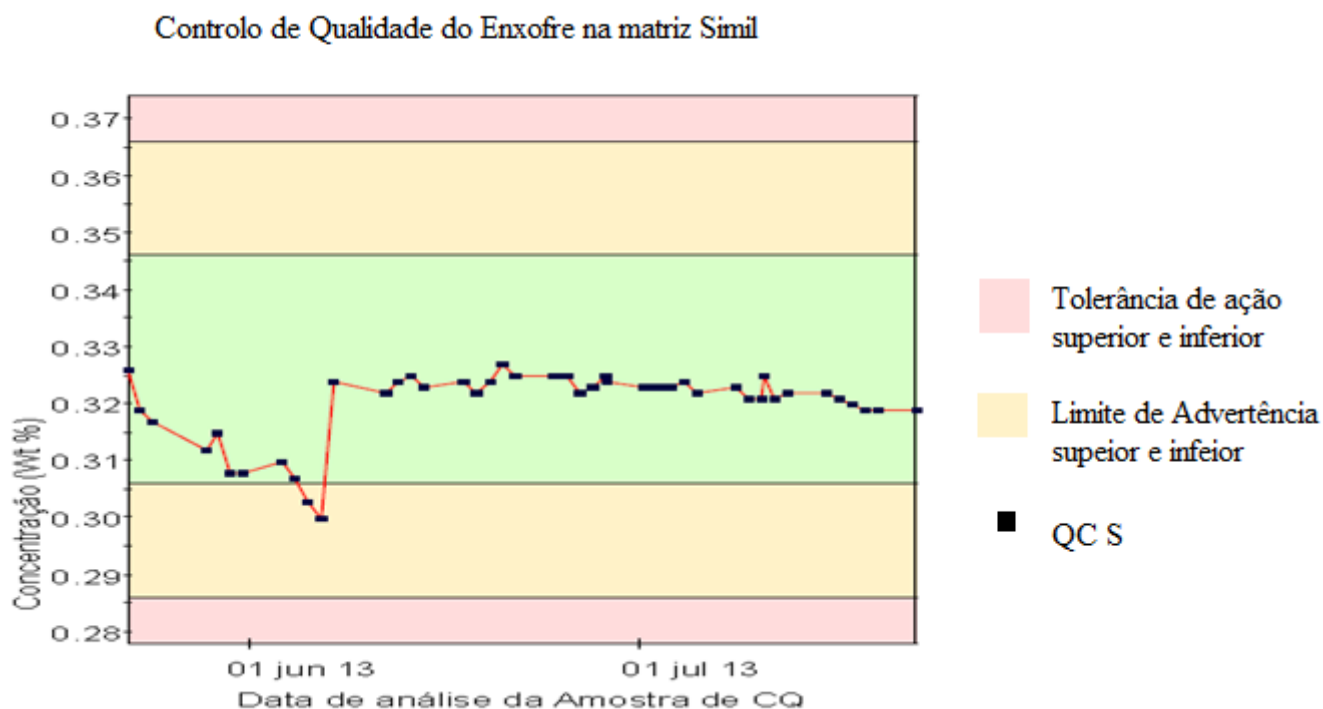


Gráfico 2: Controlo de qualidade para o elemento Enxofre na matriz de combustível simil.

No caso do silício é um elemento, em termos de linha de emissão, difícil de analisar devido à sua proximidade com o alumínio e o fósforo e também por ser um elemento leve. Pelo gráfico 3 observamos que o silício tem uma amplitude de resultados obtidos diariamente superior aos elementos Cl e S. Observou-se a ocorrência de uma situação em que o valor obtido superou a tolerância de acção definida para este elemento, num período diferente do observado para o S, o que não nos permitirá avançar neste caso com uma explicação para o sucedido baseada em factores ambientais. Contudo, uma causa possível para este acontecimento pode ser a presença de um pêlo ou cabelo no filme. O teor de silício presente num cabelo humano é suficiente para alterar o valor da concentração do padrão de forma que este ultrapasse os limites definidos. Esta explicação é confirmada pelo facto de ser testado no mesmo dia o mesmo QC, tendo-se obtido uma resposta concordante com os valores anteriores e perfeitamente integrado nos limites de advertência definidos para o elemento em causa.

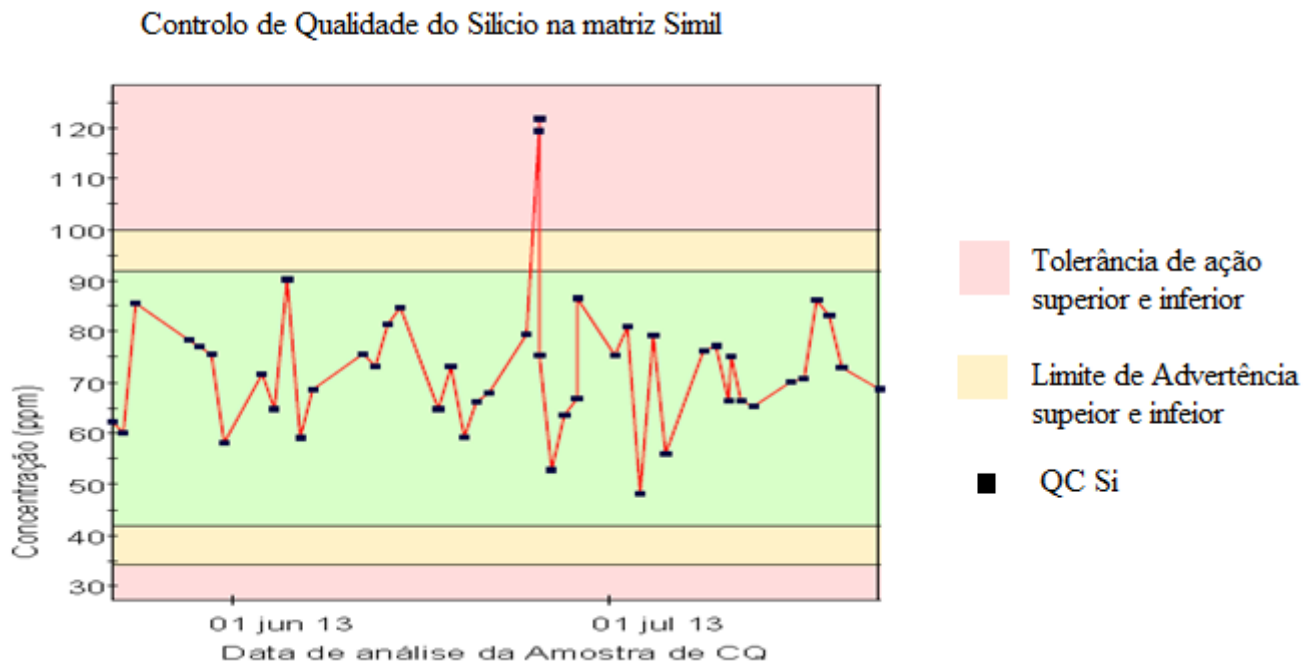


Gráfico 3: Controlo de qualidade para o elemento Silício na matriz de combustível simil.

Para o controlo de qualidade na matriz de óleos usados, mais concretamente no elemento cloro, pode-se observar no gráfico 4 que este é estável e está dentro dos limites de advertência. Este gráfico ilustra a boa escolha no controlo de qualidade e a boa resposta do equipamento.

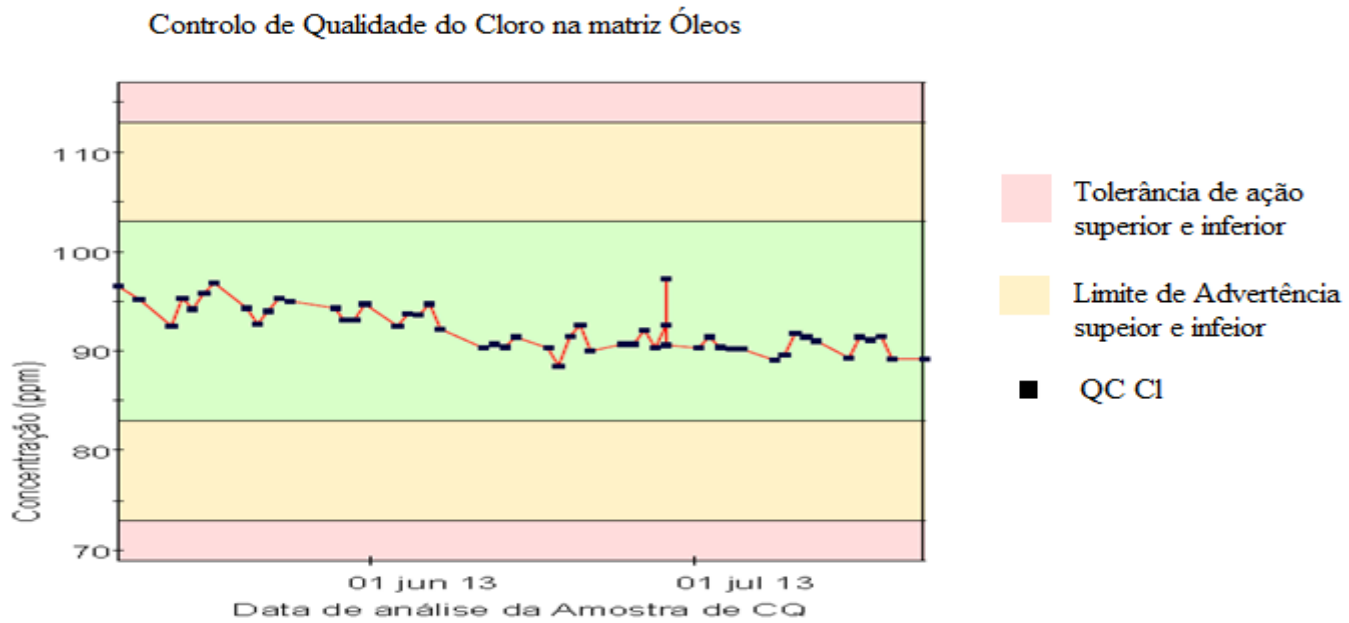


Gráfico 4: Controlo de qualidade para o elemento Cloro na matriz de óleos usados.

Tal como o cloro, o elemento enxofre é estável em toda a matriz e está dentro dos limites implementados. Este controlo de qualidade também mostra a boa resposta do equipamento, assim como a excelente escolha do padrão de controlo de qualidade.

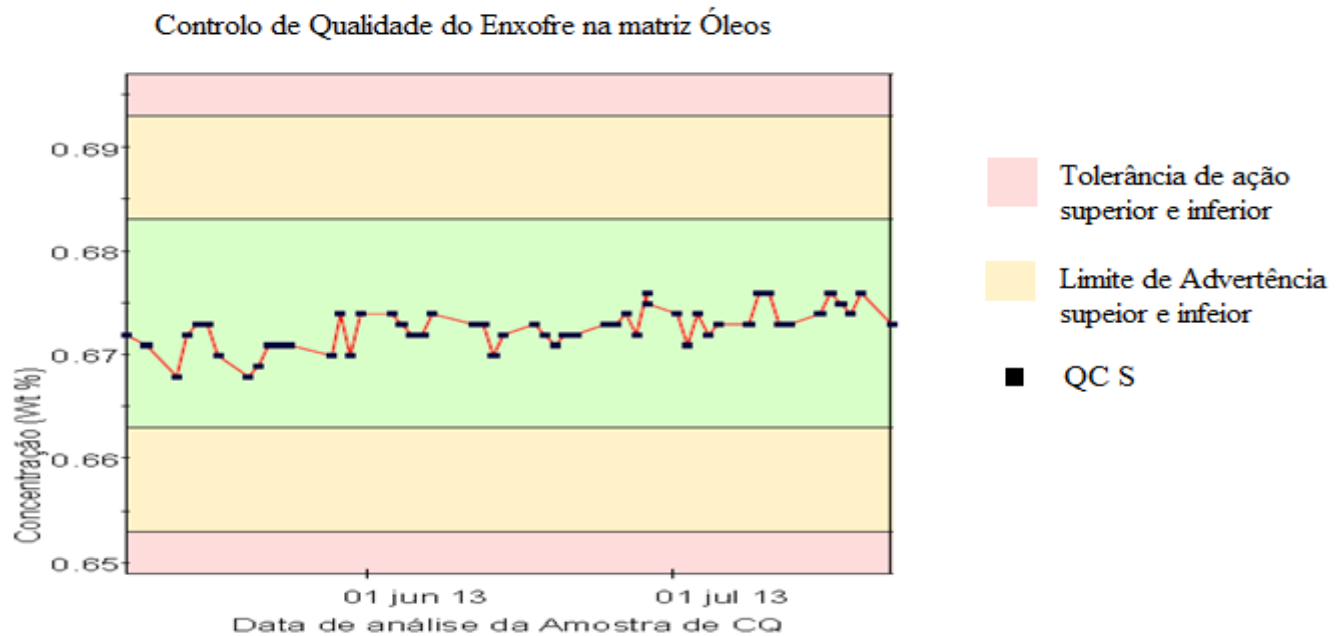


Gráfico 5: Controlo de qualidade para o elemento Enxofre na matriz de óleos usados.

No controlo de qualidade de silício em matriz de óleos usados pode-se visualizar pelo gráfico 6 que, apesar do padrão estar perto do limite de advertência superior e até de ter passado este limite, este padrão é estável ao longo da matriz. Esta situação pode ter sido provocada por influência externa, como a má preparação da cápsula com o padrão ou a presença de um pêlo. Este padrão foi testado no próprio dia em que o controlo de qualidade ultrapassou o limite de advertência, onde se verificou a normalidade, ou seja, voltou a estar dentro dos limites implementados.

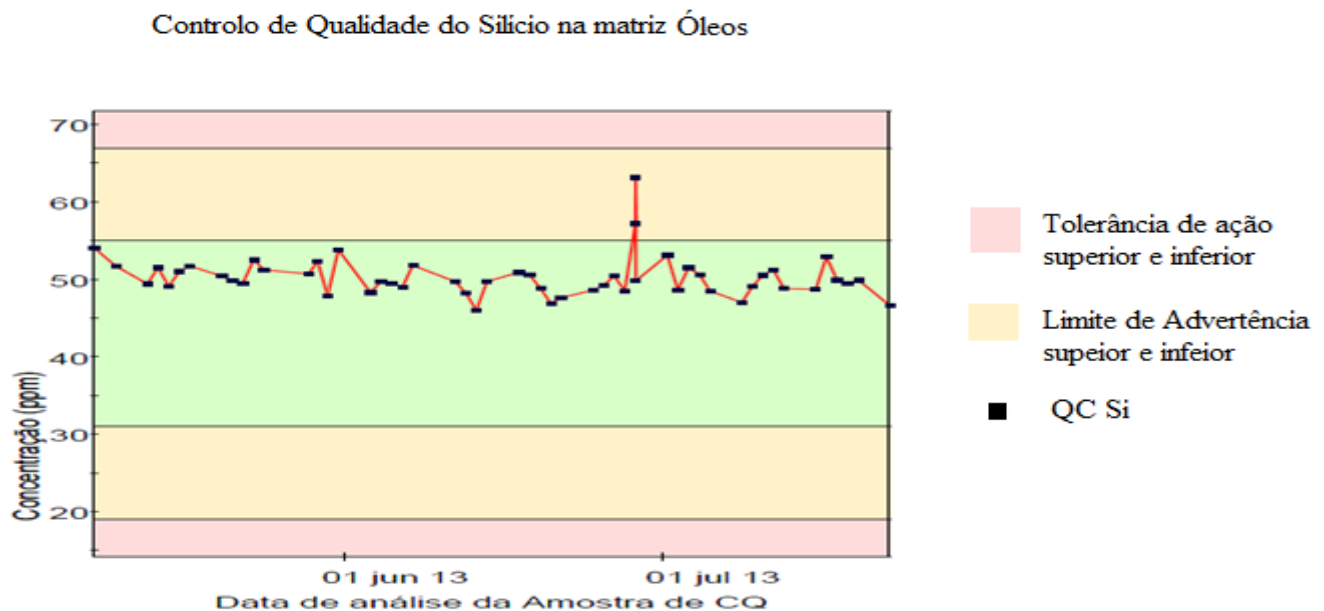


Gráfico 6: Controlo de qualidade para o elemento Silício na matriz de óleos usados.

Assim, pela a análise efectuada aos gráficos de controlo de qualidade observa-se que o objectivo do trabalho foi concluído com sucesso, pois obteve-se bons controlos de qualidade tanto para óleos usados como para o simil e uma boa resposta dos mesmos.

7.2. Casos particulares

Outras potenciais informações que se pode retirar do equipamento é a comparação dos espectros obtidos para diferentes amostras e espectros obtidos para amostras desconhecidas.

A comparação destes espectros entre as várias amostras ajuda a perceber se as concentrações são mais elevadas, se correspondem apenas ao elemento a analisar e ainda se os elementos em redor influenciam de forma significativa a amostra em particular.

No espectro da figura 31 podemos observar que a amostra real 1, quando analisada no método óleos apresentou uma concentração de silício negativa situação impossível de ser real. Visualizando esta figura notamos que tem valores muito elevados deste elemento. Esta amostra foi analisada externamente pela técnica de ICP onde se determinou uma concentração de 490ppm de silício. Esta amostra comparada com o padrão de controlo de qualidade e com a amostra real 2 apresenta valores muito elevados de alumínio o que é anormal e que poderá ser um dos factores a influenciar a concentração de Si determinada pelo método de XRF. Outra possibilidade é sem duvida o tipo de óleo usado em análise.

Apesar de ser designado “óleo usado” existe uma grande variedade de óleos que encaixam nesta definição e que por análise de XRF ocorrerão potenciais erros de quantificação. Uma forma de contornar este problema é recorrendo a análises de confirmação no exterior e construir um método dedicado a matrizes semelhantes de forma a minimizar o erro de quantificação de Si neste tipo de matrizes.

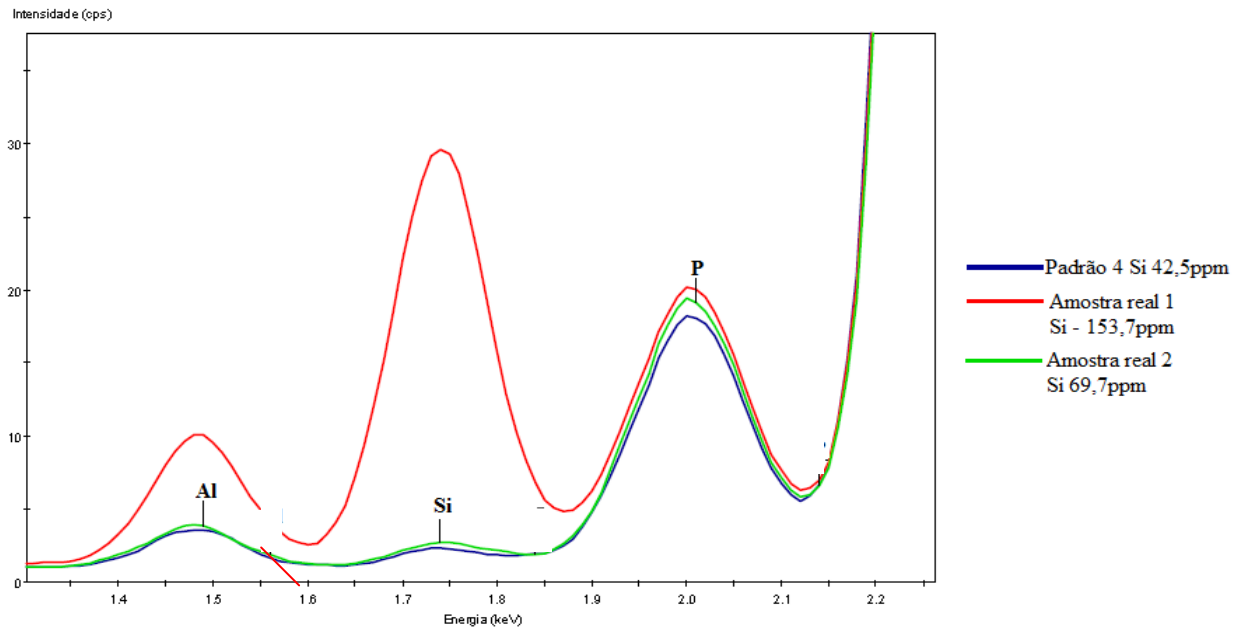


Figura 31: espectro com informação das concentrações de Silício com o padrão 5 elevado na matriz de óleos usados.

Na figura seguinte podemos observar o espectro que apresenta a matriz de óleos usados para as amostras reais 1 e 2 e para o controlo de qualidade. Verifica-se que a amostra real 1 apresenta vários elementos com concentrações bastante elevadas, o que demonstra a variedade de óleos usados chegados à empresa, particularmente à diferença na gama de concentrações.

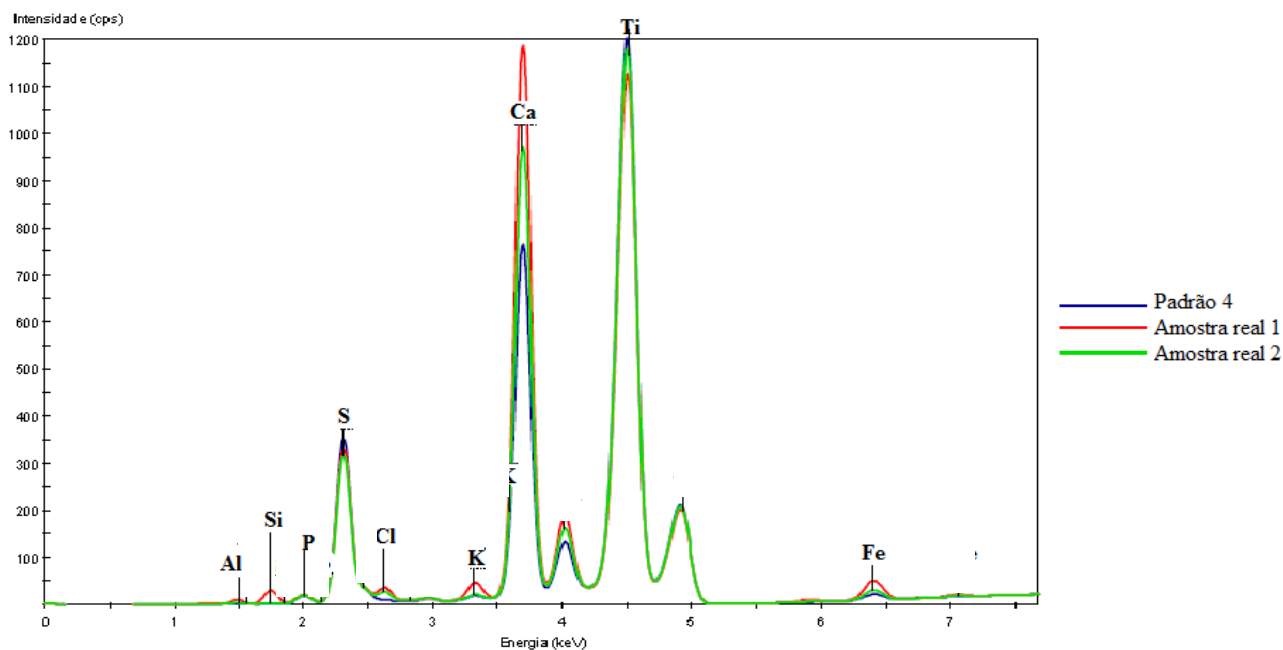


Figura 32: Espectro com informação das concentrações de vários elementos presentes nos padrões na matriz de óleos usados.

A situação de se obterem valores negativos ou extremamente baixos para o elemento silício não é exclusivo dos óleos usados. Dado que o sistema de reciclagem de óleos usados pela técnica de craking térmico passa por diferentes fases como, aquecimento, processo e cozido, o combustível obtido em cada uma das fases de processo é suficientemente diferente em algumas situações, que naturalmente dependem muito do tipo de óleo que está a ser tratado, para que a curva de calibração que foi construída não seja a mais adequada à amostra em causa. Um exemplo verificou-se com a amostra real designada de amostra real 6.

O limite superior de calibração para o elemento silício são 108ppm e o valor de silício na amostra real 6 é de 217,1ppm o que indica uma extrapolação, ou seja não garante a exactidão do valor da concentração para esta amostra. A observação do espectro confirma uma concentração muito alta de Si e esta amostra foi analisada externamente para certificar se esta amostra contém realmente esta quantidade de silício.

O facto de na construção da curva de calibração se ter optado por uma relação parabólica entre intensidade de emissão de sinal do elemento Si e a sua concentração

origina situações em que um valor de intensidade muito elevado possa ser apresentado como muito baixo ou inclusivamente negativo.

Tal como foi anteriormente referido, existe a possibilidade de construir uma curva dedicada a este tipo de amostras, minimizando o erro de quantificação. Esta situação é perfeitamente identificável, uma vez que é possível a comparação directa entre os espectros obtidos para as diferentes amostras analisadas nas mesmas condições e o valor do QC para o método em causa. Desta forma é possível observar se o valor de concentração do elemento em causa está correcto e em caso negativo, alterar o método de análise e rever o valor obtido.

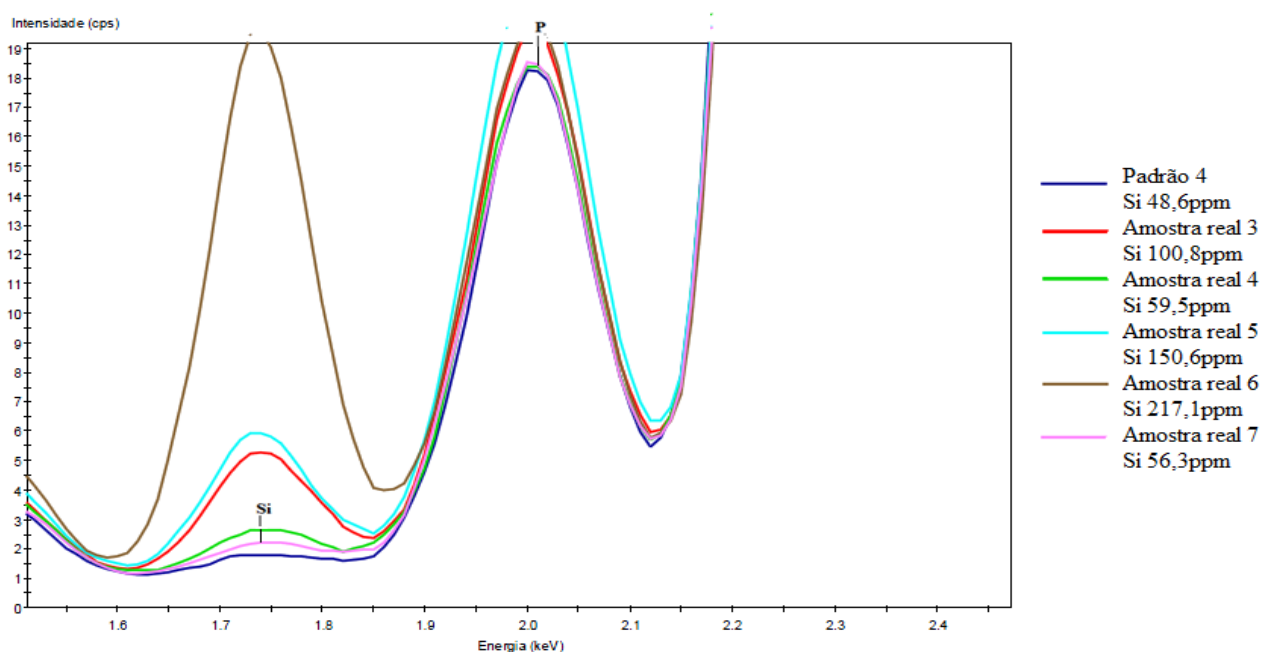


Figura 33: Espectro com informação da concentração elevada de fósforo nos vários padrões na matriz de óleos usados.

Analisando agora os espectros referentes à matriz simil verificamos que na figura 34 todas as amostras como o controlo de qualidade estão coerentes, excepto a amostra real 12 que apresenta um valor bastante elevado para o elemento silício. O limite superior de calibração para o elemento silício na matriz simil é de 268ppm e o equipamento está a dar uma resposta para amostra real 12 de 1189,7ppm. Esta amostra foi analisada externamente por um equipamento de ICP onde deu como resultado uma concentração de 1830ppm. A

amostra real 11 também foi analisada externamente pela mesma técnica que resultou numa concentração de 1180ppm. As amostras que obtiveram uma resposta mais elevada estão armazenadas, com a finalidade de criar um método de calibração para estas amostras.

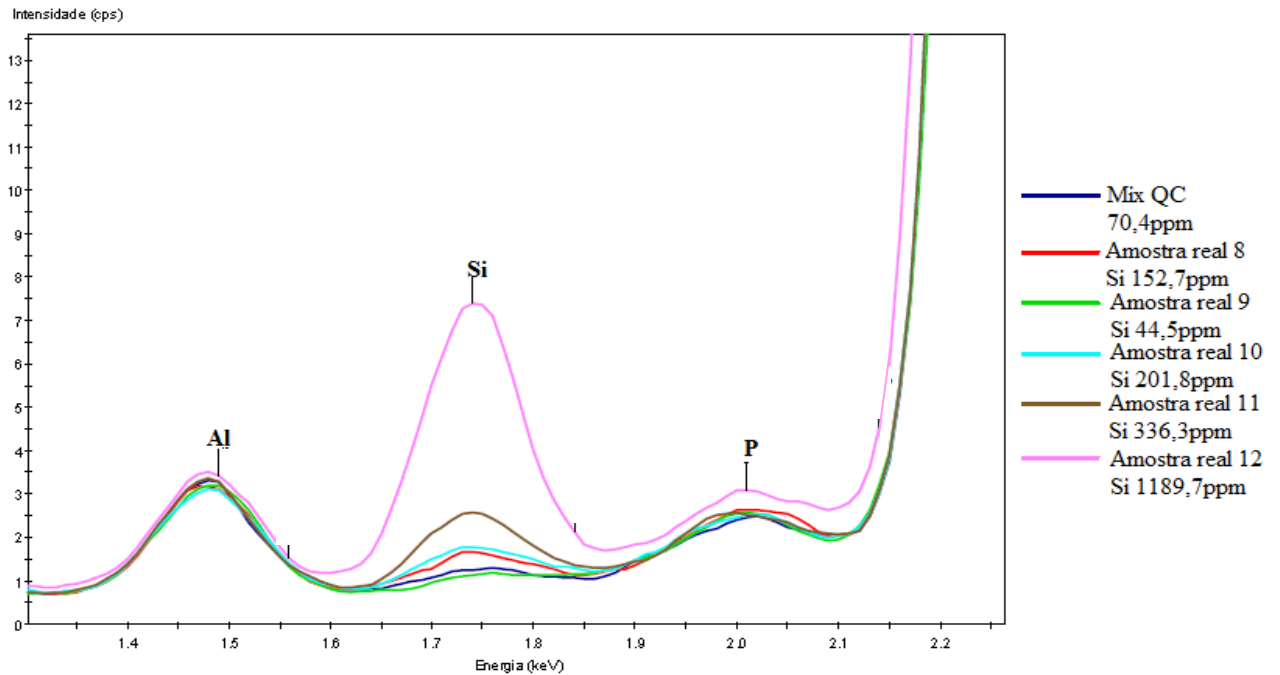


Figura 34: Espectro com informação do controlo de qualidade de simil, em particular com a informação das concentrações de Silício com a amostra real 12 elevada, na matriz de combustível simil.

A figura seguinte dá a conhecer todos os elementos presentes nas amostras na matriz de combustível simil. O elemento alumínio deve-se à constituição das células onde são colocadas as amostras, os elementos silício, cloro e enxofre são fundamentais na análise das amostras e o titânio surge pois o equipamento EDXRF tem o seu alvo neste elemento. Este espectro mostra ainda a quantidade elevada do elemento enxofre e cloro na amostra real 12.

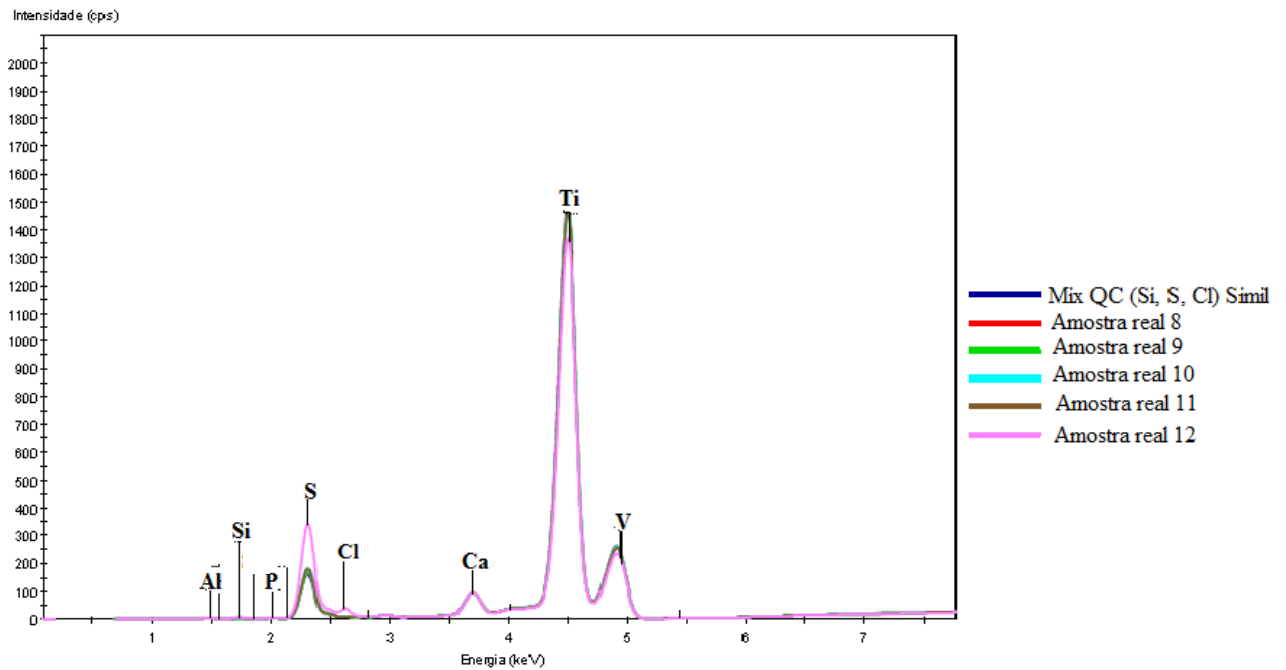


Figura 35: espectro com informação das concentrações de vários elementos presentes nos padrões e no controlo de qualidade mix na matriz de combustível simil.

A amostra real 17, na figura 36, tem uma concentração de Si muito baixa podendo não ser a mais correcta, uma vez que o limite de detecção do equipamento neste método é de 19ppm. Apesar desta amostra ser a mais baixa, todos os picos estão coerentes com as devidas concentrações, verificando a boa relação entre as amostras e um bom resultado no espectro.

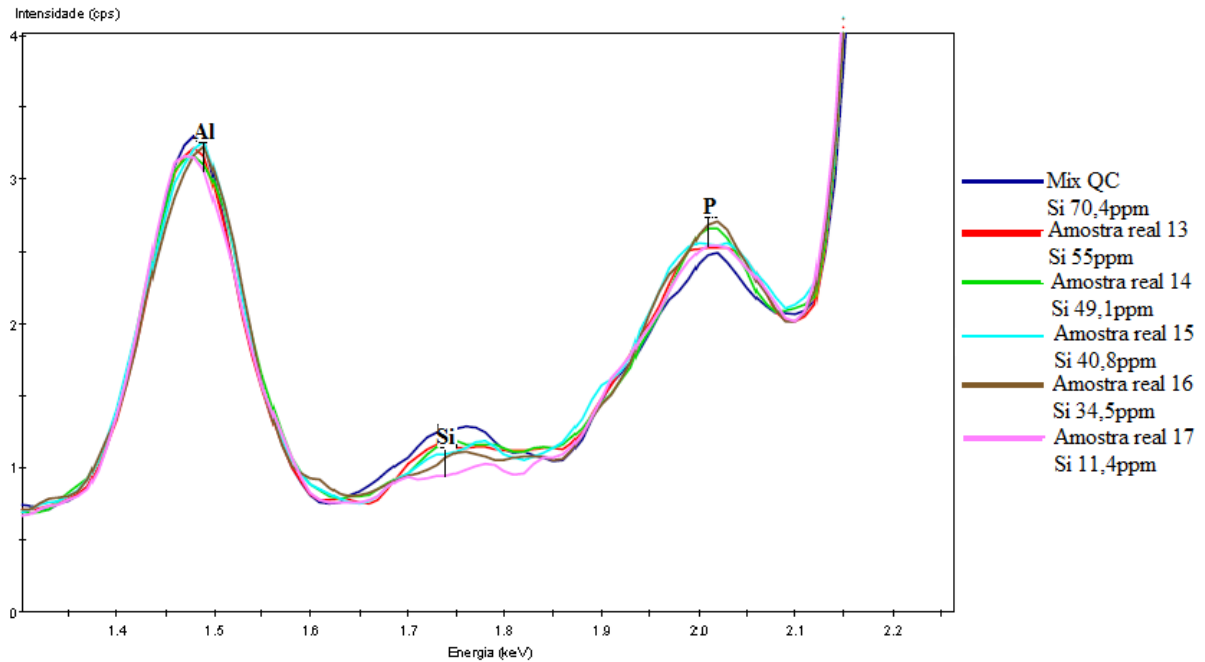


Figura 36: espectro com informação do QC simil e com padrões com concentrações usuais.

Outra potencial aplicação do XRF é a análise qualitativa de amostras desconhecidas. Estas amostras tanto podem ser sólidas ou líquidas. No caso de amostras sólidas, para que a análise seja a mais correcta possível, deve-se uniformizar a amostra, ou seja reduzir a mesma a um pó fino, de forma a ser o mais uniforme possível. Objectivamente, para a análise quantitativa de amostras sólidas é necessário que a mesma seja preparada na forma de pellets ou fused beans. Contudo, mesmo não tendo possibilidade de efectuar as preparações anteriormente mencionadas é possível com o equipamento existente, efectuar uma caracterização qualitativa de amostras sólidas, neste caso de partículas metálicas de dimensões consideráveis que foram encontradas no fluido térmico. Dada a quantidade reduzida de amostra e a impossibilidade de reduzir a finas partículas, optou-se por tentar a caracterização das partículas de maiores dimensões definindo condições específicas (tabela 35) sendo que o equipamento detectou um grande número de elementos específicos.

Tabela 35: Condições específicas de análise às partículas encontradas no circuito térmico.

Nome da amostra	Detector	kV	Corrente	PBF	SBF	Hélio	Tempo vivo	Tempo morto
Partículas fluido térmico	SDD	20kV	120uA	W1	N/A	Sim	22,0s	63%

A figura seguinte ilustra o espectro com os vários elementos encontrados nas partículas de fluido térmico. Foram encontrados vários elementos como Fe, Ca, K, Sc entre outros, sendo que os elementos em maior quantidade serão o Fe e o Ca.

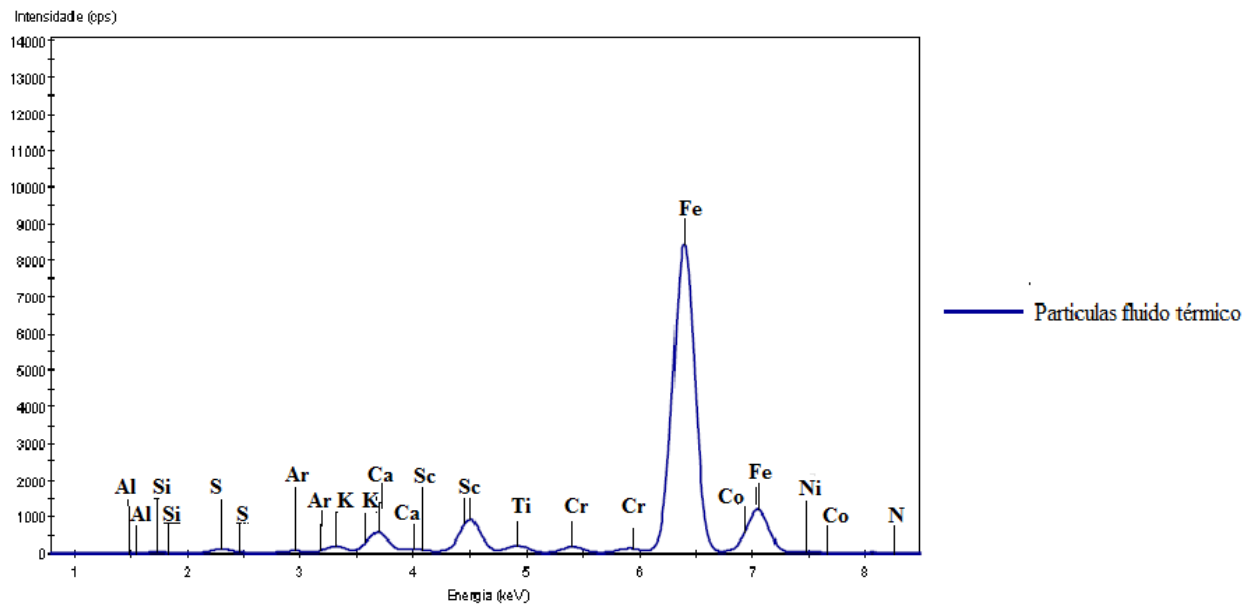


Figura 37: Análise a partículas sólidas encontradas no circuito de fluido térmico.

8. Conclusão

O principal objectivo deste trabalho foi a avaliação da versatilidade e das dificuldades da técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia efectuando a calibração do equipamento EDXRF. Estes objectivos foram plenamente atingidos.

Este equipamento é bastante simples de usar, analisa as amostras em poucos minutos e sem preparação prévia. Como foi referido nos resultados e discussão, as partículas sólidas encontradas foram analisadas neste equipamento sem qualquer preparação dando a perceber que, a espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia mesmo não estando preparada para este tipo de amostras, detectou vários elementos como é mostrada na figura 37.

Como resultados principais definiu-se um padrão como controlo de qualidade para a matriz de óleos usados e uma mistura de diluições Conostan como controlo de qualidade para a matriz de combustível simil.

Os padrões e amostras reais que ofereceram boa resposta na análise da concentração dos elementos cloro, silício e enxofre aquando se escolheu os controlos de qualidade, poderão servir futuramente como controlo de qualidade, devido ao facto de que, apesar dos QC serem bem escorridos, perde-se todos os dias pequenas quantidades de amostra.

Com o intuito de perceber se a análise aos óleos base estará correcta sendo analisada pelo mesmo controlo de qualidade que o combustível simil, pois as características destas bases em termos de viscosidade e tipo de matriz é mais semelhante ao simil, seria interessante calibrar o equipamento de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia para a matriz de óleos base.

9. Referências bibliográficas

Albahri, T., Riazi, M., and Alqattan, A., *Octane Number And Aniline Point Of Petroleum Fuels, Fuel Chemistry Division Preprints*, 47, 710 – 711, 2002

ASTM Standard D 1298, 2012, “*Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method*,” ASTM International, 1953, DOI: 10.1520/D1298-12B, www.astm.org.

ASTM Standard D 1500, 2012, “*Standard Test Method for ASTM Color of Petroleum Products (ASTM Color Scale)*,” ASTM International, 1982, DOI: 10.1520/D1500-12, www.astm.org.

ASTM Standard D 2887, 2013, “*Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography*,” ASTM International, 1973, DOI: 10.1520/D2887, www.astm.org.

ASTM Standard D 4294, 2010, “*Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*,” ASTM International, 1983, DOI: 10.1520/D4294-10, www.astm.org.

ASTM Standard D 445, 2012, “*Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)*,” ASTM International, 1964, DOI: 10.1520/D0445-12, www.astm.org.

ASTM Standard D 5134, 2008, “*Standard Test Method for Detailed Analysis of Petroleum Naphthas through n-Nonane by Capillary Gas Chromatography*,” ASTM International, 1998, DOI: 10.1520/D5134-98R08E01, www.astm.org.

ASTM Standard D 5800, 2010, “*Standard Test Method for Evaporation Loss of Lubricating Oils by the Noack Method*,” ASTM International, 2000, DOI: 10.1520/D5800-10, www.astm.org.

ASTM Standard D 611, 2012, “*Standard Test Methods for Aniline Point and Mixed Aniline Point of Petroleum Products and Hydrocarbon Solvents*,” ASTM International, 1941, DOI: 10.1520/D0611-12, www.astm.org.

ASTM Standard D 6304, 2007, “*Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration*,” ASTM International, 1998, DOI: 10.1520/D6304-07, www.astm.org.

ASTM Standard D 86, 2012, “*Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure*,” ASTM International, 1921, DOI: 10.1520/D0086-12, www.astm.org.

ASTM Standard D 893, 2012, “*Standard Test Method for Insolubles in Used Lubricating Oils*,” ASTM International, 1997, DOI: 10.1520/D0893-12, www.astm.org.

ASTM Standard D92, 2012, “*Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester*,” ASTM International, 1921, DOI: 10.1520/D0092-12B, www.astm.org.

ASTM Standard E2412, 2010, “*Standard Practice for Condition Monitoring of Used Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry*,” ASTM International, 2004, DOI: 10.1520/E2412-10, www.astm.org.

Baderna, D., Boriani, E., Giovanna, F., and Benfenati, E., *Lubricants and Additives: A Point of View*, ed. Springer Berlin Heidelberg, *Global Risk-Based Management of Chemical Additives I*, 109-132, 2012

Barbosa, S. – *Determinação de Resíduos de Pesticidas em Produtos de Origem Vegetal por GC-ECD*, Dissertação de Mestrado, Faculdade de ciências na Universidade de Lisboa. 2012.

Bichinho, K., *Utilização da técnica de espectrometria de fluorescência de raios X para determinação de resíduos catalíticos em polímeros comerciais*, Tese de doutoramento, Instituto de Química na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008

Filho, H., Salazar, F., Capri, M., Neto, M., and Peixoto, A., *State-of-the-Art and Trends in Atomic Absorption Spectrometry*, ed. Dr. Muhammad Akhyar Farrukh, *Atomic Absorption Spectroscopy*, DOI: 10.5772/26076, 2012

Hill, S., Fisher, A., and Foulkes, M., *Basic Concepts and Instrumentation for Plasma Spectrometry*, ed Steve J. Hill, *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, 61 – 97, 2007

Holweger, W., *Fundamentals of Lubricants and Lubrication*, ed. Dr. Jürgen Gegner, *Tribology - Fundamentals and Advancements*, DOI: 10.5772/55731, 2013

Lúcia, E., Caland, L., Moura, C., and Moura, E., *Determinação de contaminantes em óleos lubrificantes usados e em esgotos contaminados por esses lubrificantes*, *Quim. Nova*, 29, 1193 – 1197, 2006

Marguí, E., *State-of-the-art X-ray Fluorescence Instrumentation for Chemical Analysis, XRF Sulphur Analysis Spotlight*, 16 – 18, 2013

Mermet, J., *Fundamental Principles of Inductively Coupled Plasmas*, ed Steve J. Hill, *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, 27 – 60, 2007

Nagata, N., and Bueno, M., *Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos Inter elementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-x*, *Quim. Nova*, 24, 531 – 539, 2001

Nehal, A., and Amal, N., *Lubrication and Lubricants*, ed. Dr. Jürgen Gegner, *Tribology - Fundamentals and Advancements*, DOI: 10.5772/56043, 2013.

Nehal, S., Ahmed and Amal M. Nassar, *Lubricating Oil Additives*, ed. Dr. Chang-Hung Kuo, *Tribology - Lubricants and Lubrication*, DOI: 10.5772/22923, 2011

Pouzar, M., Cernohorsky, T., and Krejcová, A., *Determination of metals in lubricating oils by X-ray fluorescence spectrometry*, *Talanta*, 54, 829–835, 2001

Silva, C., *Aplicação da quimiometria para a caracterização química de combustíveis tipo MTR por Fluorescência de Raios X*, Dissertação de Mestrado. Instituto De Pesquisas Energéticas E Nucleares da Universidade de São Paulo. 2012.

Skoog, A., and Leary, J., *X- Ray Spectroscopy, Principles of Instrumental Analysis*, 4, 357 - 381, 1992

Wolska, J., and Vrebos, B., *XRF: A Powerful Oil Analysis Tool, Practicing Oil Analysis*, 5, 2004

Zamechek, W., *Determination of the elemental composition of zeolitic materials*, ed. Karl Lillerud, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, 51 – 55, 2001

10. Webgrafia

APA – <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=106>, consultado a 11-03-2013

APETRO – http://www.apetro.pt/index.php?option=com_docman&task=cat_view&gid=17&dir=DESC&order=date&Itemid=131&limit=5&limitstart=10, consultado a 21-04-13

Densidade relativa – [http://www.infopedia.pt/\\$densidade-relativa](http://www.infopedia.pt/$densidade-relativa), consultado a 26-08-13

ECOLUB – http://www.ecolub.pt/index.php?option=com_content&task=view&id=17&Itemid=34, consultado a 25-03-13

Galp – <http://www.galpenergia.com/PT/agalpenergia/os-nossos-negocios/Refinacao-Distribuicao/ARL/Refinacao/Paginas/Didatico-Refinacao.aspx>, consultado a 17-07-2013

Oxford – <http://www.oxford-instruments.com/businesses/industrial-products/industrial-analysis/xrf>, consultado a 13-06-2013

SIGOU – <http://www.ecolub.pt/documentos/sogilub.pdf>, consultado a 17-03-2013

Sogilub – http://www.ecolub.pt/documentos/sogilub_relatorio_anual_2011.pdf, consultado a 17-07-13