

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Trabalho de Conclusão de Curso

Caracterização por análise térmica de óleo lubrificante de motor a diesel e a gasolina e avaliação do seu potencial de reaproveitamento por pirólise

Clara Castanha Bonoso

Orientadores: Armando Lucas Cherem da Cunha

Érica de Melo Azevedo

Rio de Janeiro

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

Clara Castanha Bonoso

Caracterização por análise térmica de óleo lubrificante de motor a diesel e a gasolina e avaliação do seu potencial de reaproveitamento por pirólise

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Engenharia Química.

Orientadores: Armando Lucas Cherem da Cunha

Érica de Melo Azevedo

Rio de Janeiro

2020

Dedicatória

Dedico essa conquista aos meus pais, a minha irmã e ao meu cunhado. Durante toda a minha vida, vocês estavam presentes, me ajudando a crescer, apoiando as minhas decisões, investindo no meu futuro, me proporcionando tudo o que vocês não tiveram. Sou grata a vocês por toda a eternidade, não conseguiria sem seu o apoio.

Dedico aos meus amigos da UFRJ e aos do intercâmbio. Com vocês pude compartilhar todas as frustrações, estresses e vitórias durante esses anos de faculdade. Vocês me ajudaram a ampliar o meu campo de visão, a entender que a vida é uma jornada e se torna bem mais leve ao vivenciá-la com os amigos. Acompanhar essa nossa transição para uma vida adulta cheia de obrigações e ter os seus conselhos me faz ter a confiança de que tudo dará certo.

Dedico ao meu namorado. Meu melhor amigo, meu ombro de todas as horas. Ter você me acompanhando em todos os momentos e te ver celebrando as minhas conquistas como se fossem suas é inestimável. Te agradeço por todo o amor e por estar nessa jornada comigo. Que possamos continuar crescendo e construindo nossa vida juntos.

Agradecimentos

A minha família, meus amigos e meu namorado.

Aos profissionais do Laboratório de Análise Térmica da UFRJ (LABAT) pelo comprometimento na realização das análises.

Aos meus orientadores, Armando e Érica, por todo o suporte prestado durante esse período.

Resumo

BONOSO, Clara Castanha. Caracterização por análise térmica de óleo lubrificante de motor a diesel e a gasolina e avaliação do seu potencial de reaproveitamento por pirólise. Rio de Janeiro, 2020. Trabalho de Conclusão de Curso - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

O óleo lubrificante é obtido a partir da mistura do óleo básico com os aditivos necessários para o tipo de aplicação. Atualmente a lubrificação é fator decisivo no poder de competitividade, proporcionando melhorias no desempenho dos equipamentos. Os óleos coletados para reprocessamento ou descarte geralmente contém vários tipos de produtos, além de fuligem, lodo, água, sais e sujeira como contaminantes insolúveis e resíduos de combustível, material oxidado e resíduos de aditivos como material dissolvido. Entre as tecnologias disponíveis e adequadas no mercado, o tratamento térmico por pirólise recebe destaque por favorecer o reaproveitamento da matéria-prima como uma fonte de energia ou uma base para obtenção de produtos químicos úteis em vários segmentos industriais. Por isso, o objetivo desse trabalho é caracterizar amostras de óleos lubrificantes usados de duas aplicações e óleos básicos diferentes, uma em motor diesel e base mineral e outra em motor a gasolina e base sintética, usando como referência as amostras dos óleos novos e verificar seus potenciais de reaproveitamento por pirólise. Para isso, foram realizados estudos de caracterização dos óleos por Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), além do espectro de infravermelho e do estudo cinético da pirólise dos mesmos. A pirólise do óleo lubrificante analisada por termogravimetria indicou a ocorrência de 2 etapas de perda de massa, que estão associadas a volatilização da água e dos compostos orgânicos leves (1ª etapa) e ao craqueamento térmico dos compostos orgânicos mais pesados (2ª etapa). A energia de ativação da pirólise do óleo novo de base sintética corresponde a uma média de $111,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, sendo maior que a do óleo novo de base mineral ($73,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) devido a sua composição química. Para concluir, os óleos usados de base mineral ($66,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e sintética ($86,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) apresentaram uma energia de ativação média mais baixa que a dos respectivos óleos novos em virtude da presença de fuligem, de compostos sulfatados, oxigenados e da diluição por combustível. A presença desses compostos pode ser comprovada na sobreposição dos espectros de infravermelho do óleo novo e do respectivo óleo usado.

AUTORIZAÇÃO

Eu, CLARA CASTANHA BONOSO, DRE 115082694, AUTORIZO a Escola de Química da UFRJ a divulgar total ou parcialmente o presente Trabalho de Conclusão de Curso através de meios eletrônicos e em consonância com a orientação geral do SiBI.

Rio de Janeiro, 14/09/2020.

Clara Castanha Bonoso

Lista de Figuras

Figura 1. Destilação Atmosférica e a vácuo do petróleo.....	15
Figura 2. Esquema da desasfaltação a propano.....	16
Figura 3. Processo de desaromatização.....	17
Figura 4. Processo de desparafinação à solvente.....	18
Figura 5. Etapas termodinâmicas do Ciclo Otto – Diesel.....	28
Figura 6. Curvas TG, DTG e DSC da amostra de Óleo novo a 10°C.min ⁻¹ em ar.....	40
Figura 7. Curvas TG, DTG e DSC da amostra de Óleo novo a 10°C.min ⁻¹ em N ₂	41
Figura 8. Curvas TG, DTG e DSC da amostra de Óleo usado a 10°C.min ⁻¹ em ar.....	41
Figura 9. Curvas TG, DTG e DSC da amostra de Óleo usado a 10°C.min ⁻¹ em N ₂	42
Figura 10. Curva TG de formação de coque em função da temperatura para a pirólise do óleo novo.....	43
Figura 11. Curva TG de formação de coque em função da temperatura para a pirólise do óleo usado.....	43
Figura 12. Comparação entre os espectros do óleo A novo e usado.....	45
Figura 13. Curvas TG do óleo novo a 2, 5 e 10°C.min ⁻¹ em cadinho de alumina.....	47
Figura 14. Curvas isoconversionais utilizando o método de OFW da pirólise do óleo novo (2, 5 e 10°C.min ⁻¹).	48
Figura 15. Curvas TG do óleo usado a 2, 5 e 10°C.min ⁻¹ em cadinho de alumina.....	49
Figura 16. Curvas isoconversionais utilizando o método de OFW da pirólise do óleo usado (2, 5 e 10°C.min ⁻¹).	50
Figura 17. Curvas isoconversionais para a cinética de pirólise da amostra de óleo novo utilizando o método de Kissinger- Akahira-Sunose ($\beta= 2, 5$ e 10°C.min ⁻¹).....	52
Figura 18. Curvas de Energia de ativação ($E\alpha$) em função do grau de conversão calculada utilizando os métodos isoconversionais de KAS e OFW (2, 5 e 10°C.min ⁻¹) com cadinhos de alumina abertos.....	53
Figura 19. Curvas isoconversionais para a cinética de pirólise da amostra de óleo novo utilizando o método de Kissinger- Akahira-Sunose ($\beta= 2, 5$ e 10°C.min ⁻¹).....	54
Figura 20. Curvas de Energia de ativação ($E\alpha$) em função do grau de conversão calculada utilizando os métodos isoconversionais de KAS e OFW (2, 5 e 10°C.min ⁻¹) com cadinhos de alumina abertos.....	55
Figura 21. Curvas TG, DTG e DSC da amostra de óleo novo a 10°C.min ⁻¹ em ar.....	57
Figura 22. Curvas TG, DTG e DSC da amostra de óleo novo a 10°C.min ⁻¹ em N ₂	58
Figura 23. Curvas TG, DTG e DSC da análise do óleo usado a 10°C.min ⁻¹ em ar.....	58
Figura 24. Curvas TG, DTG e DSC da análise do óleo usado a 10°C.min ⁻¹ em N ₂	59
Figura 25. Cálculo de coque presente no óleo novo B.....	60
Figura 26. Cálculo de coque presente no óleo usado B.....	60
Figura 27. Comparação entre os espectros do óleo B novo e usado.....	62
Figura 28. Curvas TG para cálculo da energia de ativação do óleo novo.....	64
Figura 29. Estudo cinético do óleo novo utilizando método OFW (cadinho de alumina a 2, 5 e 10°C.min ⁻¹).....	65
Figura 30. Curvas TG para cálculo da energia de ativação do óleo usado.....	66
Figura 31. Estudo cinético da mistura de óleo usado utilizando método OFW (cadinho de alumina a 2, 5 e 10°C.min ⁻¹).....	67

Lista de Tabelas

Tabela 1. Comparação das características entre os óleos parafínicos e naftênicos.....	21
Tabela 2. Aditivos típicos de óleos lubrificantes.....	22
Tabela 3. Potência dos Motores x Volume do Carter (hp/litro).....	23
Tabela 4. Equivalência de classificações.....	26
Tabela 5. Consequência das alterações nas propriedades físico-químicas.....	30
Tabela 6. Comparação entre as propriedades dos óleos novo e usado.....	39
Tabela 7. Comparação entre as propriedades térmicas dos óleos novo e usado.....	44
Tabela 8. Temperaturas medidas para cada grau de conversão a partir das curvas TG 2, 5 e 10°C.min ⁻¹	47
Tabela 9. Energia de ativação em função do grau de conversão para a pirólise de óleo novo utilizando o método OFW.....	49
Tabela 10. Temperaturas medidas para cada grau de conversão a partir das curvas TG 2, 5 e 10°C.min ⁻¹	50
Tabela 11. Energia de ativação em função do grau de conversão para a pirólise de óleo usado utilizando o método OFW.....	51
Tabela 12. Energias de ativação em função do grau de conversão calculadas usando o método KAS.....	52
Tabela 13. Energias de ativação em função do grau de conversão calculadas usando o método KAS.....	54
Tabela 14. Comparação entre as análises físico-químicas dos óleos B novo e usado.....	56
Tabela 15. Comparação entre as propriedades térmicas do óleo B novo e usado.....	61
Tabela 16. Temperaturas obtidas com base em cada grau de conversão nas curvas TG.....	64
Tabela 17. Energias de ativação calculadas a partir do Método OFW para a pirólise do óleo novo.....	65
Tabela 18. Temperaturas obtidas com base em cada grau de conversão nas curvas TG.....	66
Tabela 19. Energias de ativação calculadas a partir do Método OFW para a pirólise do óleo usado.....	67

Lista de Siglas e Abreviaturas

Abreviatura	Significado
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria derivada
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
β	Razão de aquecimento
OFW	Ozawa-Flynn-Wall
Ea	Energia de Ativação
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose
NHP	n-metilpirrolidona
HDT	hidrotratamento
HCC	Hidrocraqueamento
IV	Índice de Viscosidade
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ATIEL	<i>Association Technique de L'Industrie Europeenne des Lubrifiants</i>
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
ASTM	<i>American Society for Testing Materials</i>
ZDDP	Dialquilditiofosfatos
ACEA	<i>European Automobile Manufacturers Association</i>
PMS	Ponto Morto Superior
PMI	Ponto Morto Inferior
TAN	<i>Total Acid Number</i>
TBN	<i>Total Base Number</i>

Sumário

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	12
1.1 INTRODUÇÃO	12
1.2 OBJETIVO	13
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 COMPOSIÇÃO DO ÓLEO LUBRIFICANTE: ÓLEO BÁSICO E ADITIVOS	14
2.2 PRODUÇÃO	15
2.3 CLASSIFICAÇÃO DE ÓLEOS BÁSICOS	19
2.4 ADITIVOS EM LUBRIFICANTES	21
2.5 LUBRIFICAÇÃO AUTOMOTIVA	23
2.5.1 Motor a Gasolina e a Diesel	27
2.5.2 Características do óleo lubrificante de motor	30
2.6 PIRÓLISE CATALÍTICA	31
2.7 ESTUDOS CINÉTICOS POR ANÁLISE TÉRMICA	33
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 MATERIAIS	36
3.1.2 Óleo Lubrificante Novo e Usado	36
3.2 METODOLOGIA	36
3.2.1 Caracterização dos óleos lubrificantes	36
3.2.2 Cálculo do teor de resíduo carbonoso	37
3.2.3 Espectroscopia no Infravermelho	37
3.2.4 Estudo Cinético	38
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 RESULTADOS DO ÓLEO A	39
4.1.1 Propriedades	39
4.1.2 Caracterização por análise térmica	39
4.1.2.1 Óleo Novo	39
4.1.2.2 Óleo Usado	41
4.1.3 Cálculo do teor de resíduo carbonoso	42
4.1.4 Comparação entre óleo novo e usado	44
4.1.5 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho	45
4.1.6 Estudo cinético da pirólise do óleo	46
4.1.6.1 Método de Ozawa-Flynn-Wall	46
4.1.6.1.1 Óleo Novo	46
4.1.6.1.2 Óleo Usado	49
4.1.6.3 Método de Kissinger-Akahira-Sunose	51
4.1.6.3.1 Óleo Novo	51
4.1.6.3.2 Óleo Usado	53
4.1.6.4 Comparação entre os óleos novo e usado	55
4.2 RESULTADOS DO ÓLEO B	56

4.2.1 Propriedades	56
4.2.2 Caracterização por análise térmica	57
4.2.2.1 Óleo Novo	57
4.2.2.2 Óleo Usado	58
4.2.3 Cálculo do teor de resíduo carbonoso	59
4.2.4 Comparação entre óleo novo e usado.....	61
4.2.5 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho	62
4.2.6 Estudo cinético da pirólise do óleo	63
4.2.6.1 Método de Ozawa-Flynn-Wall	63
4.2.6.1.1 Óleo Novo	63
4.2.6.1.2 Óleo Usado	66
4.2.7 Comparação entre os óleos novo e usado.....	68
CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO	69
CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

Capítulo 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

A Revolução Industrial e a conseqüente mecanização da indústria com o desenvolvimento de novos processos produtivos, principalmente nos setores automotivo e industrial, fizeram com que o uso de lubrificantes para o bom funcionamento dos equipamentos aumentasse significativamente. Como descrito por Junior (2011), o desenvolvimento de novos motores e outros equipamentos, sempre levando em consideração as restrições ambientais, os requisitos de eficiência e a economia de combustíveis, fez com que crescesse a importância dos óleos lubrificantes e dos processos de lubrificação devido, principalmente, aos aumentos de potência dos motores que ocasionam uma exigência maior sobre o mesmo e evitando assim um desgaste excessivo do motor e prolongando a sua vida útil.

Quando o óleo lubrificante não consegue mais atingir suas características de performance, ocorre a troca para um óleo novo. Como tratamento do óleo lubrificante usado, existem várias rotas alternativas disponíveis, incluindo rerrefino, reciclagem e queima como combustível. O rerrefino consiste na remoção de todos os contaminantes – incluindo água, sólidos, diluição, produtos de oxidação e aditivos previamente incorporados ao óleo básico – objetivando a obtenção de óleos básicos puros (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006). Por esse motivo, foi considerado um método ambientalmente aceitável de eliminação de óleo usado, mas atualmente não é economicamente viável na maioria dos países que não fornecem subsídios. A Alemanha está entre as exceções e possui uma forte indústria de rerrefino.

A incineração fornece uma fonte de energia, mas desperdiça uma mercadoria útil com alto teor de hidrocarbonetos e pode aumentar a poluição do ar. Os óleos usados coletados para reprocessamento ou descarte geralmente contêm misturas de vários tipos de produtos e contêm fuligem, lodo, água, sais e sujeira como contaminantes insolúveis e resíduos de combustível, material oxidado e resíduos de aditivos como material dissolvido. Presume-se que a maior parte do óleo não coletado seja despejada ilegalmente em aterros ou incineração (CAINES E HAYCOOK, 1996).

De acordo com Oliveira *et al.* (2009), entre as tecnologias disponíveis e adequadas no mercado, o tratamento térmico por pirólise recebe destaque por reduzir o volume do resíduo em até 90% de seu peso. A pirólise é definida como a degradação de resíduos por aquecimento em atmosfera ausente de oxigênio, visando o reaproveitamento da matéria-prima como uma fonte

de energia a partir da obtenção de frações mais leves ou uma base para obtenção de produtos químicos de maior valor agregado em vários segmentos industriais. Os óleos pirolíticos produzidos podem ser utilizados como insumo na indústria química; os sólidos apresentam propriedades combustíveis e adsorventes; e os gases podem ser reaproveitados em plantas de geração de energia elétrica, comumente denominadas plantas de co-geração. Segundo Bhaskar *et al.* (2004), a pirólise pode ser considerada como um método promissor para preservar as reservas de petróleo e reduzir o descarte de recursos não degradáveis dispostos no meio ambiente.

No entanto, sua natureza altamente energética e demorada impossibilitou o uso de pirólise em grandes escalas industriais. Como mencionado por Alavi *et al.* (2019), a utilização de materiais com capacidade catalítica pode ajudar significativamente a melhorar a cinética deste processo. De acordo com Lima (2014), a pirólise depende do tipo de material orgânico que é pirolisado e a presença de diferentes tipos de catalisadores influencia os combustíveis que são formados. Assim, os resultados deste trabalho podem servir como uma referência para futuros estudos sobre efeitos catalíticos para recuperação de hidrocarbonetos de diferentes resíduos oleosos.

1.2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como **objetivo principal** realizar um estudo da pirólise do óleo lubrificante usado de motor a diesel e a gasolina, e compará-lo com a pirólise do respectivo óleo novo. Assim, foi possível realizar uma avaliação do quanto a estrutura e composição química do óleo referente ao óleo básico e aditivos influencia no processo de redução da energia de ativação durante a pirólise.

Como **objetivo geral**, realizou-se a determinação das propriedades físico-químicas dos óleos, assim como uma caracterização prévia por análise térmica das amostras dos óleos lubrificantes novo e usado, de forma a avaliar as etapas de perda de massa durante a pirólise e a conseqüente formação de resíduo carbonoso. Além disso, os óleos novos e usados foram comparados por meio da realização do espectro de infravermelho. Por fim, realizou-se um estudo cinético para avaliar a energia de ativação das etapas de pirólise. Isso tudo visando futuros estudos de pirólise catalítica em escala de bancada.

Capítulo 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPOSIÇÃO DO ÓLEO LUBRIFICANTE: ÓLEO BÁSICO E ADITIVOS

A lubrificação pode ser definida como o fenômeno da redução de atrito entre duas superfícies em movimento, por meio da introdução de uma substância entre as mesmas. Ela pode ser sólida, como a grafita, mas o mais usual é a lubrificação fluida, sendo usado um óleo mineral - de petróleo - ou sintético. A principal função do lubrificante é possibilitar que o movimento se faça com um mínimo de aquecimento, ruído e desgaste (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006).

A base lubrificante, originária do petróleo, é combinada com um pacote de aditivos especial que lhe confere propriedades químicas ou físicas adicionais, como resistência a oxidação e a corrosão, estabilidade térmica e ao cisalhamento, além da adição dos metais que conferem características de antidesgaste (zinco, fósforo), extrema pressão (fósforo), modificador de atrito (boro) e detergente (bário, cálcio, magnésio) (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006).

As propriedades do óleo básico mineral relacionam-se com a natureza do óleo cru e o processo de refino empregado. A cadeia de hidrocarbonetos pode ser composta por uma série parafínica (alcanos), naftênica (cicloparafinas), olefinas ou aromáticos. Os óleos de base parafínica praticamente não contem asfalto. Já os de base asfáltica, constituídos basicamente por hidrocarbonetos naftênicos, não apresentam parafina. Quando os petróleos apresentam concomitantemente proporções razoáveis de asfalto e parafina, são classificados como base mista, sendo constituídos por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos. Os óleos aromáticos, por serem extraídos dos resíduos da destilação do petróleo, possuem em sua estrutura um anel cíclico de hidrocarbonetos, por isso não são adequados para fins de lubrificação, somente o naftênico e o parafínico (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006).

As principais características de um óleo lubrificante mineral são o menor intervalo entre trocas e o fato de ser mais barato que o sintético e o semissintético. Já o óleo sintético possui altíssimo grau de pureza e desempenho superior aos semissintéticos e minerais. A sua cadeia é composta por hidrocarbonetos, sem a presença de enxofre, fósforo ou outro metal. As suas principais características são a economia de combustível, o menor consumo de óleo (em função da baixa volatilidade e da alta estabilidade na viscosidade com a variação da temperatura), a maior resistência à oxidação (envelhecimento), possibilitando maiores intervalos de troca-

resultante da maior estabilidade térmica e resistência à oxidação - e partidas rápidas a baixas temperaturas. Além de aumentar a vida útil dos equipamentos e redução de custos operacionais (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006).

2.2 PRODUÇÃO

A rota convencional, também conhecida como rota solvente, é a mais utilizada na produção de básicos minerais e consiste em uma série de processos de separação física e uma etapa final de hidroacabamento para redução de heteroátomos presentes nas cadeias de hidrocarbonetos. As diferentes etapas dessa rota são: separação das substâncias da matéria-prima por destilação atmosférica, destilação a vácuo, desasfaltação a propano, desaromatização, desparafinação e hidroacabamento.

Na destilação atmosférica, o petróleo é destilado para separar os combustíveis do resíduo atmosférico, matéria-prima utilizada para produção dos básicos. Este segue para a destilação a vácuo, onde são extraídos: spindle, neutro leve e neutro médio, neutro pesado e resíduo de vácuo. Este último é submetido à desasfaltação a propano (ROCCO *et al*, 2016).

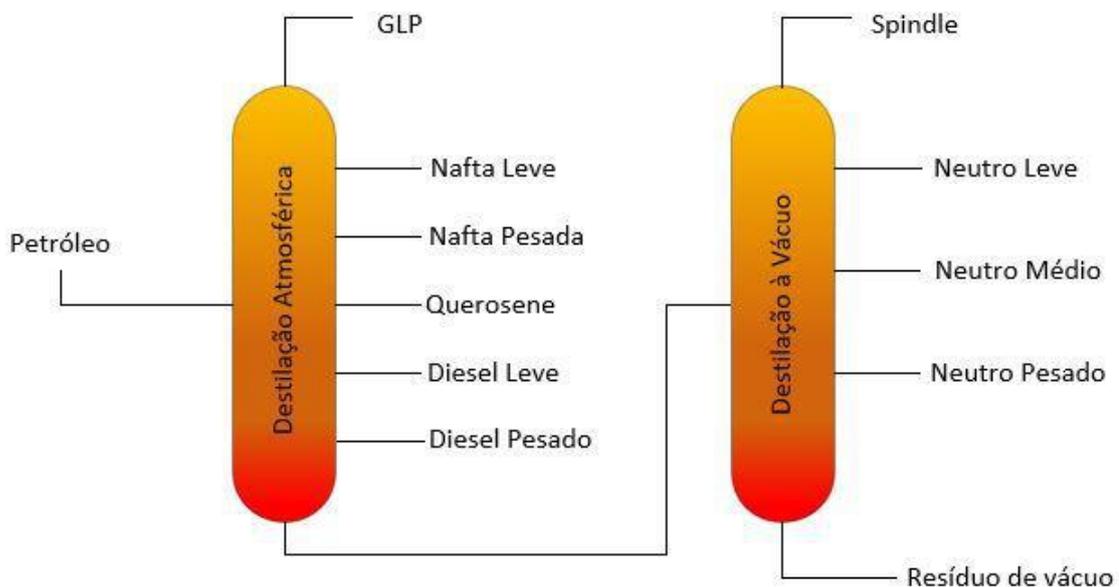


Figura 1. Destilação Atmosférica e a vácuo do petróleo. Fonte: Adaptado de (ROCCO *et al*, 2016).

A desasfaltação a propano consiste em separar o resíduo asfáltico do óleo pela solubilização deste último em propano. Enquanto o resíduo de vácuo entra pela parte superior da torre de extração, o propano é inserido em contracorrente pela parte inferior. São geradas duas fases líquidas, uma contendo o óleo desasfaltado e solvente e outra contendo o resíduo

asfáltico e uma quantidade menor de solvente. O produto obtido pela recuperação do óleo desasfaltado é denominado *bright stock*. O solvente é recuperado das duas fases, retornando ao processo. Um subproduto, o cimento asfáltico de petróleo - CAP, é obtido pela remoção do solvente contido no resíduo asfáltico (ROCCO *et al*, 2016).

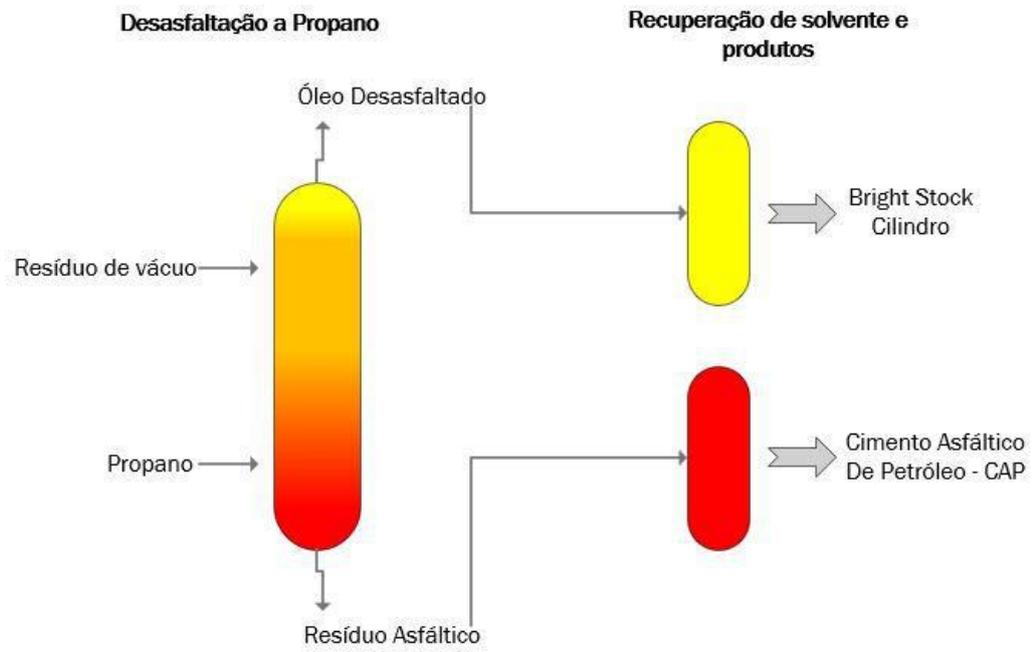


Figura 2. Esquema da desasfaltação a propano. Fonte: Adaptado de (ROCCO *et al*, 2016).

Após a destilação a vácuo e a desasfaltação a propano, ainda é necessário o ajuste do índice de viscosidade (IV) e do ponto de fluidez para que se possa atender às especificidades dos óleos lubrificantes acabados. Assim, com o objetivo de aumentar o IV são realizados os processos de desaromatização e de desparafinação, para remover as n-parafinas, caracterizadas por possuírem altos pontos de fluidez, o que prejudica o escoamento a baixas temperaturas em partidas a frio. Antes de se chegar ao óleo básico acabado é necessária ainda uma etapa de hidroacabamento para a redução de compostos com heteroátomos (enxofre e nitrogênio) e saturação de alguns compostos menos estáveis, contendo dupla ligação (ROCCO *et al*, 2016).

Os óleos minerais acabados de base naftênica preponderante possuem índice de viscosidade entre 0 e 40. Já os óleos de base predominantemente parafínica têm, por sua vez, índice de viscosidade entre 80 e 120. Dessa forma, o processo de desaromatização visa redução dos compostos aromáticos presentes no básico e conseqüentemente aumentar o seu IV. Esse processo é similar ao da desasfaltação a propano: é utilizado um solvente capaz de dissolver os compostos aromáticos, formando duas fases. A primeira, pobre em solvente, contém o óleo desaromatizado que, após a retirada do solvente, é denominada refinado. A outra, outra rica em

solvente, contém o extrato aromático. O solvente é recuperado e purificado para reutilização no processo. Além do óleo refinado, é gerado o extrato aromático, subproduto utilizado como óleo extensor para a indústria de borracha. O furfural é o solvente mais utilizado, mas também é comum a utilização de fenol (mais tóxico) e de n-metilpirrolidona (NMP), de maior custo. A figura 3 abaixo mostra um esquema da desaromatização (ROCCO *et al.*, 2016).

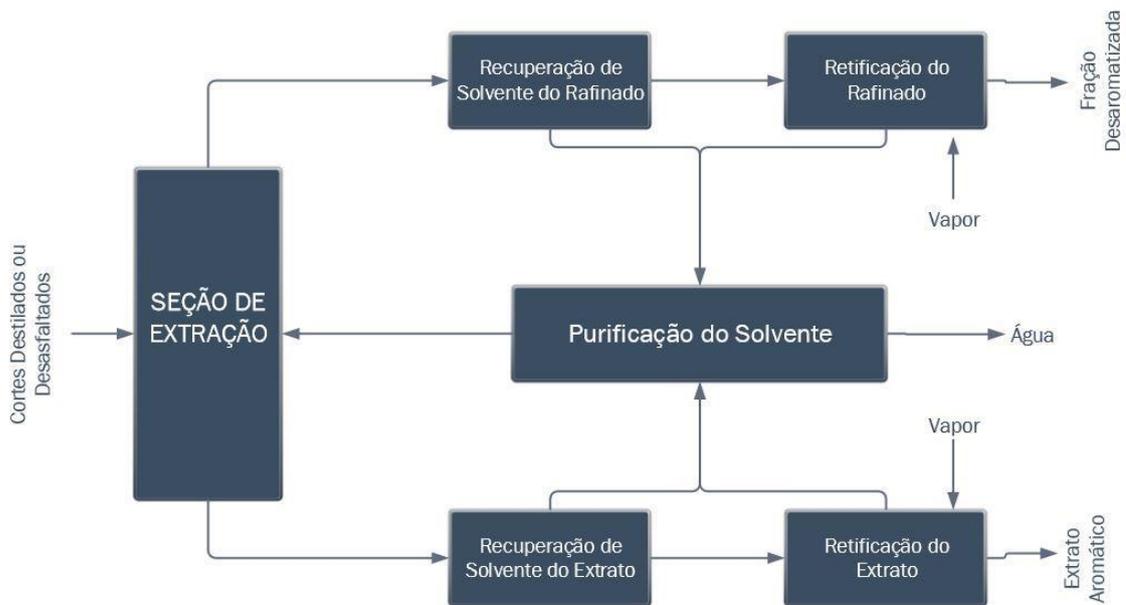


Figura 3. Processo de desaromatização. Fonte: Adaptado de (ROCCO *et al.*, 2016).

No processo de desparafinação, a carga é dissolvida em uma mistura de metiletilcetona e tolueno na proporção 1:1, sob aquecimento e, em seguida, é resfriado para a cristalização da parafina. As fases obtidas são separadas por meio de filtração em tambores rotativos, resultando em uma mistura de óleo com solvente filtrado e uma outra fase com a parafina oleosa cristalizada. A parafina oleosa retida segue para a desoleificação, gerando parafina sólida. O óleo, após a recuperação do solvente, segue para hidroacabamento. A figura 4 abaixo apresenta um esquema da desparafinação (ROCCO *et al.*, 2016).

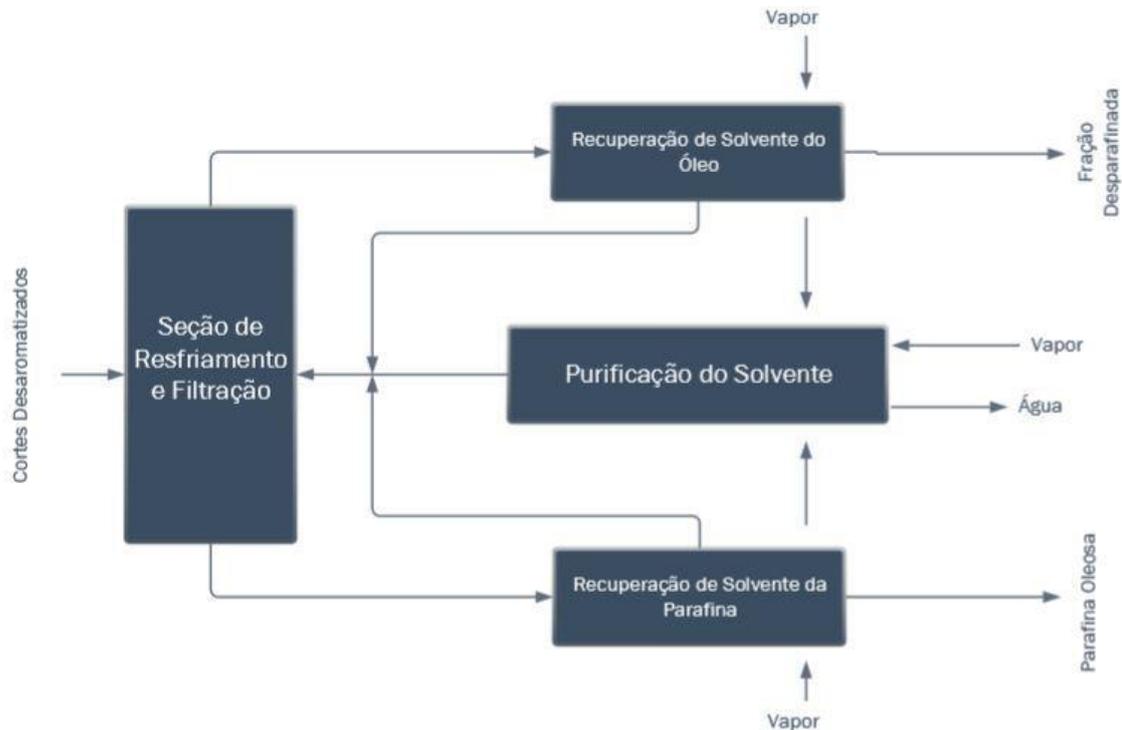


Figura 4. Processo de desparafinação à solvente. Fonte: Adaptado de (ROCCO *et al.*, 2016).

A última etapa da rota convencional é o hidroacabamento, o qual é realizado no intuito de retirar, por meio da adição de H_2 , substâncias corrosivas, como compostos de enxofre, e de baixa estabilidade, como olefinas e compostos de nitrogênio, oxigênio e enxofre. A adição de hidrogênio ocorre na presença de um catalisador sob temperatura e pressão controladas. O excesso de hidrogênio é arrastado, enquanto os gases H_2S e NH_3 são retirados por injeção de vapor de água. O óleo resultante é, então, seco a vácuo (ROCCO *et al.*, 2016).

Os processos de hidrogenação severa baseiam-se na adição de hidrogênio à carga na presença de um catalisador para converter as moléculas indesejáveis em outras mais adequadas (ROCCO *et al.*, 2016).

Há duas rotas possíveis em termos de severidade de hidrogenação: o hidrotratamento - HDT, e o hidrocraqueamento severo com a quebra de moléculas - HCC. Ambas operam em temperaturas entre $285^\circ C$ e $400^\circ C$. Esses processos utilizam catalisadores à base de combinações de cobalto e molibdênio ou níquel e molibdênio em leito de alumina ou à base de metais nobres, sendo a diferença principal entre elas a pressão parcial do hidrogênio (ROCCO *et al.*, 2016).

No hidrotratamento (HDT), são retirados os compostos de enxofre, nitrogênio e oxigênio, além de se converter os compostos aromáticos em hidrocarbonetos naftênicos ou

parafínicos. No caso da produção de básicos parafínicos, é necessário melhorar o índice de viscosidade, cor e estabilidade a oxidação, sendo realizada a desparafinação. O mesmo não ocorre na produção de básicos naftênicos (ROCCO *et al*, 2016).

No hidrocraqueamento, HCC, ocorre a desciclicização dos hidrocarbonetos naftênicos e o craqueamento catalítico controlado da carga. Apresenta como diferenças em relação ao HDT a pressão de hidrogênio no reator, que é maior, e a carga, que além do gasóleo da destilação a vácuo, também pode ser o óleo desasfaltado após passagem pelo HDT. O HCC é seguido da destilação atmosférica para retirada dos combustíveis e da destilação a vácuo para retirada das frações lubrificantes (ROCCO *et al*, 2016).

Para obter os óleos básicos é realizada uma etapa de hidroisomerização, para ramificação dos alcanos lineares através da reação com hidrogênio na presença de catalisador Pt-Pd, e outra de hidroacabamento. Os básicos obtidos por esta rota possuem alto IV e baixo ponto de fluidez, sendo comparáveis aos básicos sintéticos. Uma desvantagem é que essa rota não permite a produção de básico *bright stock*. Não existem no Brasil refinarias que utilizem o HCC para produção de lubrificantes. Os óleos básicos que seguem essa rota, pelas suas propriedades, são classificados como grupo III (ROCCO *et al*, 2016).

2.3 CLASSIFICAÇÃO DE ÓLEOS BÁSICOS

Em termos de composição, os óleos básicos representam o componente mais importante e constituem mais de 75% da mistura. Como representam uma quantidade elevada da composição do óleo lubrificante, a qualidade do óleo básico está diretamente ligada ao desempenho do lubrificante e, conforme sua composição é alterada, muda-se, por conseguinte, sua aplicabilidade em máquinas e equipamentos mais modernos. Algumas das especificações mais modernas têm limites tão severos que o uso de básicos superiores passa a ser obrigatório (ROCCO *et al*, 2016).

Alguns fatores como novos projetos de equipamentos, novos conceitos de manutenção, onde o tempo de funcionamento ininterrupto e a vida útil do equipamento e do óleo tornam-se importantes; o aumento dos custos operacionais de inatividade, de mão-de-obra e a necessidade de aumento de produção com o mesmo projeto de máquina, viabilizaram o incremento da utilização de produtos mais sofisticados e específicos como os sintéticos.

Devido às regulamentações industriais e ambientais, surgiu a necessidade de lubrificantes aptos a suportar as condições mais adversas possíveis, por isso conduziu-se o desenvolvimento de produtos sintéticos, ou seja, obtidos por síntese química.

Algumas das vantagens técnicas dos lubrificantes sintéticos podem ser descritas como alta resistência a temperaturas extremas, melhor resistência à oxidação, estabilidade química, maior vida útil com consequente redução do descarte do óleo usado. O preço mais elevado é um importante fator na comparação com um óleo de base mineral. Portanto, deve-se estabelecer uma relação de custo e benefício na escolha do óleo (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006).

Para lubrificantes automotivos e industriais, a base sintética utilizada são os alquilados aromáticos, obtidos a partir da reação de uma olefina com um núcleo aromático. A sua estrutura é composta basicamente de hidrocarbonetos, sem a presença de enxofre, fósforo ou outro metal. Possui uma certa limitação na amplitude da faixa de viscosidade, mas possui baixo ponto de fluidez por ser isenta de parafinas de cadeias longas e alto índice de viscosidade, além de boa estabilidade térmica.

Devido à diversidade de rotas de processamento (solvente, hidrorrefino, sínteses químicas, etc), variedade de petróleos e matérias primas, o API (*American Petroleum Institute*) e a ATIEL (*Association Technique de L'Industrie Européenne des Lubrifiants*) adotaram um sistema de classificação utilizando como parâmetros principais o teor de enxofre, o teor de saturados e o índice de viscosidade com a finalidade de padronizar as especificações dos óleos básicos para todas as refinarias. Os grupos são divididos da seguinte forma (ROCCO *et al*, 2016):

Grupo I: teor de enxofre maior que 0,03%. Teor de saturados menor que 90% e o índice de viscosidade situado entre 80 e 120.

Grupo II: o teor de enxofre é menor que 0,03%, devido ao tratamento com hidrogênio. O teor de saturados é maior que 90%, mas o índice de viscosidade continua entre 80 e 120.

Grupo III: com um tratamento mais severo com hidrogênio e um processo de isomerização, o índice de viscosidade é elevado e acima de 120, continuando o teor de enxofre abaixo de 0,03% e o teor de saturados acima de 90%.

Grupo IV: composto das bases sintéticas de Poliolefinas (PAO's).

Grupo V: os óleos que não estão enquadrados nos outros grupos, como os ésteres, poliglicóis, etc.

Grupo VI: Foi criado exclusivamente para abrigar um tipo de oligômero de olefina fabricado na Europa, chamado de Polinternalolefina (PIO's), afim de simplificar os processos de aprovação.

Os básicos do grupo I são os minerais parafínicos obtidos pela rota solvente. Os do grupo II e III são aqueles obtidos pelas rotas de hidrorrefino, como HDT (hidrotratamento) e HCC (hidrocraqueamento). Os básicos do grupo IV são as polialfaolefinas (PAOs), primeiros sintéticos utilizados como básicos lubrificantes. Os básicos do grupo V são todos os outros não contemplados, como os básicos naftênicos, óleos vegetais e os demais sintéticos. Existem refinarias que produzem os grupos I, II e III com índice de viscosidade mais elevado, ainda dentro das respectivas faixas, tendo o mercado adotado a denominação de grupos I+, II+, III+ (ROCCO *et al*, 2016).

As principais divergências nas características entre os óleos parafínicos e naftênicos são:

Tabela 1. Comparação das características entre os óleos parafínicos e naftênicos.

Características	Parafínicos	Naftênicos
Ponto de fluidez	Alto	Baixo
Índice de Viscosidade (IV)	Alto	Baixo
Resistência à oxidação	Grande	Pequena
Oleosidade	Pequena	Grande
Resíduo de Carbono	Grande	Pequeno
Emulsibilidade	Pequena	Grande

Fonte: (Rocco *et al.*, 2016)

2.4 ADITIVOS EM LUBRIFICANTES

A estabilidade de um lubrificante é afetada pelo ambiente no qual está operando. Fatores externos impactam no seu desempenho, como temperatura, promotores de oxidação, contaminação com água, fragmentos de combustíveis e ácidos corrosivos que limitam a vida útil do óleo (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006).

Algumas características, como a volatilidade do óleo nas condições de operação, dependem somente da base lubrificante escolhida. Entretanto, muitas propriedades podem ser melhoradas e até introduzidas através dos aditivos. Estes são, portanto, compostos químicos que, adicionados aos óleos básicos, reforçam algumas de suas qualidades ou lhes cedem novas ou eliminam propriedades indesejáveis (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006).

Os aditivos podem ser classificados em dois grupos (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006):

- A) Aqueles que modificam características físicas, tais como ponto de fluidez e índice de viscosidade;
- B) O efeito final é de natureza química, tais como inibidores de oxidação e detergentes.

Na tabela 2 abaixo estão presentes alguns tipos de aditivos mais comuns:

Tabela 2. Aditivos típicos de óleos lubrificantes.

Melhorador de IV	Melhoria da estabilização de cisalhamento em lubrificantes para motor, permitindo partidas mais rápidas no motor frio e diminuindo o consumo de óleo.
Abaixadores de ponto de fluidez	Evitam o congelamento do óleo a baixas temperaturas.
Antioxidantes	Inibe as reações de oxidação que ocorrem na presença de ar e a altas temperaturas, fazendo com que o óleo escureça, torne-se ácido, produzindo verniz e borra.
Detergente	Evita a formação de depósitos nas partes quentes de um motor, principalmente no pistão. Isso permite manter o motor limpo, onde a reserva alcalina neutraliza os compostos ácidos formados pela queima do combustível.
Dispersante	Contribui para manter os resíduos em suspensão para serem removidos pelos filtros, tornando o óleo lubrificante escuro.
Antidesgaste	Melhorar a capacidade da camada de retenção do lubrificante, evitando o contato direto entre as superfícies de atrito.
Inibidores de ferrugem ou corrosão	Metais que podem ser encontrados em um motor (alumínio, magnésio, ligas de cobre, etc) podem tender a sofrer corrosão sob condições de excesso de umidade ou subprodutos ácidos da combustão.
Antiespumante	Mantém o filme de óleo em torno das bolhas de ar suficientemente espessas para permitir a rápida drenagem do óleo e consequente colapso da espuma.

2.5 LUBRIFICAÇÃO AUTOMOTIVA

Os produtos específicos que atendem a lubrificação automotiva possuem características bem definidas para atender classificações e especificações de fabricantes que compõem uma indústria em constante evolução tecnológica (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006).

As principais forças propulsoras de desenvolvimento de novos motores continuam sendo a legislação ambiental quanto ao nível de emissões veiculares, economia de combustível e de consumo do óleo lubrificante, além do desempenho dos equipamentos (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006).

Com a evolução da indústria automobilística, apontando para veículos menores, de alto desempenho e econômicos, os motores também se tornaram menores, trabalhando a temperaturas e pressão interna mais elevadas, com a necessidade de uma eficiência cada vez maior no consumo de combustível (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006).

A tabela 3, a seguir, mostra a evolução da relação de potência dos motores com o volume de lubrificante no cárter, fazendo com que o lubrificante tenha que ter desempenho cada vez maior (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006).

Tabela 3. Potência dos Motores x Volume do Carter (hp/litro)

Ano	Motor a Gasolina	Motor Diesel
1950	10	5
1970	25	8
1990	30	13
2000	40	16

Fonte: (Carreteiro e Belmiro, 2006)

Os óleos para motor são projetados para trabalhar em uma larga faixa de temperatura, permitindo uma partida rápida, reduzir o choque mecânico, prevenir contra o atrito e desgaste das peças móveis, evitar a formação de depósitos na câmara de combustão, prevenir contra ferrugem e corrosão, neutralizando os ácidos gerados na combustão, que são resultado do teor de enxofre do combustível. Além disso, limpar e manter o motor limpo, dispersando os produtos da combustão, colaborar com a refrigeração do motor e evitar a formação de verniz e borra (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006).

A introdução dos aditivos nos óleos lubrificantes e o conseqüente desenvolvimento tecnológico da indústria química permitiram a criação de um sistema de classificação para acompanhamento dos requisitos necessários para atender as funções citadas acima. Esse

sistema promove uma comunicação mais efetiva das informações dos óleos automotivos aos fabricantes de equipamentos, à indústria do petróleo e ao consumidor, além de elaborar definições mais precisas sobre a qualidade do óleo para motores a gasolina e a diesel (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006).

Classificação por Viscosidade – SAE J300

A viscosidade é uma das propriedades mais importantes de um lubrificante, por isso utiliza-se como base a classificação SAE J300 (*Society of Automotive Engineers*) para classificar os óleos de motor exclusivamente pela faixa de viscosidade. Os óleos se dividem em dois grupos: os monoviscosos, introduzidos em 1933, representados por apenas um número, como “30W” ou “10W”, e os multiviscosos, introduzidos em 1955, identificados por dois números, como 5W30, em que “5W” refere-se a partida a frio e “30” o seu comportamento quando o motor já está quente. Com o tempo, revisões na classificação J300 foram feitas para alterar os limites de viscosidade a baixas temperaturas para óleos multiviscosos, pois motores automotivos modernos dão partida a temperaturas mais baixas e com viscosidades mais altas do que aqueles utilizados anteriormente (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006).

Os óleos multiviscosos atendem aos requisitos de mais de um grau de viscosidade da classificação SAE. Um óleo 5W40, por exemplo, significa que possui uma boa fluidez a baixas temperaturas, sendo crítica para a partida do motor, mas também dão a proteção necessária com a viscosidade adequada na temperatura de operação do motor. Essa propriedade é alcançada com óleos de alto índice de viscosidade, ou seja, apresentam uma pequena variação da viscosidade com as mudanças de temperatura (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006).

Quanto mais baixa for a primeira viscosidade, maior será a fluidez do óleo lubrificante em baixa temperatura, o que proporcionará maior proteção nas partidas à frio, já que essa característica possibilita melhor circulação do óleo fazendo com que este alcance as peças críticas, principalmente as que se encontram na parte superior do motor, mais rapidamente (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006).

Já o segundo número diz respeito à viscosidade em alta temperatura (por exemplo, 30 ou 40) que proporciona a formação de película adequada para uma boa lubrificação com o motor quente.

Com o advento de especificações com limites para economia de combustível e a necessidade de se minimizar o desgaste das partes altas do motor, verificou-se que óleos de viscosidade mais baixa apresentavam melhor rendimento, desde que mantivessem uma viscosidade adequada na temperatura de operação do motor. Ao atingirem as partes altas do motor mais rapidamente, evitam o contato prolongado de metal com metal nos primeiros segundos da partida, que é quando o maior desgaste acontece (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006).

Classificação por Serviço - Desempenho

Inicialmente, a qualidade dos óleos para motor era definida exclusivamente pela viscosidade, sem considerar o projeto do motor, seu ambiente operacional e o tipo do combustível utilizado. Em 1970, uma nova categoria foi criada para melhor distinguir o tipo de combustível usado no motor. Ela envolve o trabalho da SAE, que define as necessidades de qualidade do lubrificante, a ASTM (*American Society for Testing Materials*), que desenvolve e seleciona os testes a serem realizados e o API, que define a linguagem para o usuário final (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006).

A classificação API (*American Petroleum Institute*) estabelece um conjunto de testes que define os níveis mínimos de desempenho para o óleo lubrificante para motor automotivo. Esta classificação evolui sistematicamente conforme as demandas para a redução da poluição e do consumo de combustível se tornam mais severas. O aumento na severidade destes requerimentos obriga os fabricantes de automóveis a desenvolverem novos projetos de motores mais eficientes que necessitam de lubrificantes mais modernos (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006).

A classificação API divide os óleos em duas categorias, dependendo do tipo de motor para o qual foram projetados. Se a primeira letra for S, quer dizer que o óleo foi desenvolvido para atender carros flex, movidos a gasolina ou ignição por centelha, etanol e gás natural veicular. Já para motores a diesel ou de ignição por compressão a sigla utilizada é API C (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006).

Na API S, a sigla vem seguida de outra letra, para determinar qual o nível de desempenho o óleo atende. Quanto mais distante a segunda letra estiver do “A” no alfabeto,

mais desenvolvido e recente é o produto. Por exemplo: um óleo API SN é superior a um API SL ou SM, podendo obter um desempenho muito melhor (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006).

Assim como a API estabelece os critérios mínimos de desempenho para os óleos de motor para os Estados Unidos, a ACEA (*European Automobile Manufacturers Association*) é a responsável por desenvolver as especificações dos lubrificantes de motores automotivos para a Europa. Ela possui um sistema de classificação diferente da API, pois considera três sequências para definir a qualidade do óleo em serviço: veículos pesados movidos a diesel, identificada pela letra “Ex” onde x é um número (ex: ACEA E7); veículos leves movidos a diesel ou a gasolina identificada pela sigla “Ax/Bx” (ex: ACEA A3/B4), e finalmente a categoria dedicada aos veículos leves movidos a diesel com sistema de pós tratamento de gases da exaustão com filtro de partículas, identificada pela sigla “Cx” (ex: ACEA C2). Os dois últimos dígitos após cada classificação correspondem ao ano da revisão, por exemplo: A3/B4-12 (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006).

A categoria “Cx” possui como fator determinante a especificação dos limites para os teores de cinzas sulfatadas, fósforo e enxofre nos óleos lubrificantes, causando forte impacto na tecnologia de formulação dos aditivos. Utiliza-se a sigla SAPS para designar os componentes *Sulphated Ash* (cinzas sulfatadas), *Phosphorus* (fósforo) e *Sulphur* (enxofre) (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006).

Preocupadas com os níveis de consumo de combustível, as montadoras asiáticas adotaram sua própria classificação de categorias de desempenho para óleos de motor a gasolina, introduzindo no mercado a denominada ILSAC GF. Em equivalência, pode ser comparada a classificação API, porém incluindo testes para medir a economia de combustível, limites mais restritivos para o fósforo, avaliação da perda de peso nos mancais por corrosão e estabilidade ao cisalhamento e durabilidade do motor (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006).

Quando se trata do desempenho de lubrificantes, a classificação ILSAC GF-5 tem correlação direta com a classificação API SN (Resource Conserving). Um produto que atende os requerimentos GF-5, supera a classificação API SN nos quesitos de economia de combustível e emissões de gases poluentes (CARRETEIRO E BELMIRO, 2006).

Tabela 4. Equivalência de classificações

Categoria	Desempenho básico
ILSAC GF-1	API SH
ILSAC GF-2	API SJ

ILSAC GF-3	API SL
ILSAC GF-4	API SM
ILSAC GF-5	API SN

Fonte: (Carreteiro e Belmiro, 2006)

2.5.1 MOTOR A GASOLINA E A DIESEL

O motor de combustão interna é uma máquina térmica, ou seja, em altas temperaturas transforma a energia decorrente da combustão em energia mecânica. O motor a gasolina e o motor a diesel são exemplos dessas máquinas.

Nos motores movidos a gasolina (Ciclo Otto), o primeiro tempo corresponde a admissão, em que a válvula de admissão se abre, o pistão desce e enche a câmara com a mistura ar/combustível. Em seguida, quando a válvula de admissão se fecha, começa o segundo tempo, compressão, onde o pistão sobe, comprimindo essa mistura. Quando o pistão chega próximo do ponto morto superior (PMS), acontece uma centelha (vela de ignição) que explode a mistura ar/combustível, iniciando o tempo de combustão/explosão, movimentando o pistão para baixo com muita força. Na próxima meia volta do eixo de manivelas ou virabrequim, a válvula de escapamento é aberta e o pistão sobe novamente empurrando todos resíduos para fora da câmara de explosão, constituindo o quarto tempo, a exaustão (ROBERTO, 2016).

Nos motores a diesel, a válvula de admissão se abre e o pistão desce inundando a câmara somente com ar, em seguida, no tempo de compressão, esse ar é comprimido, o que eleva sua temperatura. Quando o pistão chega próximo ao ponto morto superior (PMS), o diesel é injetado a uma pressão de cerca de 200 bar e se inflama instantaneamente ao se deparar com o ar aquecido, essa explosão cria uma grande força de expansão que faz com que o pistão desça para o ponto morto inferior (PMI). Na próxima meia volta do eixo virabrequim, a válvula de escapamento é aberta e o pistão sobe empurrando todos os resíduos para fora, constituindo o quarto tempo de exaustão (ROBERTO, 2016).

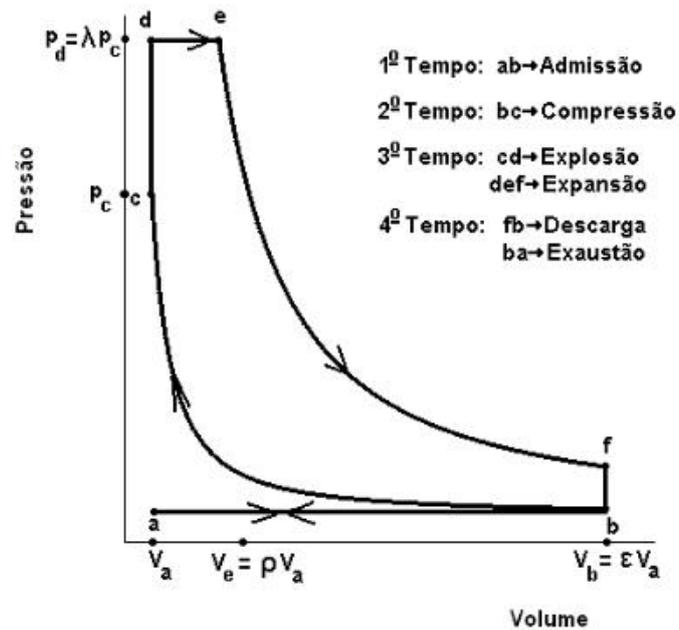


Figura 5. Etapas termodinâmicas do Ciclo Otto – Diesel. Fonte: (SILVEIRA, 2019).

Na figura 5 acima, além da taxa de compressão (representada pelo parâmetro ϵ) diferir entre as máquinas de Otto e Diesel, há também diferenças nos outros dois parâmetros - λ e ρ - apresentados. O parâmetro λ expressa em que proporção a pressão aumenta durante a explosão da mistura gasosa. Este crescimento é maior na máquina Otto, pois a explosão é deflagrada por uma centelha elétrica na vela de ignição. Ocorre então um brusco aumento da pressão, praticamente sem variação de volume, que chega a triplicá-la; isto é, λ é aproximadamente igual a 3 na máquina Otto. Já na máquina de Diesel, a explosão se dá concomitantemente à introdução de combustível no cilindro, determinando que a pressão, sem variar o volume, não cresça muito. Assim, λ é aproximadamente igual a 1,3 para a máquina Diesel (SILVEIRA, 2019).

Atualmente, todos os motores a diesel modernos são equipados com turbocompressor. Isto permite aproveitar os gases de escape para injetar ar na câmara de combustão, criando maior pressão dentro do cilindro, o que acaba se traduzindo num aumento de torque. Isto reduz as perdas durante a fase de admissão e permite ao motor ser mais eficiente na conversão de energia para o virabrequim.

Como no motor a diesel o movimento do pistão é suficiente para aumentar a temperatura pela compressão do ar, possibilitando a explosão no motor, isso faz com que os pistões, as válvulas do cabeçote, os anéis e os cilindros precisem ter uma vedação melhor que no motor a gasolina (BLOG SELFCAR, 2018).

As diferenças entre o motor a diesel e o motor a gasolina na realização do ciclo de combustão influenciam em diversos fatores. Um deles é que a explosão no motor a diesel tem uma duração mais longa, apesar de acontecer com uma intensidade menor. Isso permite que veículos com esse tipo de motor tenham um torque maior, o que os torna ideais para automóveis pesados ou *off road*. Enquanto isso, o ciclo do motor movido a gasolina é baseado em uma única explosão rápida e intensa, resultando em um torque menor, porém com maior geração de energia e, portanto, um aproveitamento melhor quando o veículo está em alta velocidade (BLOG SELFCAR, 2018).

O poder calorífico do diesel (45.500 kJ/kg) é inferior ao da gasolina (45.800 kJ/kg), o que significa que mais calor está contido na gasolina por massa do que no diesel. No entanto, o diesel é mais denso que a gasolina, conseguindo armazenar até mais 15% de energia por volume que a gasolina. Isto significa que, cada vez que se dá a combustão num motor diesel, é exercida mais pressão e transferida mais energia para o pistão, produzindo assim mais torque (CARUSO, 2019).

Uma outra diferença está relacionada a presença de válvula. Nos motores a gasolina, ocorre o controle da entrada de ar por meio de uma válvula borboleta associada ao pedal de aceleração, enquanto que no motor a diesel, o controle é feito por uma bomba injetora e a entrada de ar está sempre livre. Por esse motivo, quando o veículo com motor diesel é acelerado, a rotação do motor é maior e, portanto, ele injeta mais combustível. No caso do veículo com motor a gasolina, a aceleração abre a passagem do ar, isso permite a variação da relação ar/combustível, determinando a rotação do motor (CANAL DA PEÇA, 2019).

O sistema de frenagem também possui diferenças. O motor a gasolina é freado quando se fecha a válvula borboleta, fazendo com que os pistões trabalhem mais para criar o vácuo na câmara de combustão que irá sugar o ar. Já no motor a diesel, como o sistema é diferente, a alternativa encontrada foi colocar uma válvula borboleta no escapamento. Quando essa borboleta é fechada, ela restringe a passagem dos gases de escape, fazendo com que os pistões desacelerem na fase de escape (CANAL DA PEÇA, 2019).

Uma última discordância está relacionada ao tamanho da câmara de combustão. No motor a gasolina, ela é de 8 a 11 vezes menor que a capacidade cúbica do cilindro, ou seja, sua

taxa de compressão é de 8 a 11 vezes por 1. No motor a diesel, a câmara é de 16 a 24 vezes menor que a capacidade cúbica do cilindro, significando uma taxa de compressão muito mais elevada, entre 16 e 24 por 1 (ROBERTO, 2016). A taxa de compressão está diretamente relacionada a temperatura do ar dentro do cilindro, então quanto maior a compressão, maior a temperatura. No motor diesel a temperatura do ar comprimido pode chegar a 800°C, enquanto que nos motores a gasolina não ultrapassa os 450°C (ROBERTO, 2016). Tanto o motor a diesel quanto o motor a gasolina emitem poluentes após a combustão, mas a diferença é que a queima do diesel resulta em hidrocarbonetos mais pesados, que poluem mais (BLOG SELFCAR, 2018).

2.5.2 CARACTERÍSTICAS DO ÓLEO LUBRIFICANTE DE MOTOR

Nos motores de quatro tempos (ciclo otto e diesel) o óleo lubrificante é armazenado no cárter e o fluxo de óleo é feito sob pressão através de galerias existentes no motor.

Todos os óleos de motor durante o uso são submetidos a muitas tensões quando em serviço. Quando esses efeitos são combinados com degradação térmica e esgotamento de aditivos, as propriedades de um óleo mudam de maneira indesejável. Em relação às suas propriedades descritas anteriormente, pode ocorrer nos óleos usados (The International Council on Combustion Engines, 2011):

Tabela 5. Consequência das alterações nas propriedades físico-químicas

Alteração da viscosidade	Contaminação do óleo (insolúveis, combustível, fuligem, partículas e água) e oxidação.
Contaminação	Partículas provenientes de desgaste e corrosão no motor, contaminação por produtos de combustão, água e sistema de arrefecimento.
Diminuição do Total Base Number (TBN)	Devido ao teor de enxofre do combustível usado, consumo de óleo do motor e condições de operação do motor. A neutralização dos ácidos da combustão resulta na formação de depósitos.

Aumento do Total Acid Number (TAN)	Oxidação ou contaminação com produtos ácidos, contribuindo para aumentar a corrosão.
Presença de água	Contaminação do óleo resultante de vazamentos internos (sistema de arrefecimento) ou acúmulo de condensação.
Alteração do ponto de fulgor	Contaminação com combustível e degradação do óleo.
Metais de desgaste	Desgaste de rolamentos, anéis de pistão, camisas do cilindro e outros componentes do motor.
Oxidação	Temperatura e contaminação, assim como a atividade catalítica dos metais de desgaste, como cobre e ferro.
Sulfatação	Com a diminuição do TBN, os subprodutos de sulfato são formados a partir da oxidação dos componentes de enxofre dos aditivos ou da contaminação do combustível.
Nitração	Devido a descarga de gás de escape e uma mistura de ar / combustível pobre.
Fuligem	Combustão incompleta do diesel, mistura ar/ combustível rica.

2.6 PIRÓLISE CATALÍTICA

Segundo Azevedo (2019), a pirólise consiste no aquecimento da matéria orgânica em atmosfera inerte, de forma a promover, neste caso, a decomposição do óleo pesado. Nesse processo são formados componentes mais leves e uma fração mais pesada, chamado coque ou resíduo carbonoso.

A reciclagem de óleo lubrificante usado em óleo combustível ou óleo lubrificante pode ser uma opção adequada para proteger o meio ambiente de resíduos perigosos, pois o resíduo de óleo geralmente consiste em uma mistura de óleo base e aditivos, que apresentam

altas concentrações de metais pesados, vernizes, gomas e compostos asfálticos. Mais de 80% do óleo lubrificante usado é composto de compostos C26-C38, o que significa que ele contém uma grande quantidade de parafinas pesadas. Visando trabalhos futuros sobre pirólise de óleos lubrificantes com catalisador, realizou-se uma revisão da literatura para verificar quais catalisadores podem ser efetivos em aplicações industriais.

Bhaskar *et al.* (2004) relataram o tratamento térmico catalítico de óleo lubrificante usado com catalisadores de óxido de ferro suportados por sílica, sílica-alumina e alumina a 400°C e pressão atmosférica. O catalisador Fe/SiO₂ diminuiu o teor de enxofre de 1640 para 90 ppm e produziu hidrocarbonetos de baixo peso molecular quebrando os hidrocarbonetos de alto peso molecular (28). Lam *et al.* (2010) utilizaram óleo de motor automotivo tratado usando um processo de pirólise induzida por microondas. Os resultados mostraram que tanto o óleo de motor fresco quanto o de resíduos eram compostos principalmente de parafinas lineares e ramificadas (> 85%) e que os hidrocarbonetos de cadeia longa podiam ser convertidos em compostos mais valiosos.

Em 2016, um próximo estudo também de Imtiaz Ahmad *et al.* foi referente a pirólise catalítica de óleo lubrificante de motor com ferrita de estrôncio e bário, permitindo verificar a sua influência nos grupos de hidrocarbonetos, distribuição dos carbonos e propriedades físico-químicas. O catalisador não aumentou o rendimento do produto da pirólise, mas influenciou nas suas propriedades. Os resultados no líquido catalisado indicaram a maior presença de cadeias parafínicas, seguidas por olefinas, o que confirma que o seu uso é adequado como combustível e matéria-prima para petroquímicos. As propriedades do combustível mostraram equivalência com o petro-diesel, o que garante o potencial de sua aplicação como combustível premium.

De acordo com Van de Beld *et al.* (2013), o óleo pirolisado é mais ácido (pH em torno de 3), tem baixo poder de ignição e baixo número de cetano (entre 5 e 25), enquanto que o número de cetano do diesel varia entre 48 e 52. Isso requer mudanças nas partes do motor, como a bomba de combustível e o sistema de injeção. Com isso, o óleo foi testado em motor a diesel e os testes foram bem sucedidos na combustão com a temperatura da entrada de ar sendo aumentada para 100°C – 120°C em um motor com taxa de compressão 17,6. Uma maior taxa de compressão irá resultar em altas temperaturas no cilindro no final da compressão e combustíveis com baixo valor de cetano podem entrar em ignição. A combustão desse tipo de óleo gerou um aumento na emissão de monóxido de carbono e redução na emissão de NOx. A

variação da temperatura no cilindro também reduziu e não foram observadas mudanças significativas em relação ao consumo do óleo. Nesse estudo, o óleo pirolisado foi tratado para reduzir o teor de sólidos, a acidez e melhorar a ignição e a estabilidade térmica.

Os óleos refinados podem substituir satisfatoriamente os óleos básicos de petróleo, desde que o processo de refino tenha removido todos os contaminantes. De fato, o óleo rerrefinado pode ter características superiores de oxidação aos básicos virgens, porque compostos facilmente oxidados terão reagido durante o uso e depois removidos durante o reprocessamento (CAINES E HAYCOOK, 1996).

2.7 ESTUDOS CINÉTICOS POR ANÁLISE TÉRMICA

A investigação da degradação térmica de óleos lubrificantes vem sendo amplamente abordada na literatura científica, em razão de esses serem constituídos majoritariamente de compostos orgânicos. Sabe-se que a suscetibilidade à degradação termo-oxidativa dos lubrificantes está relacionada à natureza de seus constituintes. A oxidação de um hidrocarboneto é um processo termicamente induzido e pode ocorrer em duas faixas de temperaturas: baixas (30-120° C) e altas (> 120° C). O processo é constituído por quatro etapas principais: indução, propagação, ramificação e término. Na fase inicial, ocorre a formação de radicais livres ($R\cdot$), originados da reação do oxigênio com a molécula do hidrocarboneto (RH). Uma vez iniciado o processo de oxidação, os radicais aumentam abruptamente sua concentração, e há propagação da cadeia (autocatálise ou propagação). No estágio final, os radicais reagem entre si para formar compostos estáveis (cetona, aldeído, ácido carboxílico, ésteres, entre outros) (HOURANI *et al.*, 2015).

Diante da importância dos lubrificantes para os setores industrial e automotivo, a degradação térmica e oxidativa desses óleos vem sendo investigada por meio de diferentes técnicas, tais como: calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG). Pela DSC não isotérmica, é possível acompanhar o processo de degradação em amplas faixas de temperatura, além de se obterem informações relativas à temperatura máxima de decomposição. Pela TG é possível avaliar fenômenos físico-químicos, determinar parâmetros cinéticos e a ordem de reação. Outro parâmetro importante para os lubrificantes é o desempenho com relação à redução do atrito entre peças metálicas, pois o desgaste ocorre, normalmente, quando a camada de óleo lubrificante não é espessa o suficiente, gerando maior atrito (MACHADO *et al.*, 2019).

Assim, para ter um controle efetivo do processo, é importante estudar o comportamento da pirólise e seus parâmetros, como a energia de ativação e a temperatura de início da pirólise. Muitos estudos têm sido publicados utilizando técnicas de análise térmica para o estudo de cinética de reações (AZEVEDO, 2019).

Os métodos cinéticos de análise térmica podem ser classificados em isotérmicos e não isotérmicos. Os métodos não isotérmicos, por sua vez, podem ser classificados em métodos derivativos ou diferenciais e métodos integrais.

O método isoconversional é um método não isotérmico que pode ser utilizado para calcular os parâmetros cinéticos de uma reação cuja função de grau de conversão ($f(\alpha)$) não seja conhecida e dessa forma, os cálculos são feitos a partir de um mesmo grau de conversão medido em diferentes razões de aquecimento. Os métodos isoconversionais diferenciais obedecem à seguinte equação (AZEVEDO, 2019):

$$\ln \left[\left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \cdot \beta \right] = \ln \frac{A}{f(\alpha)} - \frac{E_A}{R \cdot T} \quad (Eq 1)$$

Onde α é o grau de conversão, β é a razão de aquecimento, A é o parâmetro pré exponencial, E_a é a energia de ativação, R é a constante geral dos gases perfeitos e T é a temperatura absoluta em graus Kelvin. Nesse caso, assume-se que $f(\alpha)$ é constante para um mesmo grau de conversão e o parâmetro A depende do modelo escolhido para a função do grau de conversão (VYAZOVKIN, 2008). Para cada α , a representação gráfica de $\ln[\beta (d\alpha / dT)]$ em função de $1/T$ é uma reta cuja inclinação pode ser usada para estimar a energia de ativação E_a (AZEVEDO, 2019).

Os métodos isoconversionais integrais obedecem à seguinte equação geral:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (Eq 2)$$

Onde $p(x)$ é uma função da temperatura. Para um valor específico de x , a integral dessa função não tem resolução analítica, mas muitas aproximações tem sido desenvolvidas, como a de Doyle e Coats e Redfern (HAN, 2014).

O método de Ozawa-Flynn-Wall é um método isoconversional integral cuja equação, na sua forma linearizada, é:

$$\ln \beta = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{AE}{Rg(\alpha)} \quad (\text{Eq 3})$$

A vantagem desses métodos é que a energia de ativação calculada apresenta valores consistentes com aqueles calculados por métodos isotérmicos. No entanto, o valor de A não pode ser calculado sem o conhecimento da função do grau de conversão $f(\alpha)$ (AZEVEDO, 2019).

De acordo com a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC), os métodos isoconversionais são indicados para análise de reações complexas, como combustíveis fósseis, pois dependem apenas da temperatura e do grau de conversão, sem a necessidade de assumir um modelo de reação (AZEVEDO, 2019).

TG tem sido frequentemente usado para calcular os parâmetros cinéticos de decomposição de composto de hidrocarboneto durante a pirólise (BARNETO *et al.* 2014; KIM *et al.* 2003). Os métodos de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Ozawa-Flynn-Wall (OFW) são dois modelos comumente usados para análise cinética do processo de pirólise, devido à sua generalidade, precisão desejável e suposições racionais (FLYNN E WALL, 1966; KISSINGER, 1957; VYAZOVKIN, 2008).

CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Óleo Lubrificante Novo e Usado

- Óleo de motor a diesel “A”: óleo de base mineral produzido por uma indústria brasileira. De acordo com as especificações do fabricante, este lubrificante é parafínico, sendo utilizado na lubrificação de motores quatro tempos de veículos movidos a diesel aspirados ou turboalimentados, com ou sem sistema de pós-tratamento do tipo SCR (redução catalítica seletiva). Possui as classificações de desempenho API CI-4/SL e ACEA E7-12, com uma análise típica de massa específica $0,8716 \text{ g/cm}^3$ e viscosidade SAE 15W40.

- Óleo de motor a gasolina “B”: óleo de base sintética produzido por uma indústria brasileira. De acordo com as especificações do fabricante, este lubrificante de cadeia parafínica possui classificação de desempenho API SN e ACEA A3/B4-12, sendo utilizado na lubrificação de motores automotivos quatro tempos, trabalhando com gasolina, etanol e gás natural. Possui uma análise típica do fabricante de massa específica de $0,8516 \text{ g/cm}^3$ e viscosidade SAE de 5W40.

- Em relação as amostras dos óleos A e B usados, não são conhecidos os tempos de uso de cada um.

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Caracterização dos óleos lubrificantes

- Determinação da viscosidade: utilizou-se o viscosímetro cinemático automático da marca Cannon modelo CAV 2100 para o cálculo da viscosidade a 100°C (mm^2/s), seguindo a norma ASTM D445, na qual se adiciona a amostra em um tubo capilar, medindo o tempo em que a amostra leva para ir de um ponto ao outro por gravidade, sendo este tempo multiplicado por um fator característico do tubo, relacionando o tempo à viscosidade da amostra.

- Determinação do TBN: utilizou-se o equipamento da Metrohm modelo 814 para titulação potenciométrica automática, seguindo a norma ASTM D2896. A titulação com ácido determina a alcalinidade do óleo, que é quantidade de ácido clorídrico ou ácido perclórico

necessária para neutralizar um grama de óleo, expressa em termos do número equivalente de miligramas de hidróxido de potássio (mg KOH/g).

- Determinação do ponto de fulgor: seguindo a norma ASTM D92, a amostra contida em um vaso fechado é aquecida lentamente enquanto uma chama passa sob a mesma em intervalos regulares. Desse modo, obtém-se a menor temperatura de ignição do vapor da amostra. Utilizou-se o equipamento do fabricante Grabner Instruments, modelo FLAH.

- Determinação dos metais: utilização do espectrômetro de emissão atômica com eletrodo de disco rotativo (RDE), seguindo a norma ASTM D6595. Utilizou-se o equipamento da Spectro, modelo Spectroil M/R-W.

- Caracterização por análise térmica: pesaram-se, aproximadamente, 10 miligramas de cada uma das amostras, óleo novo e usado. Estas foram colocadas para aquecimento em cadinhos abertos de alumina até 800°C no equipamento da TA Instruments Q-600 na razão de aquecimento 10°C.min⁻¹. Foram feitos ensaios com atmosfera oxidante, utilizando ar como gás de arraste, e atmosfera inerte, utilizando nitrogênio. Em ambos os casos a vazão foi de 100 mL.min⁻¹. Com isso, obtiveram-se as curvas TG, DTG e DSC.

3.2.2 Cálculo do teor de resíduo carbonoso

Durante a análise térmica em ar, todos os componentes orgânicos são eliminados por volatilização e/ou queima, e os inorgânicos sofrem as volatilizações e decomposições térmicas que possam ocorrer na faixa de temperatura de análise, restando na massa calcinada óxidos e sais inorgânicos, que não se decompõem (AZEVEDO, 2019).

Durante a análise térmica em nitrogênio, que simula o que ocorre no processo de pirólise, os componentes inorgânicos e orgânicos sofrem volatilizações e decomposições térmicas, mas geram um resíduo carbonoso sólido, conhecido como coque, que fica aderido aos produtos calcinados inorgânicos. A diferença entre as curvas TG obtidas em nitrogênio e ar permite a quantificação desse resíduo (AZEVEDO, 2019).

3.2.3 Espectroscopia no Infravermelho

As análises foram realizadas em Equipamento FTIR Nicolet 6700 utilizando filme em pastilha de KBr, detector DTGS KBr na região do IV médio (4000-400 cm⁻¹) com 16 scans e resolução de 4 cm⁻¹.

3.2.4 Estudo Cinético

Utilizou-se o mesmo equipamento de análise térmica, razões de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 800°C em N_2 com vazão de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de gás em cadinhos de alumina. O objetivo destas análises foi promover uma separação mais lenta das etapas de perda de massa, de forma a realizar os estudos cinéticos utilizando os métodos isoconversionais.

Para o método de Ozawa-Flynn-Wall (Eq.1) sem aproximação, foram medidas, pela curva TG, as temperaturas correspondentes aos graus de conversão, utilizando intervalos de 10% e levando em consideração a conversão a partir da massa inicial de amostra. Foi plotado em um gráfico $\ln \beta$ em função de $1/T$, utilizando a temperatura em Kelvin e para cada grau de conversão foram obtidas retas correspondentes, cujas equações e coeficientes de correlação foram avaliados. A partir do coeficiente angular de cada reta isoconversional foram obtidos os valores de energia de ativação, multiplicando o coeficiente angular por R (Eq. 4):

$$\ln \beta = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + cte \quad (\text{Eq 4})$$

$$E = \text{coeficiente angular} \cdot (-R)$$

Para o método isoconversional de Kissinger-Akahira-Sunose (Eq. 5) utilizaram-se as curvas TG para medir a temperatura equivalente em cada grau de conversão, entre 10% e 90% e com as mesmas razões de aquecimento que no método anterior. A energia de ativação foi calculada para cada grau de conversão a partir do gráfico $\ln \beta/T^2 \times 1/T$.

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{A \cdot R}{E \alpha \cdot g(\alpha)} - \frac{E \alpha}{R \cdot T} \quad (\text{Eq 5})$$

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 RESULTADOS DO ÓLEO A

4.1.1 Propriedades

Tabela 6. Comparação entre as propriedades dos óleos novo e usado

Análises	Óleo Novo	Óleo Usado
Viscosidade a 100°C (mm ² /s)	14,71	12,33
Ponto de Fulgor (°C)	212,1	196,1
TBN (mg KOH/g)	10,70	9,72
Cálcio (ppm)	1966	1787
Fósforo (ppm)	873	779
Zinco (ppm)	1171	911
Magnésio (ppm)	11	9
Ferro (ppm)	-	12,97
Cobre (ppm)	-	8,27

O decaimento nas propriedades do óleo é esperado conforme o seu uso. Para um óleo 15W40, a viscosidade a 100°C varia entre 12,5 mm²/s e 16,3 mm²/s. Portanto, ainda está dentro da faixa de especificação. A variação observada no ponto de fulgor e no TBN também é normal e dentro da especificação. Para que um óleo usado tivesse que ser trocado, o TBN deveria ter um decaimento de 75% do seu valor. Além disso, a tendência é que ocorra o desgaste dos metais aditivos durante o uso, já que eles atuam como uma reserva alcalina, também neutralizando a formação dos ácidos formados, por isso observa-se um leve decaimento. Em relação aos metais de desgaste, para estarem em um valor condenatório, o ferro deveria ser maior que 100 ppm e o cobre maior que 40 ppm. Com isso, conclui-se que o óleo usado ainda está em boas condições de uso (The International Council on Combustion Engines, 2011).

4.1.2 Caracterização por análise térmica

4.1.2.1 Óleo Novo

Na Figura 6, mostram-se as curvas TG, DTG e DSC em ar da amostra de óleo novo. Observa-se que a Tonset, para a decomposição, é 274,7°C e a temperatura de início de perda de massa é de 131,9°C. Pela análise da curva DTG observam-se duas etapas de perda de massa principais, sendo a primeira com máximo em 312,7°C, sendo correspondente a oxidação do óleo básico de cadeia parafínica, e seguida por 409,45°C, devido a oxidação de outros

componentes orgânicos. Na curva DSC, a partir de 550°C, considerou-se uma variação da linha base e não um pico endotérmico, já que a massa do óleo já foi totalmente consumida.

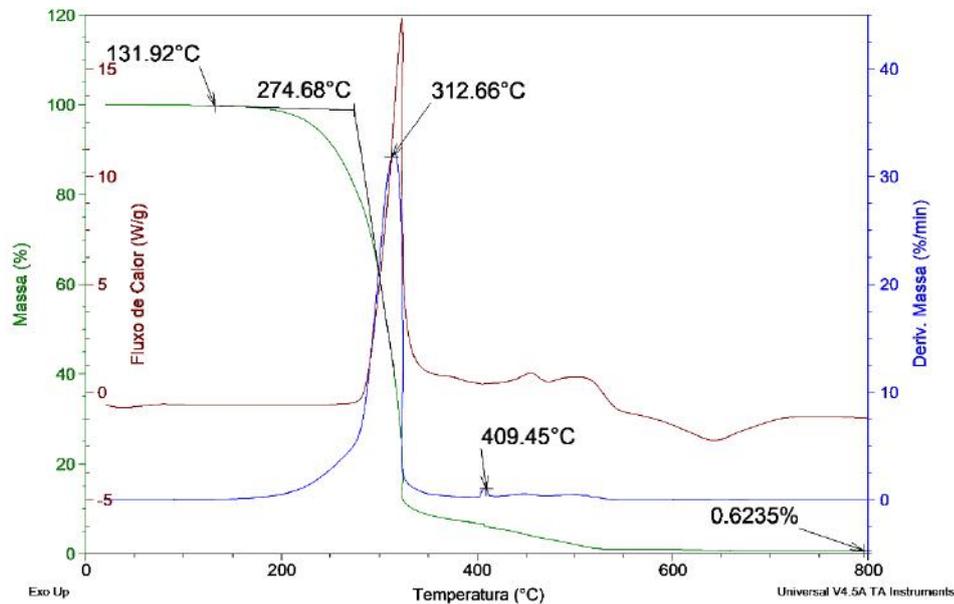


Figura 6. Curvas TG, DTG e DSC da amostra de Óleo novo a 10°C.min⁻¹ em ar.

Na Figura 7, é mostrado as análises TG, DTG e DSC da amostra de Óleo novo em atmosfera inerte. A perda de massa se inicia em 128,9°C com a volatilização da água ou de materiais orgânicos voláteis que estejam presentes na composição do óleo. Tonset de 262,5°C. A principal perda da DTG é em 327°C, que corresponde a uma conversão de 37,8% da massa. Em ambiente inerte, é possível observar melhor o segundo pico na curva DTG, visto que nesse caso ocorre pirólise dos materiais e não combustão.

Os picos da curva DSC, 324,8°C e 413,9°C, correspondem ao craqueamento térmico. A sobreposição de fenômenos endo e exotérmicos é caracterizada pelo balanceamento na liberação e absorção de calor, sendo decorrentes da combustão de produtos oxigenados. Assim, pode-se entender que há a presença de produtos gasosos oxigenados os quais são formados a partir da decomposição do óleo e que podem reagir com a própria amostra de óleo.

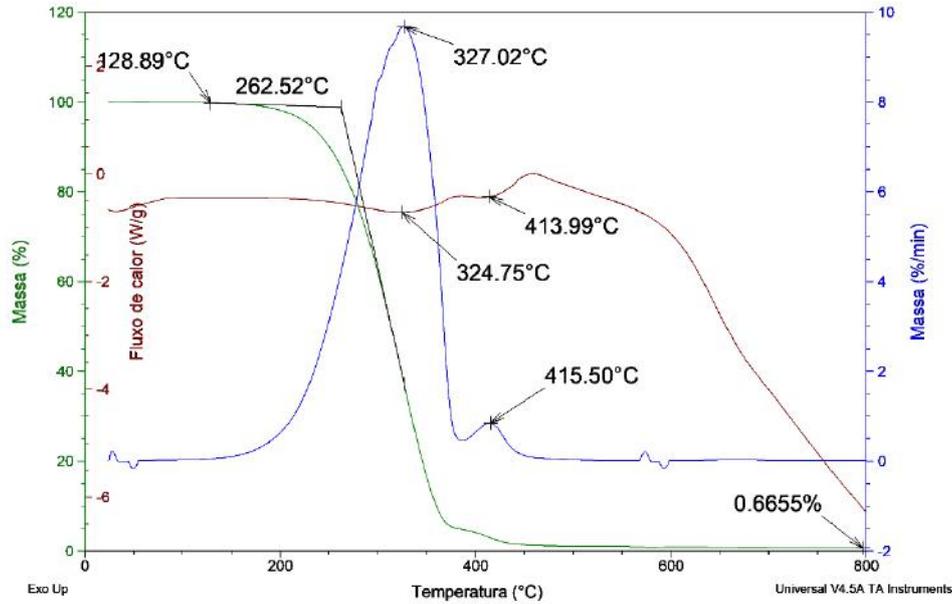


Figura 7. Curvas TG, DTG e DSC da amostra de Óleo novo a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em N_2 .

4.1.2.2 Óleo Usado

Na figura 8, mostra-se a curva TG/ DTG e DSC para o óleo usado. Em atmosfera oxidante possui como temperatura de início de perda de massa $137,2^{\circ}\text{C}$ e Tonset $270,7^{\circ}\text{C}$. A alteração de massa da curva TG se relaciona com os picos da curva DTG.

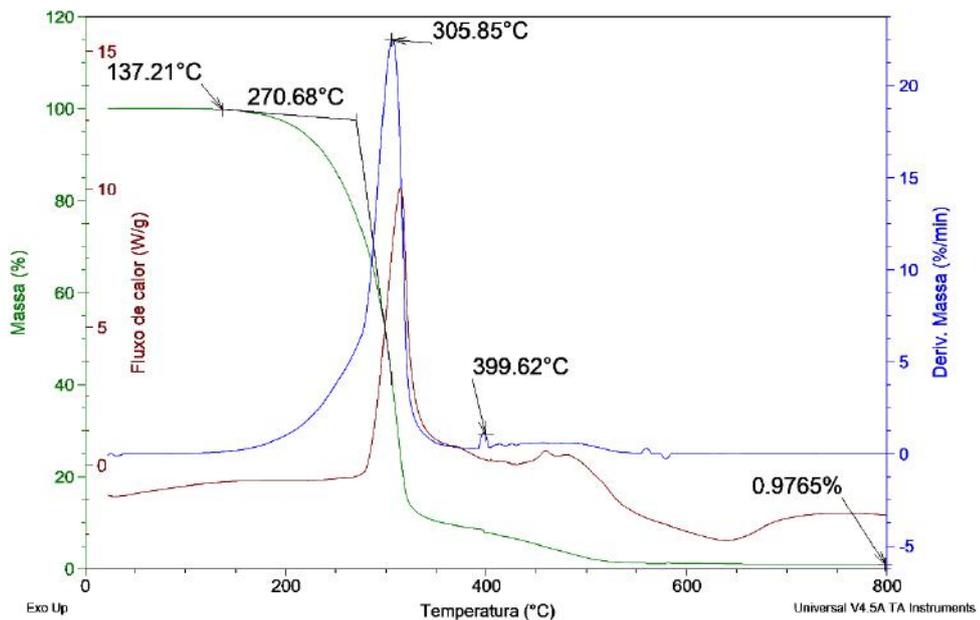


Figura 8. Curvas TG, DTG e DSC da amostra de Óleo usado a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em ar.

Na Figura 9, é possível observar as curvas TG, DTG e DSC para o óleo usado em atmosfera inerte. A perda de massa se inicia em 127,1°C com a volatilização da água e Tonset de 261,0°C. A primeira perda é representada pela DTG com máximo em 324,0°C e corresponde a uma conversão de 39,6%. O segundo pico em 413,2°C já corresponde à decomposição de produtos de massa intermediária.

Os picos seguintes da DSC, 328,5°C e 415,5°C correspondem ao craqueamento – produtos oxigenados que reagem com o óleo. Como no óleo novo, também é esperada a sobreposição de eventos exo e endotérmicos, indicando a possível ocorrência de pequenas combustões de produtos oxigenados, mesmo em atmosfera inerte.

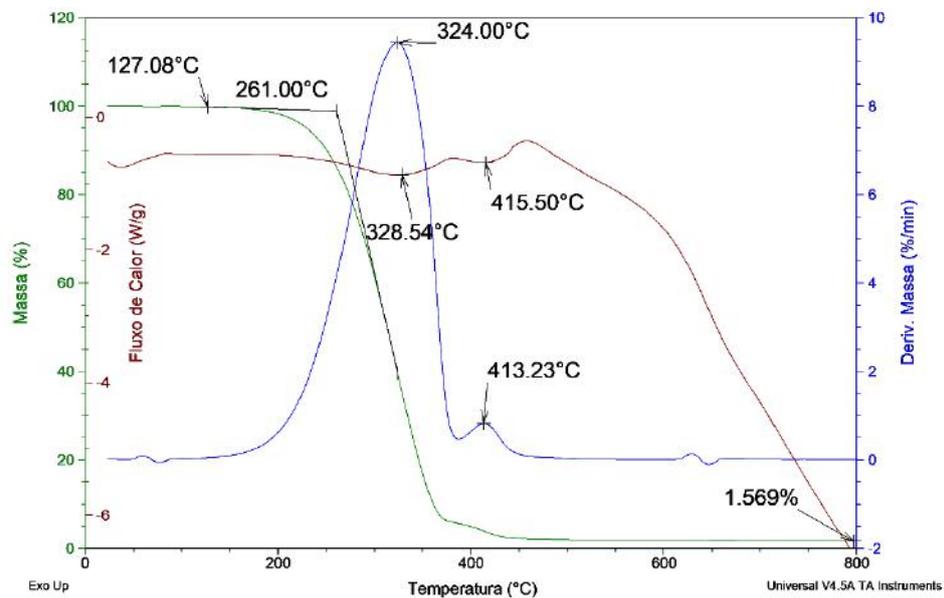


Figura 9. Curvas TG, DTG e DSC da amostra de Óleo usado a 10°C.min⁻¹ em N₂.

Nas análises em nitrogênio, observa-se que, para todos os óleos, a evolução dos voláteis ocorre em uma ampla faixa de temperatura de 150-400°C.

4.1.3 Cálculo do teor de resíduo carbonoso

Na análise em N₂ ocorrem volatilização, a temperaturas mais baixas, e craqueamento térmico dos compostos orgânicos a temperaturas maiores. Em ar ocorre a combustão do material orgânico de forma que, é possível considerar que a 800°C todo o material orgânico presente foi decomposto, restando apenas material inorgânico. O teor de coque ou resíduo carbonoso é formado apenas sob atmosfera inerte, a partir da decomposição do material

orgânico mais pesado, que forma compostos orgânicos mais leves e um material mais pesado, constituído principalmente por carbono, que pode ser chamado de coque ou material carbonoso. Nesse caso, a partir das diferenças entre as curvas TG em N₂ e em ar é possível estimar o teor de resíduo carbonoso formado em função da temperatura.

Na Figura 10, que mostra a subtração entre as curvas TG em nitrogênio e ar para o óleo novo, é possível observar que o máximo teor de coque é formado à temperatura 324,9°C, se reduzindo com o aumento da temperatura.

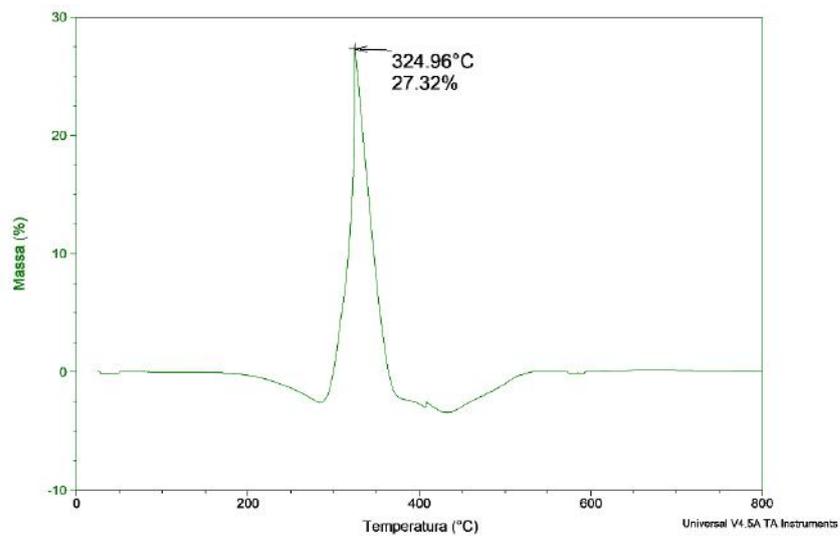


Figura 10. Curva TG de formação de coque em função da temperatura para a pirólise do óleo novo.

Já na Figura 11, que mostra a subtração entre as curvas TG em nitrogênio e ar para o óleo usado, o teor de formação de coque é máximo em 319,3°C.

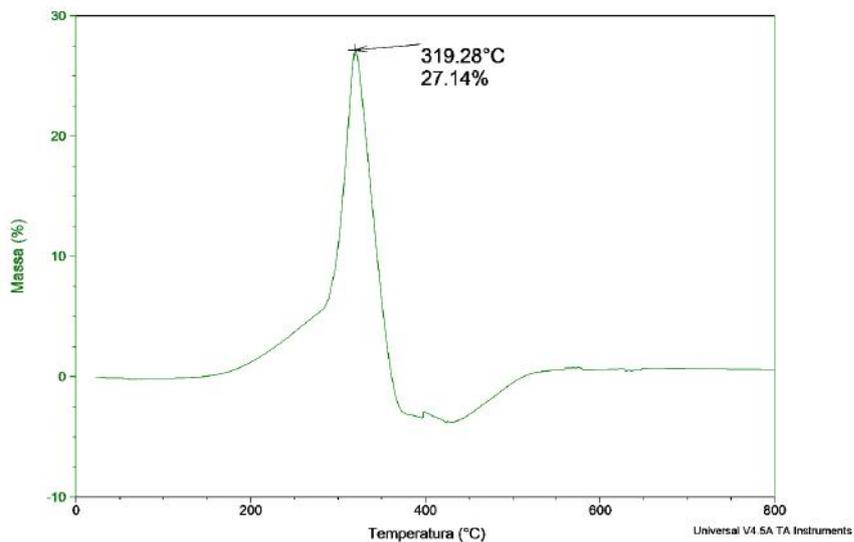


Figura 11. Curva TG de formação de coque em função da temperatura para a pirólise do óleo usado.

A decomposição térmica dos hidrocarbonetos, ou seja, o seu craqueamento térmico, que é obtido pela exposição a alta temperatura, sob atmosfera inerte e em curto intervalo de tempo, faz com que ocorram reações em cadeia que levam à formação de coque. No óleo usado, como a carga é mais pesada e, portanto, deficitária em hidrogênio, além do enriquecimento em produtos mais leves, obrigatoriamente, existirá um produto com teor de carbono maior do que a carga (LIMA, 2011).

A tendência ao craqueamento térmico é maior para os hidrocarbonetos parafínicos, seguidos dos olefínicos, dos naftênicos e finalmente dos aromáticos. Tais reações são endotérmicas e, por isso, precisam de um fornecimento externo de energia. Os hidrocarbonetos parafínicos sofrem um craqueamento primário compostos, principalmente, por reações de decomposição homolítica e desidrogenação (LIMA, 2011).

Comparando um óleo usado com um novo, a probabilidade de ocorrerem reações de desidrogenação de cadeias parafínicas diminui à medida que a massa molar aumenta. Com isso, pode-se esperar a formação de coque devido às reações secundárias (polimerização) envolvendo os olefínicos formados nas reações do craqueamento primário (LIMA, 2011).

4.1.4 Comparação entre óleo novo e usado

Os parâmetros térmicos extraídos das curvas TG, DTG e DSC em atmosfera inerte (N₂) estão expostos na Tabela 7 abaixo.

Tabela 7. Comparação entre as propriedades térmicas dos óleos novo e usado.

Propriedades	Óleo Novo	Óleo Usado
T inicial de perda de massa	128,9°C	127,1°C
T onset	262,5°C	261,0°C
T de formação de coque	324,9°C	319,3°C
Coque	27,32 %	27,14 %
DTG pico máximo	327,0°C	324,0°C

Observa-se que o óleo usado possui a menor Tonset, isso significa que possui maior facilidade em se degradar. As diferenças de temperatura observadas entre o início da perda de massa e do pico da DTG podem estar relacionadas às diferentes composições químicas de cada óleo mineral. A maior temperatura de pico foi observada para o óleo novo em razão,

provavelmente, de sua maior viscosidade estabilidade térmica, em comparação ao óleo usado que já possui compostos mais oxigenados e degradados. De fato, óleos com viscosidade mais alta degradam a temperaturas superiores às de óleos de baixa viscosidade (MACHADO *et al*, 2019).

Pela tabela inicial de propriedades dos óleos, percebe-se que o óleo usado ainda é parecido com a amostra de óleo novo, permitindo que ainda esteja em condições de uso no equipamento. Isso se deve pelo fato de que, mesmo que haja fuligem decorrente da queima do combustível, assim como compostos nitrogenados e sulfatados decorrentes da redução da reserva alcalina para neutralizar os compostos ácidos e a presença de metais de desgaste, como ferro e cobre, seus valores não são altos o suficiente para serem condenatórios para a carga utilizada. Por conta disso, é possível notar a coerência dos resultados da análise térmica em também não serem discrepantes entre si. Isso também pode ser comprovado pela análise de infravermelho a seguir.

4.1.5 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho

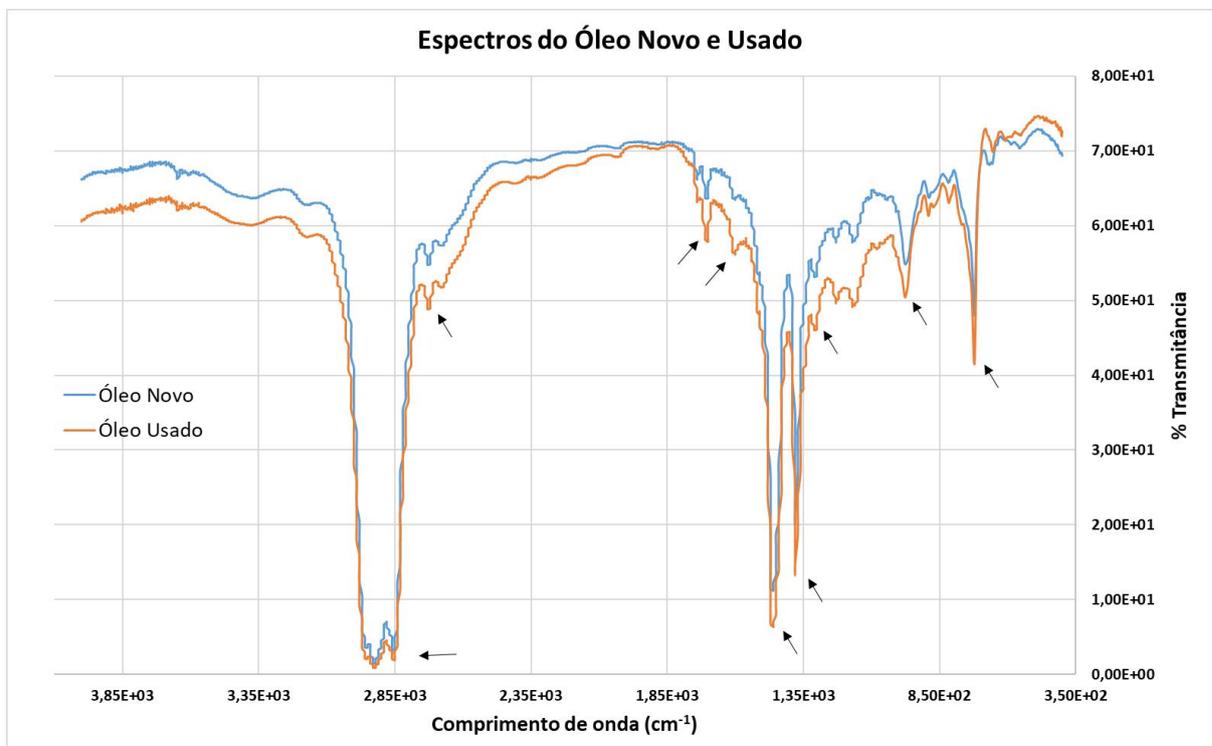


Figura 12. Comparação entre os espectros do óleo A novo e usado

Na figura 12 acima, percebe-se o surgimento de bandas relativas à vibração da carbonila (C=O) em torno de 1700cm^{-1} e 1610cm^{-1} , o que pode ser atribuído a reações de oxidação sofrida pelo óleo, formando compostos carbonilados, como: ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos. Bandas fracas entre 1000 e 800cm^{-1} são associadas a ligações C-C, e usualmente são sobrepostas por bandas largas do grupo OH associadas a dímeros de ácidos carboxílicos a 978cm^{-1} , observado no óleo usado. A intensificação dessa mesma banda larga do grupo OH característico de ácidos carboxílicos indica que a degradação do óleo lubrificante ocorre por reação de oxidação (LOPES E CARVALHO, 2007).

Quanto às bandas C-H, não foram observadas alterações significativas entre a amostra degradada e não degradada. A deformação C-H é caracterizada pela presença de bandas em 1460cm^{-1} e 1380cm^{-1} , representativas desse grupo. O trecho C-H para o grupo $-\text{CH}_2$ aparece em 2900 e 2850cm^{-1} , e essa última banda se torna mais intensa nos óleos degradados. As bandas de deformação assimétrica C-H para $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$ são observadas em 721 e 1380cm^{-1} , respectivamente. A banda em 1580cm^{-1} provavelmente indica a ligação C-C aromática (SANTOS *et al*, 2007).

A presença de uma banda a 2730cm^{-1} em todas as amostras refere-se a alguns compostos de enxofre. As bandas atribuídas às vibrações axiais C-C são fracas e são observadas na região entre 1200 e 800cm^{-1} . Bandas entre 800 e 1400cm^{-1} apresentando vários picos podem representar as ligações C-O associadas a uma variedade de compostos orgânicos oxigenados. Algumas dessas bandas podem ser atribuídas a compostos sulfonados ou a outras substâncias contendo compostos de enxofre, produzido após a degradação ou presente inicialmente nos óleos lubrificantes (SANTOS *et al*, 2007).

4.1.6 Estudo Cinético da pirólise do óleo

4.1.6.1 Método de Ozawa-Flynn-Wall

4.1.6.1.1 Óleo Novo

O método isoconvensional de Ozawa-Flynn-Wall foi aplicado às curvas de análise térmica da amostra de óleo novo em N_2 e foi aplicado para conversões entre 10% e 90% e o estudo cinético foi realizado a partir das curvas TG mostradas na Figura 13. Na Tabela 8 são mostradas as temperaturas medidas em cada grau de conversão para cada razão de aquecimento.

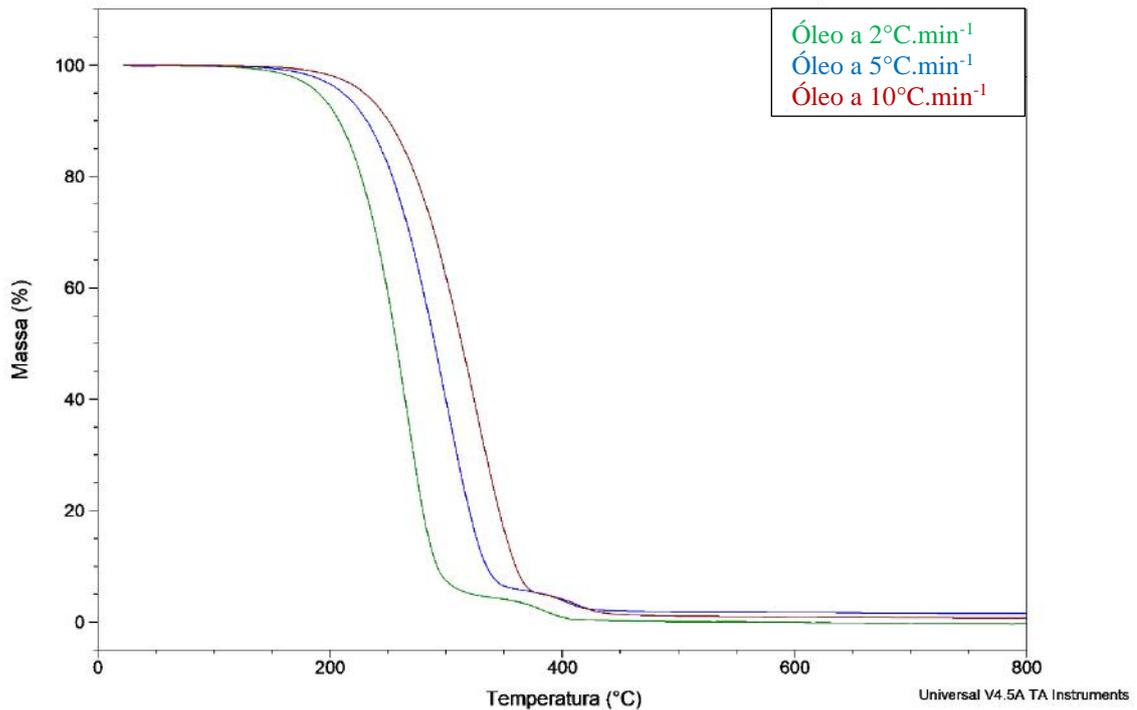


Figura 13. Curvas TG do óleo novo a 2, 5 e 10°C.min⁻¹ em cadinho de alumina.

Tabela 8. Temperaturas medidas para cada grau de conversão a partir das curvas TG 2, 5 e 10°C.min⁻¹

Grau de conversão (%)	2°C.min⁻¹ (°C)	5°C.min⁻¹ (°C)	10°C.min⁻¹ (°C)
10	208,2	232,1	250,8
20	227,7	254,3	274,7
30	240,1	268,5	290,7
40	249,0	280,1	302,3
50	257,9	290,7	313,8
60	265,0	300,5	324,5
70	272,1	309,4	335,1
80	280,1	320,9	346,7
90	290,7	333,4	358,2

O método de OFW só pôde ser aplicado até 90% de conversão, cujas temperaturas são inferiores a 400°C, que corresponde, de maneira predominante, a etapas de volatilização. A partir deste grau de conversão os valores do coeficiente de correlação não foram adequados. A recomendação da ICTAC (Confederação Internacional de Análise Térmica) é que os estudos

cinéticos por análise térmica sejam feitos a baixas razões de aquecimento (no máximo 20 K.min⁻¹) e que seja utilizado no máximo 10 mg de amostra para evitar gradientes entre a temperatura real da amostra e a temperatura medida (GAMLIN *et al*, 2002).

Os coeficientes de determinação, apresentados na Figura 14, mostram que o modelo proposto se ajusta ao processo térmico em questão. As linhas paralelas indicam que há pouca mudança na energia de ativação de degradação durante o processo térmico (GAMLIN *et al*, 2002).

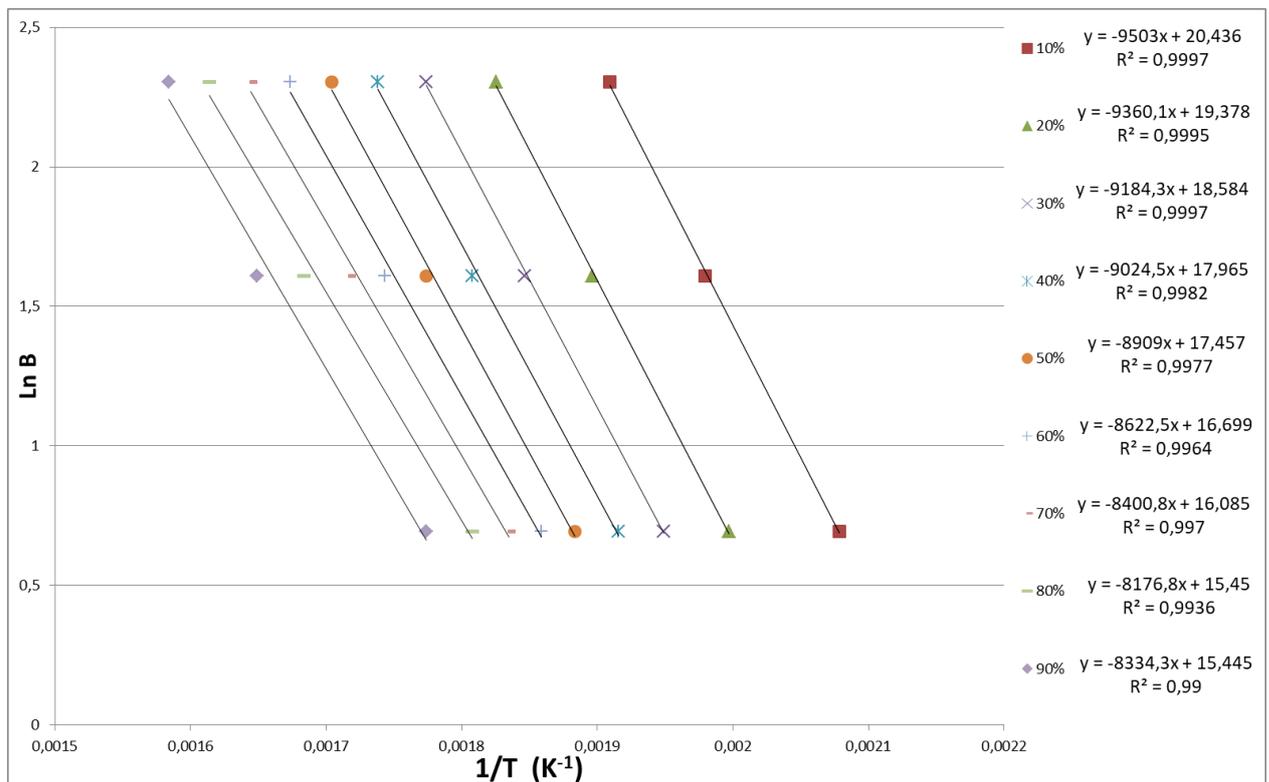


Figura 14. Curvas isoconversionais utilizando o método de OFW da pirólise do óleo novo (2, 5 e 10°C.min⁻¹).

Para o cálculo de E_a é necessário multiplicar o coeficiente angular por $-R$, cujo valor utilizado foi de $-8,314$ J/mol.K. Os valores foram calculados em J/mol e transformados em kJ/mol e estão apresentados na Tabela 9. Foi observado que a energia de ativação apresentou um leve decréscimo ao longo da conversão. Isso pode ser devido à maior presença de compostos voláteis no início da pirólise, a baixos graus de conversão. Neste caso, hidrocarbonetos de baixa massa molecular apresentam um alto calor de volatilização e a baixas temperaturas ocorre predominantemente a volatilização, o que explica o comportamento verificado. Com o aumento da temperatura e do grau de conversão, começa a ocorrer o craqueamento térmico dos orgânicos intermediários e pesados. As moléculas mais leves são volatilizadas inicialmente e moléculas mais pesadas sofrem craqueamento.

Tabela 9. Energia de ativação em função do grau de conversão para a pirólise de óleo novo utilizando o método OFW.

Grau de conversão (%)	Ea (kJ/mol)
10	79,01
20	77,82
30	76,36
40	75,03
50	74,07
60	71,69
70	69,84
80	67,98
90	69,29

4.1.6.1.2 Óleo Usado

Abaixo, na Figura 15, pode-se observar a perda de massa representada pelas curvas TG do estudo cinético do óleo usado sob as taxas 2, 5 e 10°C.min⁻¹. A degradação térmica do óleo, nas três taxas de aquecimento, finalizou com temperaturas superiores a 350 °C. Os parâmetros térmicos extraídos das curvas estão expostos na Tabela 10.

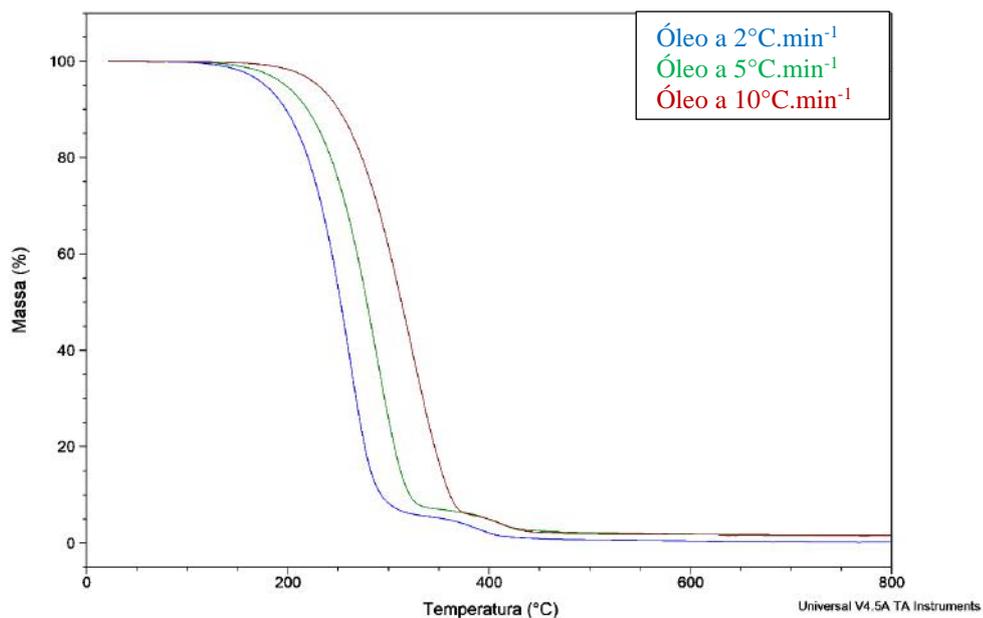


Figura 15. Curvas TG do óleo usado a 2, 5 e 10°C.min⁻¹ em cadinho de alumina.

A Tabela 10 abaixo indica as temperaturas para cada grau de conversão em cada razão de aquecimento. Pode-se observar que a amostra de óleo novo (maior viscosidade), se decompõe a temperaturas mais altas do que a amostra de óleo usado (viscosidade menor). Isso indica que o óleo novo possui maior estabilidade térmica (menor volatilidade).

Tabela 10. Temperaturas medidas para cada grau de conversão a partir das curvas TG 2, 5 e 10°C.min⁻¹.

Grau de conversão (%)	2°C.min ⁻¹ (°C)	5°C.min ⁻¹ (°C)	10°C.min ⁻¹ (°C)
10	195,7	217,9	248,1
20	218,8	241,9	273,0
30	233,0	257,9	288,9
40	243,7	268,5	301,4
50	251,7	278,3	312,1
60	259,7	287,2	322,7
70	267,7	296,1	333,4
80	275,7	304,9	344,9
90	291,6	320,9	360,0

Pela Figura 16, observa-se que o modelo foi bem ajustado, já que os coeficientes de determinação são maiores que 0,98.

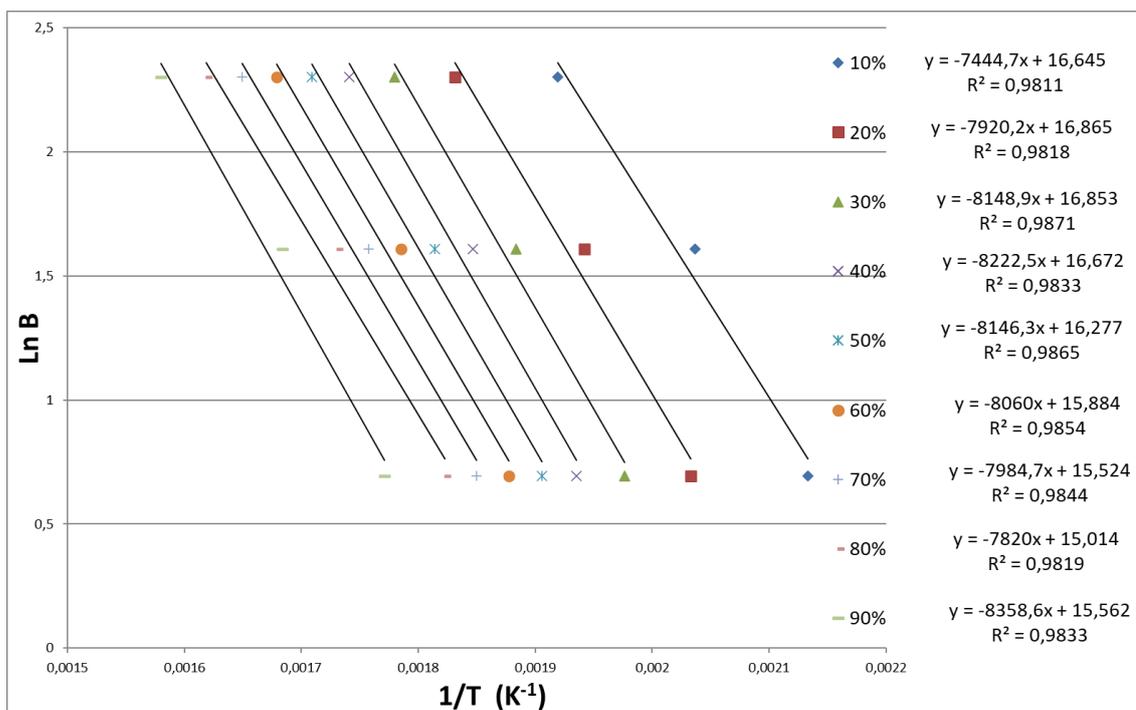


Figura 16. Curvas isoconversionais utilizando o método de OFW da pirólise do óleo usado (2, 5 e 10°C.min⁻¹).

De acordo com a tabela 11, foi observado que a energia de ativação possui pouca variação em cada grau de conversão. Por ser um óleo usado, pode ocorrer a maior presença de água no início da pirólise, a baixos graus de conversão. Geralmente a elevada temperatura de operação do motor volatiliza essa água antes de ocorrer a queima. A água apresenta um alto calor de volatilização e a baixas temperaturas ocorre predominantemente a volatilização da água e dos hidrocarbonetos de baixa massa molecular (AZEVEDO, 2019).

Com o aumento da temperatura e do grau de conversão, começa a ocorrer a volatilização e craqueamento térmico dos orgânicos. As moléculas mais leves são volatilizadas inicialmente e moléculas mais pesadas sofrem craqueamento, por isso é esperado que a energia de ativação para esses processos seja maior (AZEVEDO, 2019).

Tabela 11. Energia de ativação em função do grau de conversão para a pirólise de óleo usado utilizando o método OFW.

Grau de conversão (%)	Ea (kJ/mol)
10	61,90
20	65,85
30	67,75
40	68,36
50	67,73
60	67,01
70	66,38
80	65,02
90	69,49

4.1.6.2 Método de Kissinger-Akahira-Sunose

4.1.6.2.1 Óleo Novo

Para estudo da cinética de pirólise foi utilizado também o método isoconversional de Kissinger-Akahira-Sunose e as curvas estão apresentadas na Figura 17. As energias de ativação calculadas por este método apresentaram valores próximos aos calculados pelo método de OFW, usando cadinhos abertos de alumina, conforme se observa na Tabela 12. Ambas apresentam o mesmo padrão de comportamento dentro da faixa de grau de conversão analisada.

Ocorreu uma diminuição da energia de ativação até atingir um valor mínimo em 80% de conversão, ocorrendo em seguida um pequeno aumento a 90%, devido a presença de compostos pesados e inorgânicos.

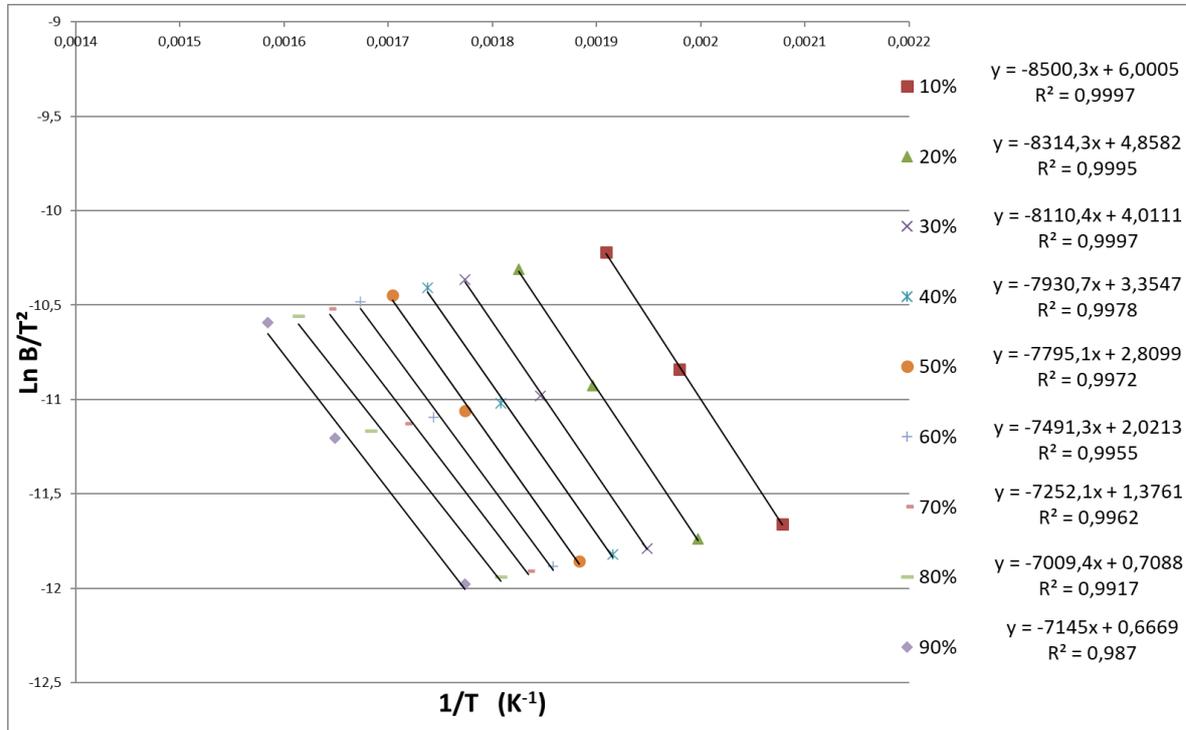


Figura 17. Curvas isoconversionais para a cinética de pirólise da amostra de óleo novo utilizando o método de Kissinger- Akahira-Sunose ($\beta = 2, 5$ e $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Tabela 12. Energias de ativação em função do grau de conversão calculadas usando o método KAS.

Grau de Conversão (%)	Ea (kJ/mol)
10	70,67
20	69,13
30	67,43
40	65,94
50	64,81
60	62,28
70	60,29
80	58,28
90	59,40

Os valores da energia de ativação se encontram constantes acima de uma certa faixa de conversão, o que significa a estabilidade do óleo do motor nessa faixa. Apesar dos métodos isoconversionais serem utilizados quando não se sabe a ordem da reação, pelo ajuste das retas paralelas nos gráficos dos modelos OZW e KAS, pode-se assumir que a perda de massa observada é governada por uma única etapa de reação principal. Qualquer aumento ou diminuição da energia de ativação com a conversão é uma indicação de ganho ou perda de estabilidade térmica, respectivamente (TRIPATHI E VINU, 2015).

De acordo com a figura 18 abaixo, que mostra a comparação entre as energias de ativação com base em cada conversão do modelo OFW e do modelo KAS, pode-se concluir que os métodos e assim, os resultados, são semelhantes entre si. Portanto, na sequência do estudo neste trabalho, optou-se por continuar com o modelo de Ozawa-Flynn-Wall.

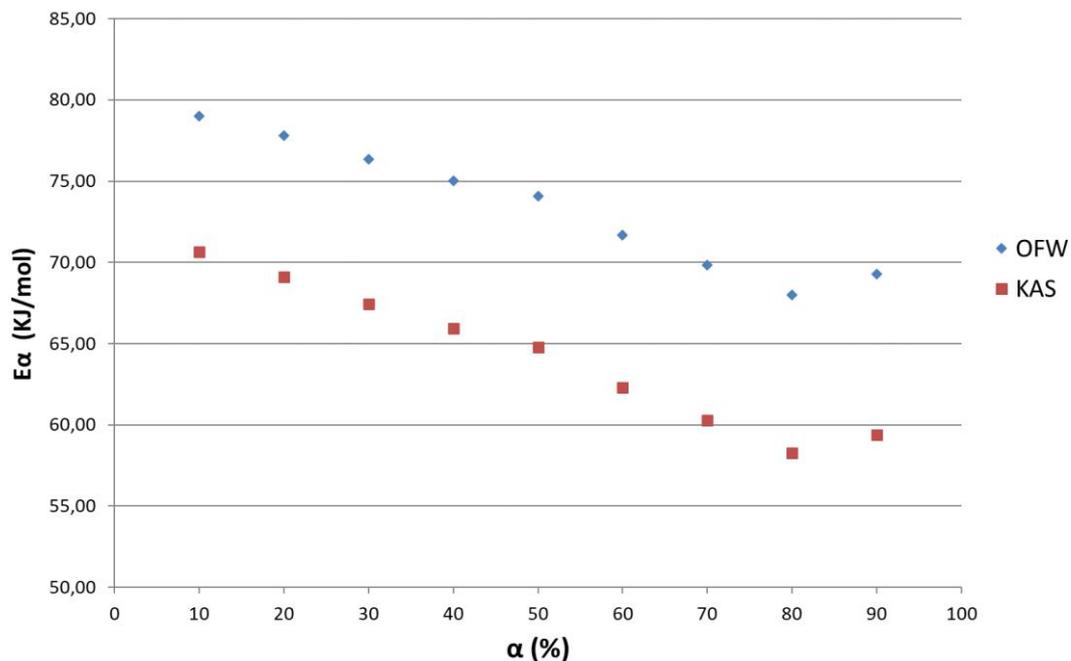


Figura 18. Curvas de Energia de ativação ($E\alpha$) em função do grau de conversão calculada utilizando os métodos isoconversionais de KAS e OFW ($2, 5$ e $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) com cadinhos de alumina abertos.

4.1.6.2.2 Óleo Usado

Na Figura 19 abaixo, observa-se que o modelo KAS se ajustou melhor ao óleo novo do que ao óleo usado, já que este possui coeficientes de correlação mais baixos. Ambos possuem uma relação linear, indicando que a degradação térmica dos óleos se comporta como uma reação de primeira ordem.

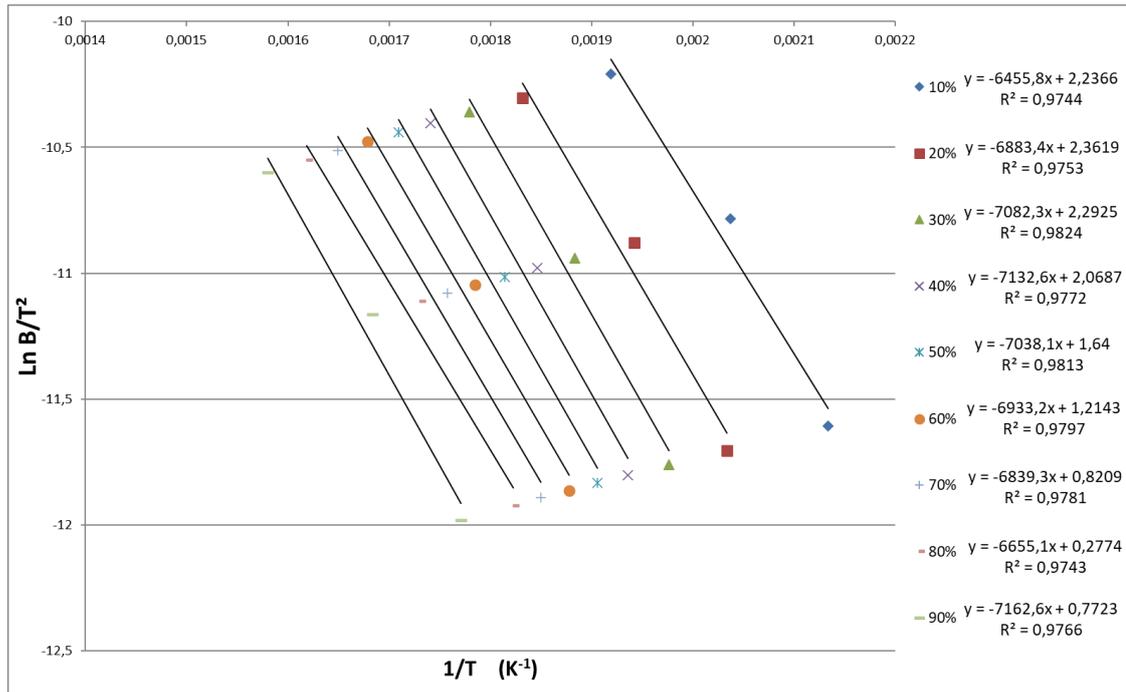


Figura 19. Curvas isoconversionais para a cinética de pirólise da amostra de óleo usado utilizando o método de Kissinger- Akahira-Sunose ($\beta = 2, 5$ e $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

De acordo com a tabela 13, a energia de ativação da pirólise aumenta com o aumento do grau de conversão. Um maior grau de conversão é indicativo de componentes mais pesados, que requerem níveis mais altos de energia para vaporização e craqueamento. Portanto, espera-se que a energia de ativação aumente levemente com o aumento do grau de conversão (ALAVI *et al*, 2019).

Tabela 13. Energias de ativação em função do grau de conversão calculadas usando o método KAS.

Grau de Conversão (%)	Ea (kJ/mol)
10	53,67
20	57,23
30	58,88
40	59,30
50	58,51
60	57,64
70	56,86
80	55,33
90	59,55

De acordo com a figura 20 abaixo, pode-se observar que as energias de ativação com base em cada conversão do modelo OFW e do modelo KAS também são semelhantes entre si, possuindo o mesmo comportamento. Portanto, conclui-se que os modelos cinéticos foram bem aplicados e obtiveram resultados satisfatórios para as amostras de óleo novo e usado.

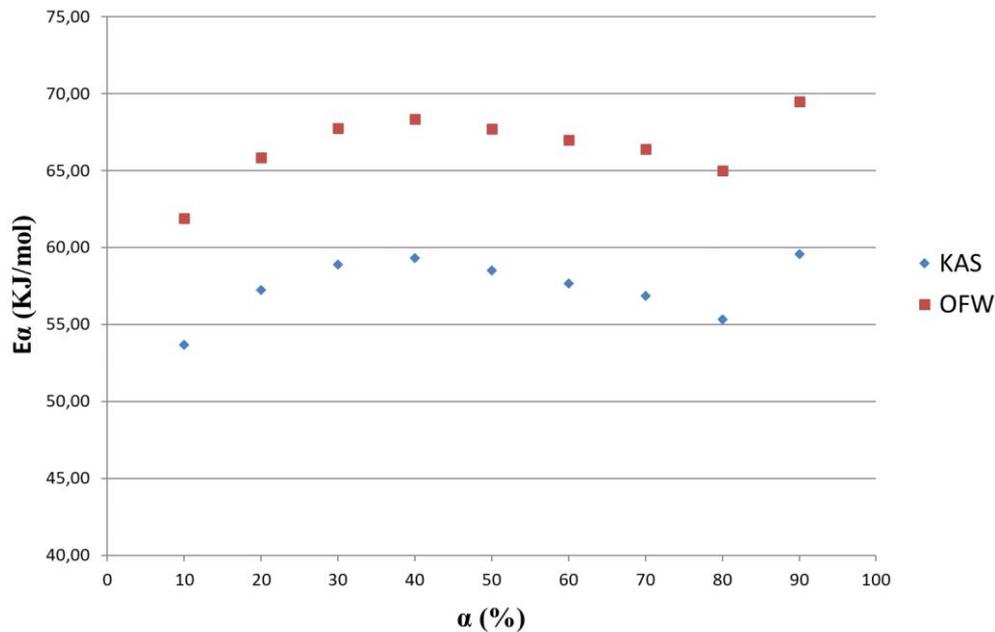


Figura 20. Curvas de Energia de ativação (E_a) em função do grau de conversão calculada utilizando os métodos isoconversionais de KAS e OFW ($2, 5$ e $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) com cadinhos de alumina abertos.

4.1.6.3 Comparações entre os óleos novo e usado

Os resultados dos métodos KAS e OFW para o cálculo de energia de ativação apresentaram o mesmo comportamento, ou seja, uma variação em torno de 10 kJ/mol para o óleo novo e 17 kJ/mol para o óleo usado. Como os dois métodos foram similares, é possível validar o estudo cinético por ambos os modelos.

Os resultados obtidos para a energia de ativação dos óleos minerais avaliados indicaram que o óleo novo possui maior energia de ativação nos métodos de OFW e KAS. Como o óleo usado apresentou uma menor E_a , isso indica a sua perda de estabilidade térmica em relação ao óleo novo. Além disso, as energias de ativação de ambos os óleos apresentaram uma baixa variação, o que indica que, mesmo que o óleo usado seja mais instável e degradado, não há uma alta formação de compostos pesados, por isso a energia nas últimas conversões não sofre um aumento significativo. O que também pode contribuir para esse fato é a maior geração de

resíduos em um motor a diesel em comparação com um motor a gasolina. A fuligem, resultante da combustão incompleta, se mistura ao óleo lubrificante, consumindo seus aditivos e danificando as partes do motor, além da presença de compostos oxigenados e sulfatados.

Estudos cinéticos sobre óleos minerais reportam valores de energia de ativação entre 40 e 102 kJ.mol⁻¹. Resultados experimentais mostram que, a energia de ativação pode estar relacionada ao grau de envelhecimento de um determinado material, como também a parâmetros críticos do processo degradativo, tais como: temperaturas iniciais de oxidação, tempo de indução oxidativo, concentrações de antioxidantes, entre outros (MACHADO *et al*, 2019).

Observa-se que as energias de ativação são relativamente constantes durante o processo de degradação dos óleos, além de serem comparativas.

4.2 RESULTADOS DO ÓLEO B

4.2.1. Propriedades

Tabela 14. Comparação entre as análises físico-químicas dos óleos B novo e usado.

Análises	Óleo Novo	Óleo Usado
Viscosidade a 100°C (mm ² /s)	14,18	12,69
Ponto de Fulgor (°C)	214,7	185,6
TBN (mg KOH/g)	10,03	6,86
Cálcio (ppm)	2800	1990
Fósforo (ppm)	1100	780
Zinco (ppm)	1100	726
Magnésio (ppm)	9	25
Silício (ppm)	-	20

Observa-se, na tabela 14 acima, uma variação considerável no ponto de fulgor, possivelmente causado pela diluição por combustível. Por conta disso, o sistema de injeção de combustível deve ser avaliado para verificar problemas nos bicos injetores e/ou baixa pressão de injeção. Além disso, a viscosidade do óleo usado está próxima do limite inferior especificado de 12,50 cSt. A presença de silício indica contaminação com poeira e pode causar o desgaste das partes do motor. A grande queda observada no TBN e nos metais aditivantes decorre do uso da reserva alcalina na neutralização dos ácidos formados decorrentes da combustão, o que

sugere uma razão ar/combustível fora do ideal (The International Council on Combustion Engines, 2011).

4.2.2 Caracterização por análise térmica

4.2.2.1 Óleo Novo

A Figura 21 mostra as curvas TG, DTG e DSC da amostra de óleo feitas a partir de aquecimento a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em ar até 800°C . A quantidade percentual perdida até aproximadamente 146°C , obtida pela curva TG, corresponde à quantidade de água presente na amostra mais, provavelmente, uma pequena perda de componentes voláteis. A amostra possui uma etapa de perda de massa, caracterizada pelo respectivo pico DTG em $312,6^{\circ}\text{C}$. Além de três eventos térmicos exotérmicos na curva DSC correspondentes às temperaturas 319°C , 381°C e 428°C .

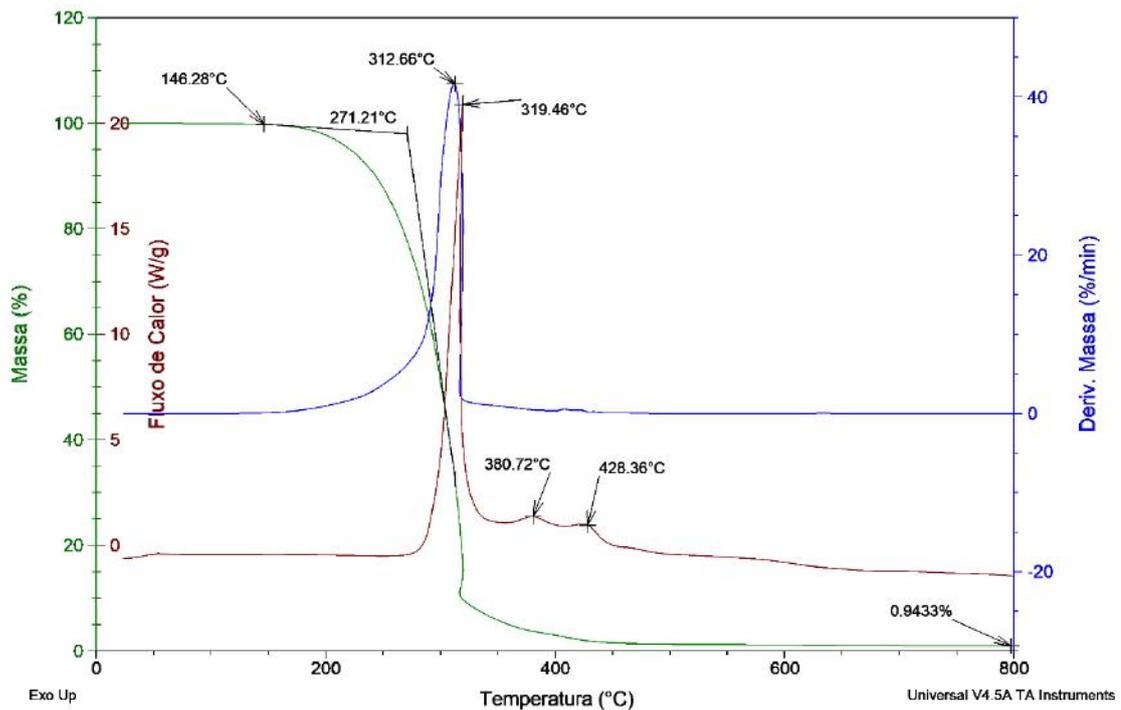


Figura 21. Curvas TG, DTG e DSC da amostra de óleo novo a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em ar.

A Figura 22 mostra as curvas TG, DTG e DSC da amostra de óleo em atmosfera inerte. A perda de água e de compostos voláteis obtida pela curva DTG ocorre até aproximadamente 144°C . A amostra possui duas etapas de perda de massa, caracterizada pelos respectivos picos DTG em 316°C e 415°C . O primeiro pico da DTG, mais intenso, relativo à perda de compostos mais leves e o segundo pico, menos intenso, relacionado à perda de massa de compostos mais

pesados. Além de dois eventos térmicos endotérmicos na curva DSC correspondentes às temperaturas 317°C e 409°C.

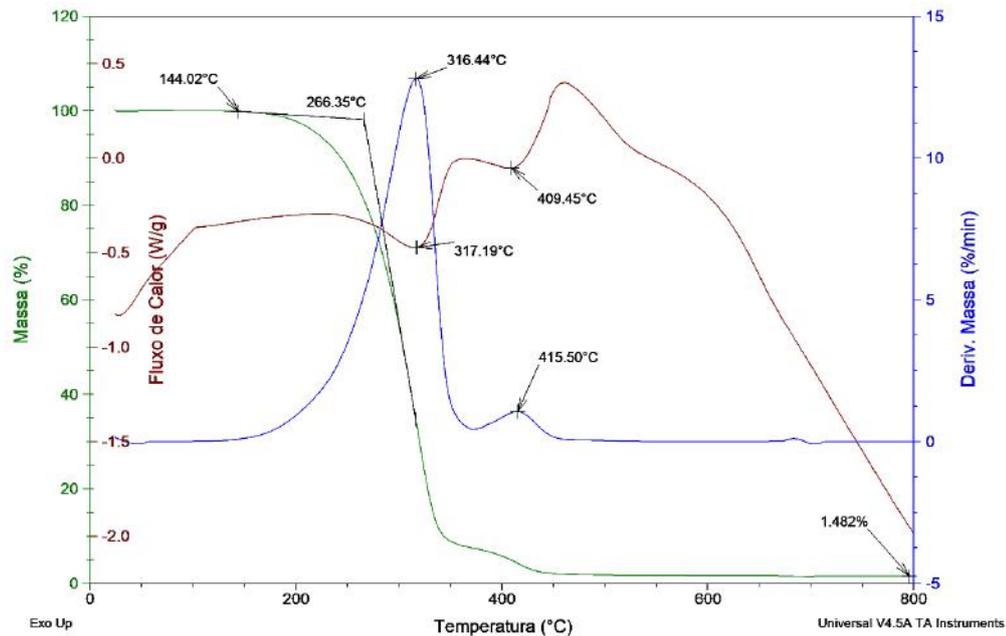


Figura 22. Curvas TG, DTG e DSC da amostra de óleo novo a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em N_2 .

4.2.2.2 Óleo Usado

Na Figura 23 são apresentadas as curvas TG, DTG e DSC da amostra de óleo lubrificante usado em ar. Pela curva TG observa-se que a Temperatura de onset (Tonset) é de $254,28^{\circ}\text{C}$ e a temperatura de início de perda de massa é de 82°C . Pela curva DTG é possível observar três etapas principais de perda de massa, em que o pico máximo equivale a $297,53^{\circ}\text{C}$.

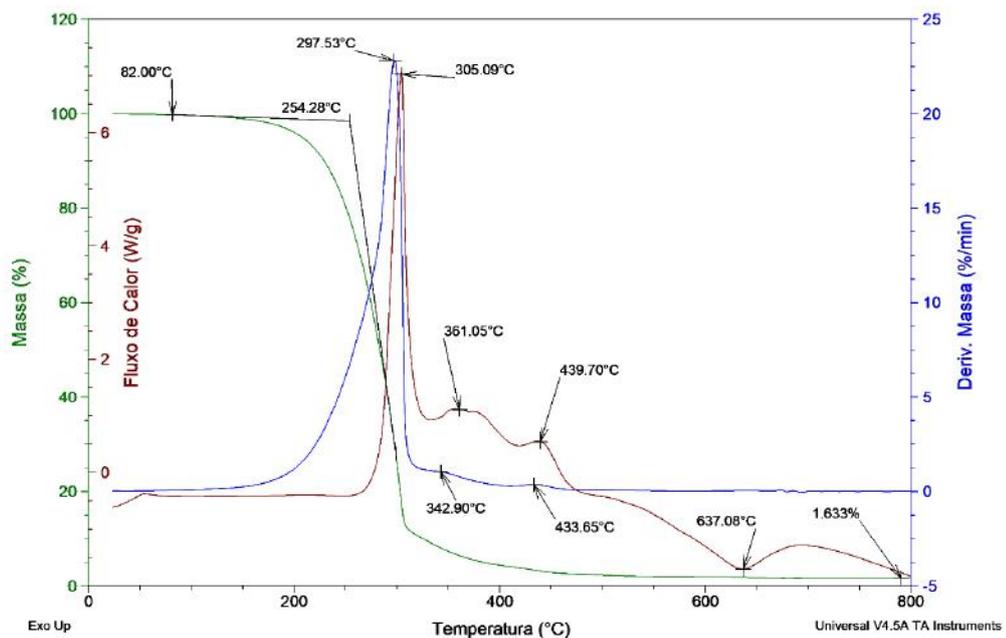


Figura 23. Curvas TG, DTG e DSC da análise do óleo usado a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em ar.

Na Figura 24, pela curva TG do óleo usado em N₂, observa-se que a temperatura de início de decomposição da amostra é de 57,05°C e a Tonset é de 250,30°C. Pela curva DTG são observadas três etapas de perda de massa, a 304,34°C, 387,52°C e 419,28°C.

Pela curva DSC são observados picos endotérmicos. O primeiro pico com mínimo em 304,34°C corresponde à volatilização dos compostos orgânicos de massa intermediária, o pico a 418,53°C corresponde ao craqueamento térmico (pirólise) dos compostos orgânicos mais pesados.

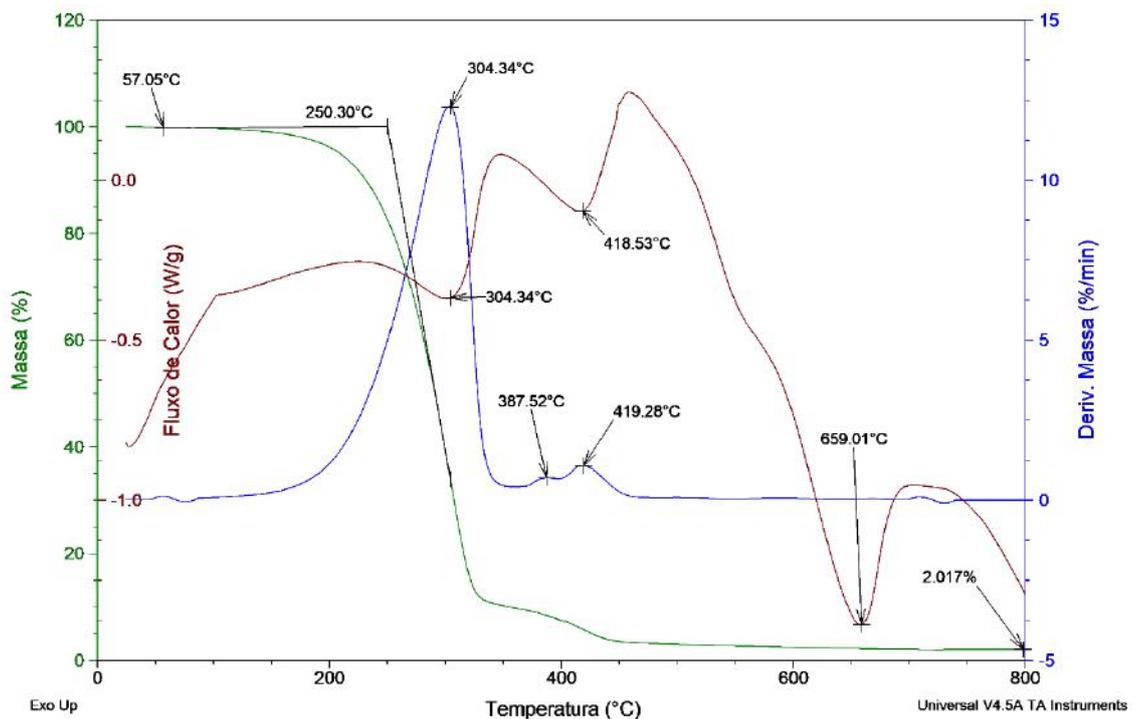


Figura 24. Curvas TG, DTG e DSC da análise do óleo usado a 10°C.min⁻¹ em N₂.

4.2.3 Cálculo do teor de resíduo carbonoso

Na Figura 25, correspondente ao óleo novo, é possível observar que o teor de coque é máximo à temperatura aproximada de 320°C, se reduzindo com o aumento da temperatura. Enquanto que no óleo usado, Figura 26, o teor de coque é máximo em 306,75°C.

A formação de coque está relacionada com a presença de depósitos nas partes do motor. Além disso, um óleo básico sintético evita a maior presença de impurezas como moléculas sulfuradas e nitrogenadas, por isso a menor geração de coque em comparação com o óleo A.

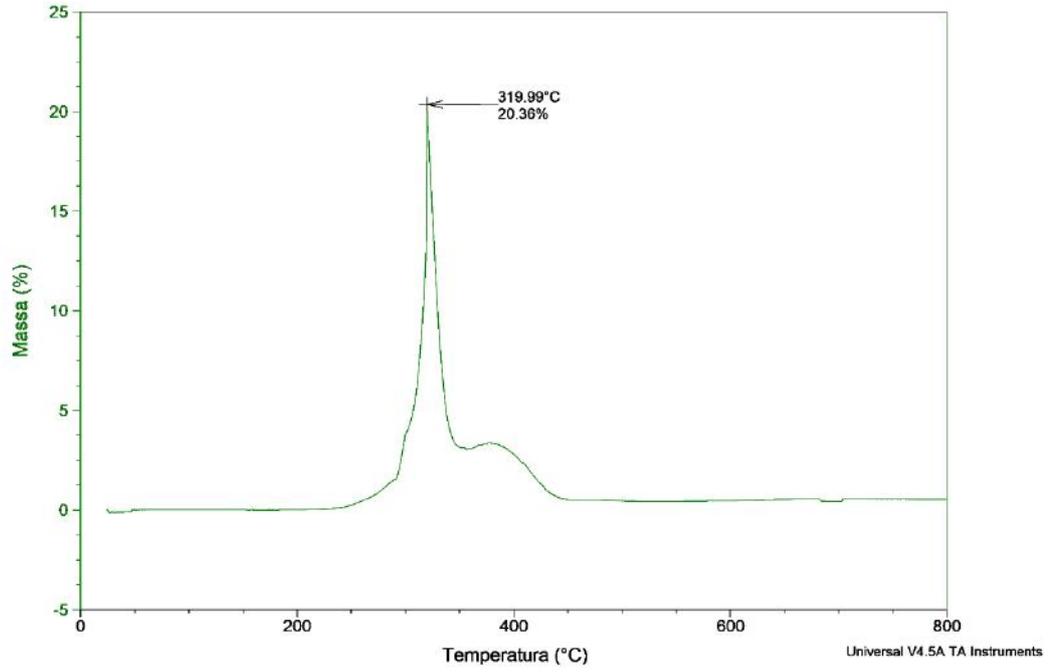


Figura 25. Cálculo de coque presente no óleo novo B.

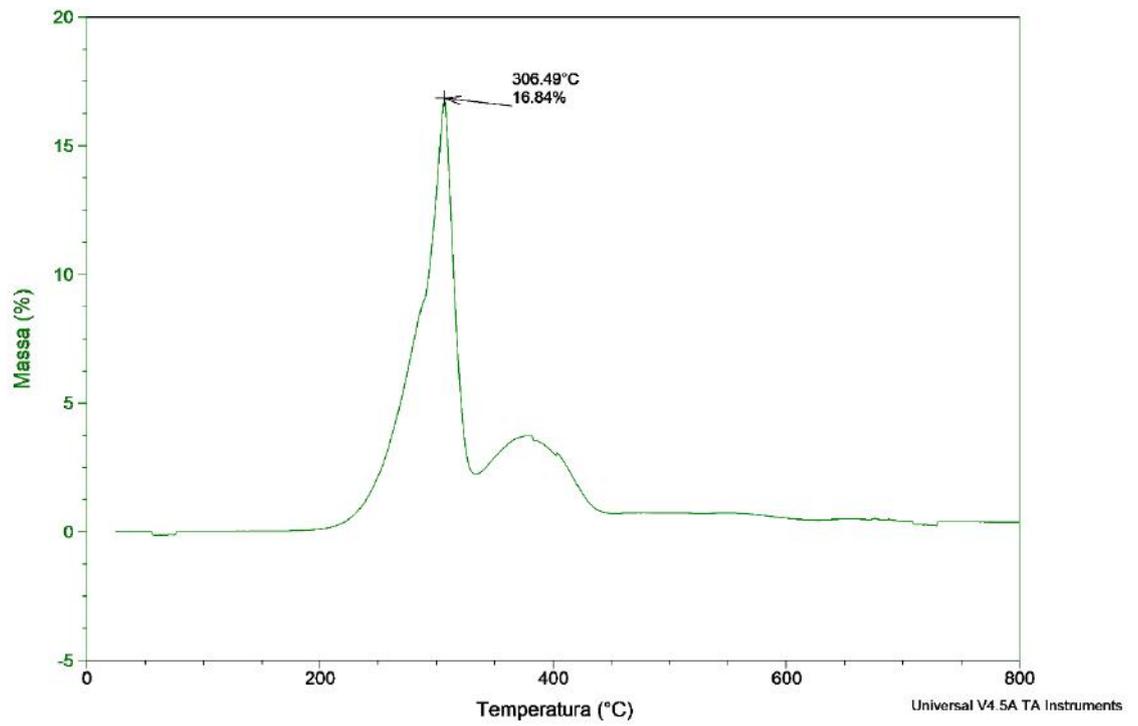


Figura 26. Cálculo de coque presente no óleo usado B.

4.2.4 Comparação entre óleo novo e usado

Os parâmetros térmicos extraídos das curvas TG, DTG e DSC em atmosfera inerte (N₂) estão expostos na Tabela 15 abaixo.

Tabela 15. Comparação entre as propriedades térmicas do óleo B novo e usado.

Propriedades	Óleo Novo	Óleo Usado
T inicial de perda de massa	144,02°C	57,05°C
T onset	266,35°C	250,30°C
T de formação de coque	319,99°C	306,49°C
Coque	20,36 %	16,84 %
DTG pico máximo	316,44°C	304,34°C

Observa-se que o óleo usado inicia a sua perda de massa em uma temperatura bem mais baixa que a do óleo novo, isso significa que possui maior facilidade em se degradar, o que pode ser crítico para o motor, já que suas características de performance estão sendo perdidas. É notável o decaimento também em relação às outras temperaturas, o que comprova a degradação desse óleo, além da variação nas propriedades físico-químicas mostradas na tabela 14.

Ao comparar com o óleo A, percebe-se que o óleo novo B sintético possui uma estabilidade térmica maior, o que pode estar relacionado a uma menor distribuição de peso molecular (GAMLIN *et al*, 2002).

4.2.5 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho

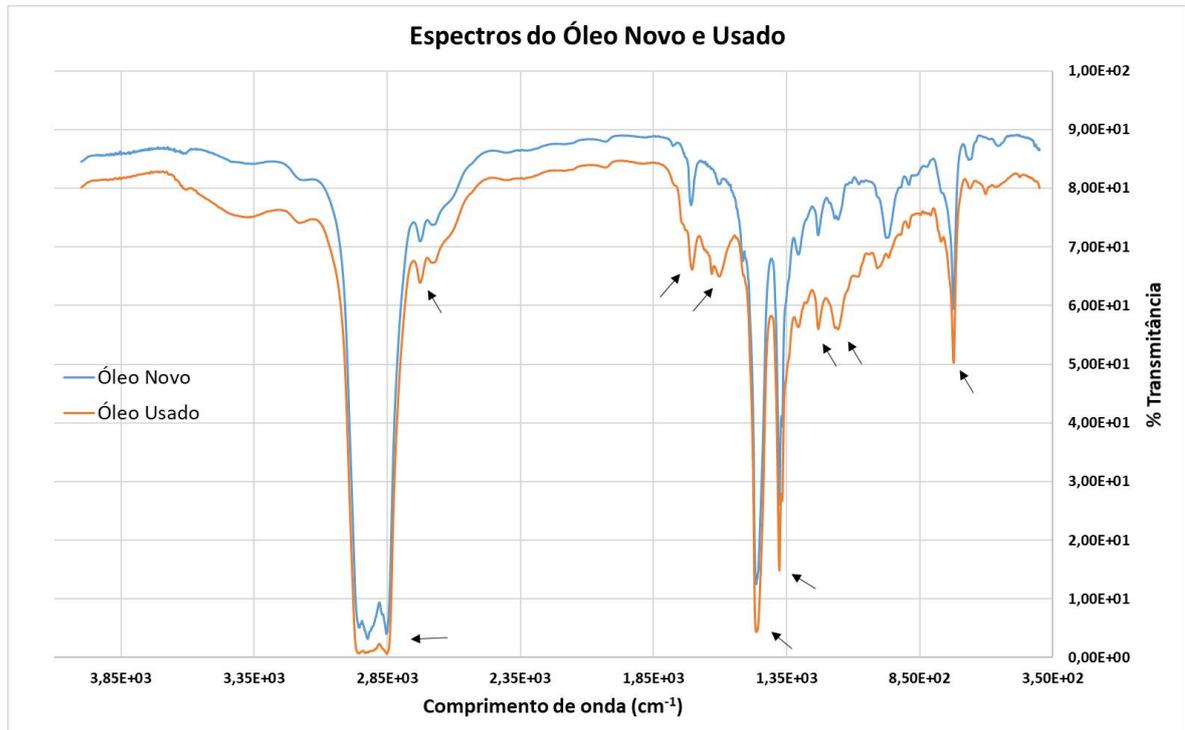


Figura 27. Comparação entre os espectros do óleo B novo e usado.

O espectro de infravermelho do óleo apresenta essencialmente bandas de absorção correspondentes aos modos vibracionais característicos de alcanos normais. Assim sendo, existem três regiões espectrais de absorção significativa, cujas bandas têm origem conhecida. A absorção de maior intensidade ocorre na região de 2.850 a 3.000 cm^{-1} , e pode ser atribuída às vibrações de deformação axial das ligações C–H dos grupamentos metila (CH_3) e metileno (CH_2) (ALISKE, 2010).

Incluem-se nesse contexto as deformações axiais simétricas e assimétricas de ambos os grupamentos. Bandas com intensidade intermediária aparecem na região de 1.370 a 1.470 cm^{-1} , sendo provenientes das vibrações de deformação angular das ligações C–H dos grupamentos metila e metileno. Estão inseridas nesse caso as deformações angulares simétricas de metila e metileno e assimétricas de metila. Uma absorção de baixa intensidade, porém ainda relevante, ocorre na região próxima a 723 cm^{-1} , sendo resultante das vibrações de deformação angular assimétrica das ligações C–H do grupamento metileno (ALISKE, 2010). Bandas em torno de 800 cm^{-1} são relativas à contaminação por combustível.

No óleo usado, notam-se mais picos presentes nas regiões de 980 cm^{-1} a 1.300 cm^{-1} , podendo estar associados a oxidação de compostos com enxofre. Sinais presentes entre 1.600 cm^{-1} e 1.700 cm^{-1} indicam produtos de degradação do óleo. Em 1620 cm^{-1} , com a presença de

nitratos, decorrentes da reação do óleo com NO_x e, em 1710 cm⁻¹, compostos oxidados, em que o oxigênio reage com as moléculas de hidrocarbonetos para formar resíduos carbonáceos insolúveis (ALISKE, 2010).

Além dessas bandas já mencionadas, é possível observar absorções relacionadas com o aditivo Dialquilditiofosfato de Zinco (ZDDP) na região de 975 cm⁻¹. Segundo Luvison (2016), a maior desvantagem dos aditivos de extrema pressão convencionais é que alguns de seus compostos, como o enxofre, podem reagir com água, formando ácidos que facilitam a corrosão das peças do motor e rolamentos.

Existe ocorrência de absorção de fraca intensidade em regiões que correspondem a modos vibracionais típicos de alcenos. Desse modo, a banda ao redor de 1.655 cm⁻¹ pode ser atribuída às vibrações de deformação axial da ligação C=C (ALISKE, 2010).

4.2.6 Estudo Cinético da pirólise do óleo

4.2.6.1 Método de Ozawa-Flynn-Wall

4.2.6.1.1 Óleo Novo

De acordo com a Figura 28, é possível constatar que a temperatura na qual o grau de conversão atinge seu nível máximo depende da taxa de aquecimento. De acordo com os resultados mostrados na figura abaixo, a ebulição dos principais compostos da amostra estava na faixa de 250 a 400°C, onde a perda de massa mais significativa ocorreu. Nenhuma perda de massa significativa foi observada em temperaturas abaixo de 250°C, o que parece razoável considerando a composição do óleo lubrificante que geralmente inclui compostos de parafina de cadeia longa.

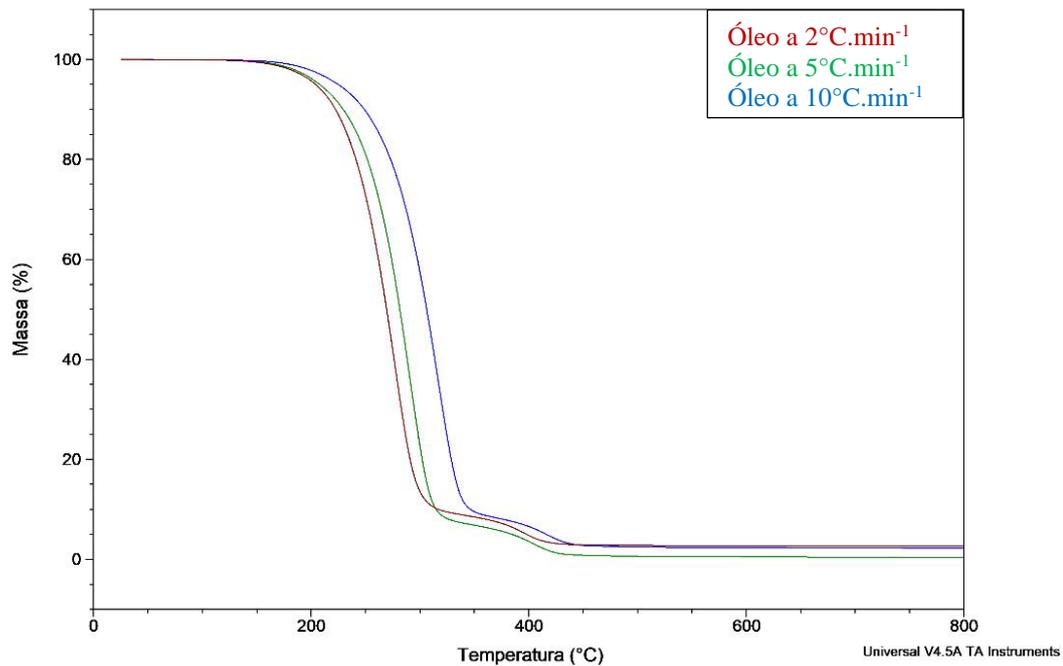


Figura 28. Curvas TG para cálculo da energia de ativação do óleo novo.

De acordo com a Tabela 16, observa-se que o aumento acentuado na conversão com temperatura ocorre acima da faixa de temperatura de 250–400°C e segue um padrão semelhante em diferentes taxas de aquecimento. À medida que a taxa de aquecimento diminui, o intervalo de aumento (ou seja, seus pontos inicial e final) é alterado para temperaturas mais baixas. Além disso, quando a conversão (X) se aproxima de 1, a inclinação da curva é quase horizontal e não haverá mudanças significativas com o aumento da temperatura na inclinação.

Tabela 16. Temperaturas obtidas com base em cada grau de conversão nas curvas TG.

Grau de conversão (%)	2°C.min ⁻¹ (°C)	5°C.min ⁻¹ (°C)	10°C.min ⁻¹ (°C)
10	220,5	228,3	246,8
20	240,4	251,8	273,1
30	251,8	264,6	286,6
40	261,0	273,8	297,3
50	268,8	281,6	305,8
60	275,9	288,0	313,6
70	282,3	294,4	320,7
80	290,9	301,5	328,5

O aumento suave de conversão na faixa de 25–200°C deve-se principalmente à evaporação da água e de outros compostos voláteis a temperaturas mais baixas (ALAVI *et al*, 2020).

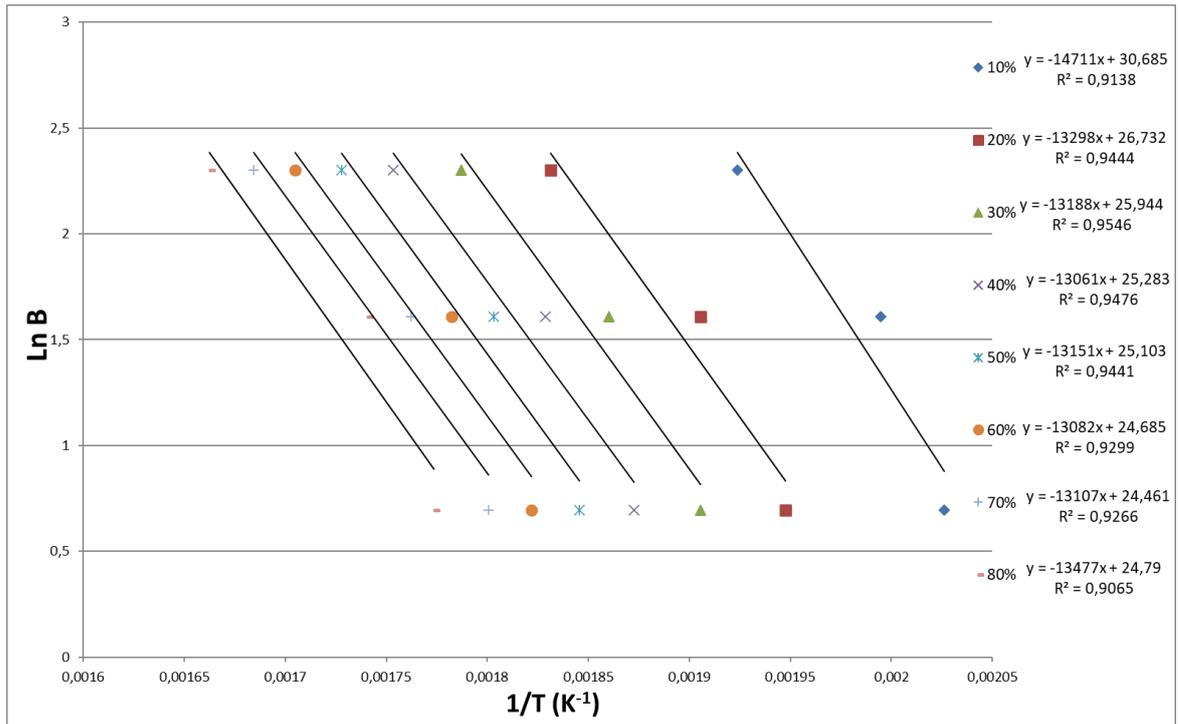


Figura 29. Estudo cinético do óleo novo utilizando método OFW (cadinho de alumina a 2, 5 e 10°C.min⁻¹).

De acordo com a Figura 29 acima, que representa a aplicação do método OFW em cada conversão, percebe-se que os coeficientes de determinação R^2 não foram maiores que 0,98. Isso significa que o método, neste caso, não representou muito bem o cálculo das energias de ativação para cada grau de conversão, como mostrado abaixo na Tabela 17. Ainda assim, as energias se mantiveram constantes e bem mais elevadas ao se comparar com o óleo novo A, comprovando a teoria do óleo sintético ser mais estável termicamente e, portanto, menos susceptível à degradação térmica.

Tabela 17. Energias de ativação calculadas a partir do Método OFW para a pirólise do óleo novo.

Grau de conversão (%)	Ea (kJ/mol)
10	122,31
20	110,56
30	109,65
40	108,59
50	109,34
60	108,76
70	108,97
80	112,05

4.2.6.1.2 Óleo Usado

A figura 30 abaixo representa as curvas do estudo cinético do óleo usado a 2, 5 e 10°C.min⁻¹.

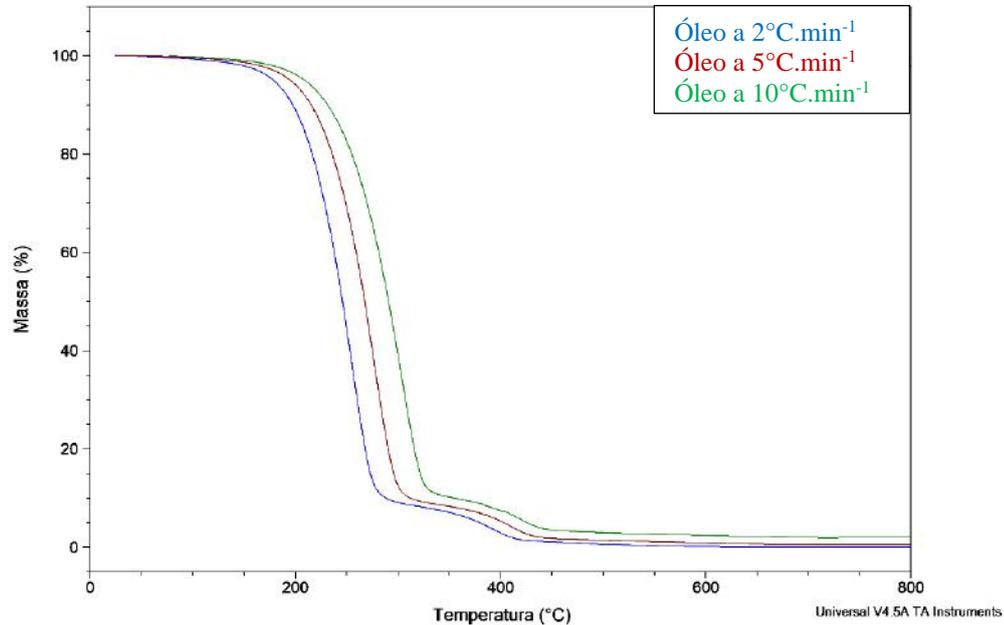


Figura 30. Curvas TG para cálculo da energia de ativação do óleo usado.

Observa-se que a temperatura na qual o processo atingiu o nível máximo de conversão foi variável, dependendo da razão de aquecimento.

De acordo com a Tabela 18, conforme a taxa de aquecimento aumenta, o processo atinge a mesma taxa de conversão em temperaturas mais altas. Além da taxa máxima de conversão na pirólise ser diretamente dependente da taxa de aquecimento, observa-se que conforme a taxa de aquecimento aumenta, a taxa máxima de conversão também aumenta.

Tabela 18. Temperaturas obtidas com base em cada grau de conversão nas curvas TG.

Grau de conversão (%)	2°C.min ⁻¹ (°C)	5°C.min ⁻¹ (°C)	10°C.min ⁻¹ (°C)
10	198,5	215,6	231,9
20	216,3	236,2	254,6
30	227,6	248,9	270,3
40	237,6	259,6	281,6
50	246,8	268,1	291,6
60	253,2	275,2	299,4
70	261,0	282,3	307,9
80	268,1	290,1	316,4
90	288,7	312,9	355,5

Em seguida, a figura 31 abaixo representa a adequação do método OFW para o cálculo das energias de ativação. Comparando com a figura 29, que é relativa ao óleo novo, percebe-se que o modelo se ajustou melhor ao óleo usado, em que os coeficientes R^2 foram maiores que 0,98, excluindo o grau de conversão de 90%.

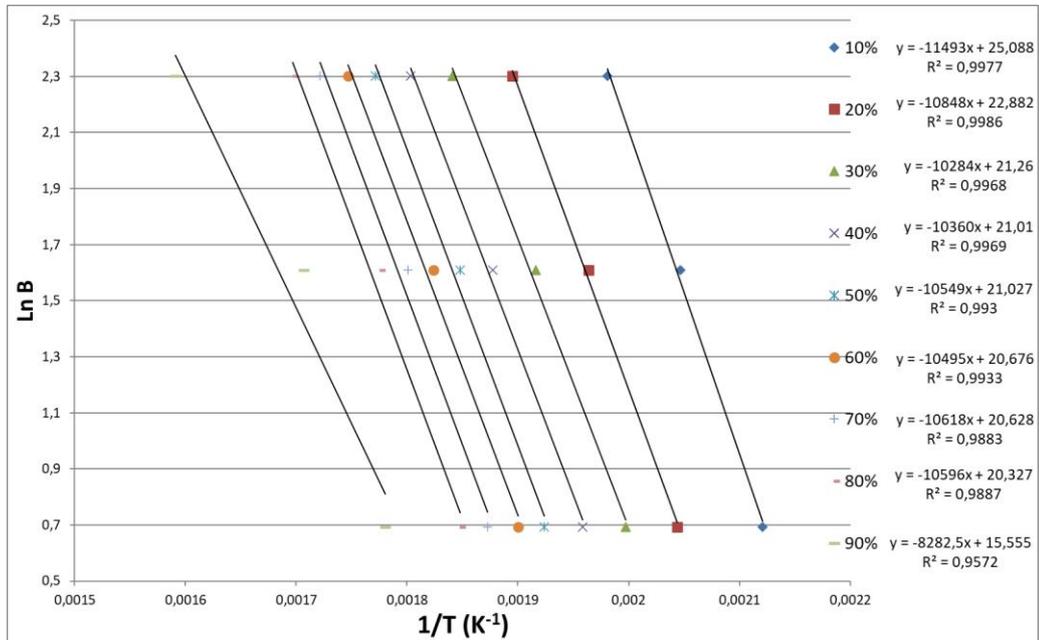


Figura 31. Estudo cinético do óleo usado utilizando método OFW (cadinho de alumina a 2, 5 e 10°C.min⁻¹).

Ao comparar a tabela 19 abaixo com as energias de ativação para cada conversão no óleo novo, observa-se que as energias para o óleo usado são mais baixas decorrente da degradação presente no mesmo, fazendo com que estejam presentes mais compostos sulfatados, oxigenados que levam a formação de ácidos carboxílicos, ésteres, álcoois e cetonas. Além da presença de nitratos e óxidos que podem ser decorrentes da razão ar/combustível na combustão no motor. Deve-se levar em consideração também a diluição por combustível, que afeta as propriedades do óleo e diminui sua energia de ativação.

Tabela 19. Energias de ativação calculadas a partir do Método OFW para a pirólise do óleo usado.

Grado de conversão (%)	Ea (kJ/mol)
10	95,55
20	90,19
30	85,50
40	86,13
50	87,70
60	87,26
70	88,28
80	88,10

90	68,86
----	-------

4.2.7 Comparação entre os óleos B Novo e Usado

Espera-se que a energia de ativação da pirólise aumente com o aumento do grau de conversão, devido ao aumento da concentração de compostos mais pesados à medida que a pirólise progride, uma vez que esses hidrocarbonetos precisam de maior energia de ativação. Porém, as energias de ativação, tanto no óleo novo quanto no usado, permaneceram relativamente constantes. Além disso, a energia de ativação do óleo novo B é bem mais alta, visto que representa um óleo de base sintética, com maior índice de viscosidade e de pureza, ou seja, com menos compostos de enxofre ao se comparar com um óleo de base mineral.

Dois regimes distintos de perda de massa são evidentes a partir dos perfis TG dos óleos de motor. O primeiro regime é de 150 a 350°C, enquanto o segundo regime é de 360 a 480°C. Com base em medições de espectrometria de massa, Lehrle *et al.* (2002) confirmaram que na faixa de temperatura de 150 a 350°C, ocorre tanto a evaporação dos hidrocarbonetos presentes na extremidade inferior da distribuição do peso molecular, quanto a degradação dos componentes do óleo básico. O primeiro ocorre em temperaturas inferiores a 250°C, enquanto o início da degradação ocorre na faixa de 275–300°C. O segundo regime de perda de massa pode ser atribuído à decomposição de hidrocarbonetos de cadeia longa.

CAPÍTULO 5. CONCLUSÃO

Dessa maneira, foi possível caracterizar a taxa de perda ou ganho de estabilidade térmica dos óleos usando a evolução da energia média de ativação dos mesmos. Com base na cinética e caracterização físico-química do óleo novo e usado – mineral e sintético – degradado termicamente, podem ser tiradas as seguintes conclusões:

- (i) A energia de ativação dos óleos se mostrou constante dentro da faixa de conversão observada.
- (i) A primeira perda de massa ocorre a temperaturas inferiores a 250°C, enquanto o início da degradação ocorre na faixa de 275–300°C. O segundo regime de perda de massa pode ser atribuído à decomposição de cadeias longas de hidrocarbonetos. Como os óleos possuem muitos produtos orgânicos oxigenados incluindo álcoois, dióis, ésteres, ésteres e outros grupos funcionais oxigenados, a degradação acelerada é justificada na faixa de temperatura de 275 a 300°C. A temperatura na taxa máxima de perda de massa, ou seja, $T_{máx}$ de óleos sintéticos e minerais ocorre a 304,7°C e 272,4°C, respectivamente. Isso significa que o óleo de motor sintético usado neste trabalho é mais estável que o óleo mineral.
- (ii) Nas análises, os óleos pirolisaram completamente antes de 500°C com baixa formação de resíduo, menos de 2% em peso de resíduo foi observado no óleo mineral a 500°C e menos de 3% foi observado no óleo sintético. Em temperaturas mais altas de 800°C, foi observada uma decomposição quase completa, com redução em 0,4% no resíduo para os óleos minerais. O óleo sintético novo apresentou uma maior estabilidade na variação da geração de resíduo entre 500°C e 800°C, com redução de 0,2%, enquanto que seu óleo usado apresentou uma variação de 1%.
- (iii) Pelo espectro de infravermelho, foi possível perceber a semelhança entre o óleo A novo e usado. Este apresentou poucas alterações em sua estrutura básica, além de baixa presença de água e de compostos oxigenados e nitrados e ausência de contaminação por combustível. Portanto não é necessária a troca deste óleo no equipamento. Diferentemente do comportamento do óleo B usado, que apresentou maior absorbância nos comprimentos de onda relativos à água, compostos oxigenados, nitrados, sulfatados

e contaminação por combustível. Nesse caso, seria recomendada a troca da carga do sistema.

- (iv) O espectro do infravermelho pode servir como base para entender a composição do óleo usado que pode ser sendo ocasionada por problemas operacionais e que podem justificar a troca de carga no equipamento. A contaminação por combustível reduz a viscosidade do óleo, gerando maior atrito entre as partes metálicas. A depleção da reserva alcalina (TBN) é influenciada pelo teor de enxofre no óleo, contribuindo para aumentar a geração de ácidos e, assim, desgaste do equipamento. O teor de água pode ser decorrente de vazamentos internos ou da condensação no motor.
- (v) A estabilidade térmica não depende apenas da composição do óleo básico do óleo de motor, mas também na decomposição de vários aditivos e formação de novos produtos oxigenados, sulfatados e espécies nitradas. A faixa de conversão de 10 a 70% em massa abrange tanto a evaporação quanto regimes de decomposição dos hidrocarbonetos presentes no óleo básico. Vale a pena notar que em toda a faixa de conversão, a energia de ativação da decomposição dos óleos é quase a mesma, sugerindo que a degradação é governada por uma única etapa de determinação da taxa (reação de primeira ordem). Como dito na caracterização por análise térmica dos óleos, a presença de compostos polares contendo oxigênio no óleo básico afeta significativamente a taxa de degradação.
- (vi) A energia média de ativação (E_a) do óleo sintético novo foi $111,28 \text{ kJ.mol}^{-1}$, comparado a $73,45 \text{ kJ.mol}^{-1}$ no óleo mineral novo. Isso mostra que o óleo sintético é mais estável que o óleo mineral devido à sua formulação. Isso foi possível constatar tanto no óleo novo quanto no usado.
- (vii) Observa-se que as energias de ativação de ambos óleos novos – mineral e sintético – são maiores que as dos respectivos óleos usados. Em relação ao óleo mineral usado, isso ocorre devido à presença, possivelmente, de fuligem e compostos sulfatados e oxigenados que são decorrentes da queima incompleta do diesel no motor, gerando uma maior quantidade de resíduos. Já em relação ao óleo sintético usado, encontra-se diluído com combustível, além da presença de compostos sulfatados e oxigenados que levam a formação de ácidos carboxílicos, ésteres, álcoois e cetonas.

- (viii) A presença de hidrocarbonetos do tipo n-parafina na composição do óleo básico tende a aumentar a energia de ativação de oxidação. Isso ocorre devido à alta energia de dissociação da ligação alquil C-alquil C de cadeia linear em comparação com ligações de cadeia ramificada ou alquil-alil.

- (ix) Especificamente, os vários componentes presentes nos óleos de motor como óleo básico, aditivo antidesgaste, antioxidantes, detergentes e dispersantes passam por reações como oxidação, sulfatação e nitração e, portanto, é importante correlacionar as mudanças nas energias de ativação com variações físico-químicas das propriedades para obter uma melhor compreensão do mecanismo de degradação.

Portanto, a degradação de óleos de diferentes viscosidades e características de composição pode ser investigada por diferentes técnicas termoanalíticas. Embora o óleo com viscosidade mais alta – representado neste caso pelos óleos novos A e B – tenda a se degradar em temperaturas mais altas, parece que toda a degradação dos óleos estudados possa ser modelada e obter energias de ativação de degradação semelhantes em atmosfera inerte.

CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) JUNIOR, Araci Araujo dos Santos. **Determinação de parâmetros de óleos lubrificantes de motores de ciclo Otto e ciclo Diesel através da Espectroscopia no Infravermelho, métodos multivariados e cartas de controle**. 2011. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de Brasília, 2011.
- (2) CAINES, A. J.; HAYCOOK, R. F. **Automotive lubricants reference book**. Society of Automotive Engineers, Inc. USA, 1996.
- (3) OLIVEIRA, M. L.; CABRAL, L. L.; LEITE, M. C. A. M.; MARQUES, M. R. C. Pirólise de Resíduos Poliméricos Gerados por Atividades Offshore. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 4, p. 297-304, 2009.
- (4) CARRETEIRO, R. P.; BELMIRO, P. N. **Lubrificantes e Lubrificação Industrial**. Interciência Ltda, Rio de Janeiro, 2006.
- (5) ROCCO, C.; DUTRA, C.; OLIVEIRA, F.; JACINTHO, G.; FRANÇA, M.; QUINTINO, M.; MELO, M.; FERREIRA, V. **Panorama de óleos básicos no Brasil**. Relatório Técnico nº 2/2016/SBQ/CPT, ANP, Distrito Federal, 2016.
- (6) ROBERTO, F. Diferença entre os motores diesel e gasolina. Disponível em: <<https://www.t4club.com.br/post/2016/09/19/entenda-a-diferenca-entre-motores-diesel-e-gasolina>> Acesso em 28 de Maio de 2020.
- (7) <<https://blog.selfcar.com.br/2018/10/11/motor-a-diesel-x-motor-a-gasolina/>> Acesso em 28 de Maio de 2020.
- (8) <<https://www.canaldapeca.com.br/blog/diferencas-entre-diesel-e-gasolina/>> Acesso em 28 de Maio de 2020.
- (9) CARUSO, R. Motivos que explicam o maior torque dos motores a diesel. Disponível em: <<http://autoetecnica.band.uol.com.br/cinco-motivos-que-explicam-o-maior-torque-dos-motores-a-diesel/>> Acesso em 28 de Maio de 2020.

- (10) **Used Engine Oil Analysis – User Interpretation Guide**. The International Council on Combustion Engines, n. 30, 2011.
- (11) AZEVEDO, Érica de M. **Caracterização de óleo pesado por análise térmica e estudo do efeito da adição de cascalho de perfuração e argila em sua pirólise**. 2019. 142 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos). UFRJ. Escola de Química, Rio de Janeiro, 2019.
- (12) PHETYIM, N.; PIVSA-ART, S. Prototype Co-Pyrolysis of Used Lubricant Oil and Mixed Plastic Waste to Produce a Diesel-Like Fuel. **Energies**, v.11, n.11: 2973, 2018.
- (13) AHMAD, I.; KHAN, R.; ISHAQ, M.; KHAN, H.; ISMAIL, M.; GUL, K.; AHMAD, W. Catalytic Pyrolysis of Used Engine Oil over Coal Ash into Fuel-like Products. **Energy Fuels**, v. 30, p. 204–218, 2016.
- (14) AHMAD, I.; KHAN, R.; ISHAQ, M.; KHAN, H.; ISMAIL, M.; GUL, K.; AHMAD, W. Valorization of spent lubricant engine oil via catalytic pyrolysis: influence of barium-strontium ferrite on product distribution and composition. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 122, p. 131–141, 2016.
- (15) TRIPATHI, A. K.; OJHA, D. K.; VINU, R. Selective Production of Valuable Hydrocarbons from Waste Motorbike Engine Oils via Catalytic Fast Pyrolysis using Zeolites. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 114, p. 281-292, 2015.
- (16) BELD, B. V.; HOLLE, E.; FLORIJIN, J. The use of pyrolysis oil and pyrolysis oil derived fuels in diesel engines for CHP applications. **Applied Energy**, v. 102, p. 190–197, 2013.
- (17) LIMA, R. O. **Pirólise térmica e catalítica de resíduos de vácuo gerados no refino de petróleo**. 2011. 127 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo). UFRN, Natal, 2011.

- (18) MACHADO, Y. L.; RODRIGUES, H.; BEZERRA, R. A.; MAZZETTO, S. E.; RIOS, M. A. S. Performance de óleos naftênicos: estabilidade térmica e lubrificidade. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, Embrapa, Brasília, v. 36, n. 1, 2019.
- (19) CUNHA, Armando Lucas Cherem da. **Caracterização e Estudo de Aplicação de Rejeito Catalítico de Unidade de FCC como Material Pozolânico**. 2012. 110 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2012.
- (20) LOPES, E.H.O; CARVALHO, L.H. **Efeitos do Envelhecimento térmico na estrutura química e reologia de um óleo lubrificante mineral**. 4º PDPETRO, Campinas, SP, Outubro/ 2007.
- (21) SANTOS, J.C.O.; LIMA, L.N.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G. Thermal, Spectroscopic and rheological study of mineral base lubricating oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.87, p.639-643, 2007.
- (22) GAMLIN, C.D.; DUTTA, N.K.; CHOUDHURYA, N. R.; KEHOEB, D.; MATISONS, J. Evaluation of kinetic parameters of thermal and oxidative decomposition of base oils by conventional, isothermal and modulated TGA, and pressure DSC. **Thermochemica Acta** n. 392–393, p. 357–369, 2002.
- (23) ALAVI, S. E.; ABDOLI, M. A.; KHORASHEH, F.; and MOGHADDAM, A. B. Evaluation of Catalytic Effects of Metal Oxide Nanoparticles on Pyrolysis of Used Lubricating Oil. **Pollution**, v.5, n.4, p. 879-893, 2019.
- (24) ALAVI, S. E.; ABDOLI, M. A.; KHORASHEH, F.; and MOGHADDAM, A. B. Non-isothermal pyrolysis of used lubricating oil and the catalytic effect of carbon-based nanomaterials on the process performance. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 139, p. 1025-1036, 2020.
- (25) ALISKE, Marcelo Adriano. **Medidas de espectroscopia no infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel**. 2010. 100 f. Dissertação

- (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- (26) TRIPATHI, A. K. T.; VINU, R. Characterization of Thermal Stability of Synthetic and Semi-Synthetic Engine Oils. **Lubricants**, v. 3, p. 54-79, 2015.
- (27) NASSAR, N. N.; HASSAN, A.; PEREIRA-ALMAO, P. Thermogravimetric studies on catalytic effect of metal oxide nanoparticles on asphaltene pyrolysis under inert conditions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 110, p. 1327–1332, 2012.
- (28) BHASKAR, T.; UDDIN, M.A.; MUTO, A.; SAKATA, Y. Recycling of waste lubricant oil into chemical feedstock or fuel oil over supported iron oxide catalysts. **Fuel**, v. 84, p. 9–15, 2004.
- (29) LAM, S.S.; RUSSELL, A.D.; CHASE, H.A. Microwave pyrolysis, a novel process for recycling waste automotive engine oil. **Energy**, v. 35, p. 2985–2991, 2010.
- (30) VYAZOVKIN, S. Isoconversional Kinetics. In: BROWN a, M.E.; GALLAGHER, P.K.(Org.) **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.5, Cap. 13, 2008.
- (31) HAN, Yunqing. **Theoretical study of thermal analysis kinetics**. 2014. 91 f. Tese (Doutorado em Filosofia), Universidade de Kentucky, 2014.
- (32) HOURANI, N.; MULLER, H.; ADAM, F.M.; PANDA, S.K.; WITT, M.; AL-HAJJI, A.A.; SARATHY, S.M. Structural level characterization of base oils using advanced analytical techniques. **Energy & Fuels**, v.29, p.2962-2970, 2015.
- (33) LEHRLE, R.S.; DUNCAN, R.; LIU, Y.; PARSONS, I.W.; ROLLINSON, M.; LAMB, G.; BARR, D. Mass spectrometric methods for assessing the thermal stability of liquid polymers and oils: study of some liquid polyisobutylenes used in the production of crankcase oil additives. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 64, p. 207–227, 2002.

- (34) LUVISON, Caroline. **Preparação e caracterização de novos materiais híbridos a partir de (3-aminopropil) trimetoxisilano**. Tese de Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais. Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, RS, Brasil, 2016.
- (35) SILVEIRA, F. L. Máquinas Térmicas à combustão interna de Otto e Diesel. Disponível em: <<http://www.if.ufrgs.br/fis183/textos/maquinas/maquinas.html>> Acesso em 04 de Agosto de 2020.
- (36) FLYNN, J.H.; WALL, L.A. General treatment of the thermogravimetry of polymers. **J Res Nat Bur Stand** v. 70, n.6, p.487-523, 1966.
- (37) KISSINGER, H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Analytical chemistry** v. 29, n. 11, p. 1702-1706, 1957.
- (38) KIM, S.S.; CHUN, B.H.; KIM, S.H. Non-isothermal pyrolysis of waste automobile lubricating oil in a stirred batch reactor. **Chem Eng J**, v. 93, n.3, p.225-231, 2003.
- (39) BARNETO, A.G.; MOLTÓ, J.; ARIZA, J.; CONESA, J.A. Thermogravimetric monitoring of oil refinery sludge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p.8-13, 2014.