



Modelagem Composicional de Óleos Básicos Lubrificantes

Lilian Rodrigues Canabarro

Projeto Final de Curso

Orientadores

Prof. José Luiz de Medeiros, DSc.
Prof. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, PhD.

Julho de 2007

MODELAGEM COMPOSICIONAL DE ÓLEOS BÁSICOS LUBRIFICANTES

Lilian Rodrigues Canabarro

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Prof. Elioni Maria de Arruda Nicolaiewsky, DSc.

Fabiana Dias Costa Gallotta, MSc.

Hellen Patricia Moreira Carvalho, MSc.

Orientado por:

Prof. José Luiz de Medeiros, DSc.

Prof. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, PhD.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Julho de 2007

Canabarro, Lilian Rodrigues.

Modelagem Composicional de Óleos Básicos Lubrificantes / Lilian Rodrigues
Canabarro. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2007.

xiii, 118 p.; il.

(Projeto de Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, 2007

Orientadores: José Luiz de Medeiros e Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo

1. Óleos Básicos Lubrificantes. 2. Modelagem Composicional. 3. Projeto de
Final de Curso. (Graduação – UFRJ/EQ). 4. José Luiz de Medeiros e Ofélia de
Queiroz Fernandes Araújo. I. Modelagem Composicional de Óleos Básicos
Lubrificantes.

Dedico este trabalho aos meus queridos pais, Waldely e Maria Amélia,
à minha irmã, Beatriz,
e ao meu companheiro de todas as horas, Rodrigo
Sem vocês nada disto se tornaria possível.



Um navio se dirige para o leste e
outro para o oeste, com o mesmo vento que sopra.
É o arranjo das velas, e não a ventania,
que determina o caminho a seguir.

Ella Wheeler Wilcox

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo que Ele me deu e pelo que me ajudou a conquistar.

Aos meus orientadores, José Luiz e Ofélia, por serem tão brilhantes e dedicados e pela grande ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores da Escola de Química, pelo incentivo e pela amizade, e por me mostrar o quanto é linda a minha profissão.

Aos meus pais, os grandes Engenheiros Waldely Canabarro e Maria Amélia Cavalheiro, que sempre prezaram para que minha educação fosse de qualidade, não importando as dificuldades que percorremos, e que para mim são um exemplo na vida e na profissão.

À minha irmã, Beatriz, sempre tão meiguinha e amiga.

Aos meus avós, Antônio e Maria de Lourdes Cavalheiro, e também à minha tia e madrinha, Ana Lucia Cavalheiro, por terem me acolhido com tanto carinho no início da faculdade, um período tão difícil da minha vida.

Ao meu querido Rodrigo, grande Engenheiro Químico, que esteve do meu lado e nunca me deixou desistir. Agradeço pela compreensão e pela paciência, mesmo nos momentos mais difíceis.

Às minhas amigas, Edileusa Xavier, exemplo de luta e perseverança, e Fernanda Lechuga, pela companhia durante estes 5 anos.

Aos amigos da Cia. Brasileira de Petróleo Ipiranga, responsáveis por boa parte do conhecimento adquirido e registrado aqui acerca de óleo lubrificantes.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para conclusão do curso de Engenharia Química

MODELAGEM COMPOSICIONAL DE ÓLEOS BÁSICOS LUBRIFICANTES

Lilian Rodrigues Canabarro

Julho, 2007

Orientadores: Prof. José Luiz de Medeiros, DSc.

Prof. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, PhD

Os óleos lubrificantes básicos, assim como os demais derivados de petróleo, são formados por mistura complexa de compostos. Em função disso, é impossível, de uma forma geral, determinar-se quais e em que quantidades cada um deles está presente na mistura. Visando a caracterização de Óleos Básicos Lubrificantes (OBL), responsáveis por 80 a 100% da composição de óleos lubrificantes para diversas aplicações, torna-se necessária a modelagem composicional das cargas correspondentes.

Tendo isso em vista, o presente trabalho propõe uma abordagem de modelagem composicional contínua a óleos básicos lubrificantes típicos, com vistas à sua caracterização, possibilitando o conhecimento de suas propriedades.

O procedimento implementado para desenvolver o Modelo Composicional (MC) de óleos básicos lubrificantes disponíveis no mercado baseou-se em dados de caracterização como viscosidades, densidades (ambas a diversas temperaturas) e índice de viscosidade. O procedimento baseia-se em: (i) Levantamento dos dados experimentais de caracterização na Literatura; (ii) Proposição de Modelo Composicional como mistura de famílias discretas e/ou contínuas de espécies típicas de cada óleo básico em questão; (iii) Desenvolvimento de preditores de propriedades a partir do MC; (iv) Sintonia da predição de propriedades com os dados existentes via estimação dos parâmetros do MC com procedimentos de máxima verossimilhança. Os procedimentos (iii) e (iv) foram realizados em ambiente MATLAB (The Mathworks Inc., R12), utilizando programa desenvolvido pelos pesquisadores do laboratório H2CIN.

I. Introdução	1
1. Introdução	2
2. Relevância e Motivação.....	6
II. Revisão Bibliográfica	8
1. Óleos Básicos Lubrificantes (OBL)	9
1.1. Classificação dos Óleos Básicos Lubrificantes	9
1.2. Óleos Básicos nacionais	13
1.3. Óleos Minerais modificados quimicamente	16
1.3.1. Introdução e desenvolvimento	16
1.3.2. Performance em Lubrificantes	18
1.3.3. Impacto nos Óleos Básicos Lubrificantes	20
1.3.4. Evolução dos Óleos Modificados Quimicamente	21
1.3.5. Características dos Óleos Modificados Quimicamente	24
1.3.5.1. Composição	24
1.3.5.2. Volatilidade	24
1.3.5.3. Viscosidade a baixa temperatura	25
1.3.5.4. Estabilidade à oxidação	26
1.3.5.5. Economia de energia	26
1.4. Poli-alfa-olefinas (PAO)	27
1.4.1. Propriedades físicas	28
1.4.2. Comparação com Óleos Básicos Minerais	29
1.4.3. Propriedades dos <i>blends</i> contendo PAO	29
1.4.4. Aplicações	30
1.5. <i>Gas to liquids</i>	31
1.5.1. Introdução	31
1.5.2. O Processo GTL	31
1.5.3. Composição	34

2. Óleos Lubrificantes e Óleos Básicos - Características, Classificações e Especificações	35
2.1. Óleos Lubrificantes	35
2.2. Óleos Lubrificantes automotivos.....	37
2.2.1. Especificações para Óleos Lubrificantes automotivos.....	38
3. Situação dos Óleos Lubrificantes no Brasil	43
3.1. Produção de Óleos Básicos Lubrificantes no Brasil	44
3.2. Controle de Qualidade de Lubrificantes no Brasil	44
4. Modelagem Composicional de frações de petróleo	46
5. Especificações de mercado - Óleos Básicos Lubrificantes	50
6. Valores de propriedades - Óleos Básicos Lubrificantes	51
III. Modelagem Composicional de Óleos Básicos Lubrificantes	53
1. Modelo Composicional (MC)	54
1.1. Propriedades físico-químicas básicas	63
1.1.1. Temperaturas crítica e normal de ebulição(K).....	63
1.1.2. Pressão crítica (bar)	63
1.1.3. Fator acêntrico	63
1.2. Modelos para caracterizadores de Óleos Básicos Lubrificantes	64
1.2.1. Massa total da mistura	65
1.2.2. Volume de cada família na mistura	65
1.2.3. Densidade de líquido a 20°C	66
1.2.4. Viscosidade cinemática de líquido a 38°C	66
1.2.5. Índice de viscosidade	68
2. Estimação dos parâmetros do Modelo Composicional	71
2.1. Parâmetros do Modelo Composicional de OBLs	71
2.1.1. Considerações	71
2.1.2. Ajuste de parâmetros do Modelo Composicional de OBLs	73
2.2. Estimação dos parâmetros do Modelo Composicional	78

IV. Resultados da Modelagem Composicional	80
1. Resultados: Modelagem Composicional - Óleos Básicos Lubrificantes ..	81
1.1. <i>Synthetic</i> 1 - Yubase 6	83
1.2. <i>Synthetic</i> 2 - Nexbase 3050	85
1.3. <i>Synthetic</i> 3 - Nexbase 3060	87
1.4. <i>Paraffinic</i> 1 - Parafínico Neutro Leve 150	89
1.5. <i>Paraffinic</i> 2 - Spindle 60	91
1.6. <i>Paraffinic</i> 3 - Parafínico Neutro Médio	93
1.7. <i>Paraffinic</i> 4 - Parafínico Neutro Pesado	95
1.8. Bright Stock	97
1.9. <i>Naphthenic</i> - NH 140	99
1.10. <i>Re-refined</i> 1 - Neutro Médio Re-refinado	101
1.11. <i>Re-refined</i> 2 - Neutro Pesado Re-refinado	103
V. Conclusões e recomendações para trabalhos futuros	105
1. Conclusões	106
2. Recomendações para trabalhos futuros	109
VI. Referências bibliográficas	110
Bibliografia.....	111
Sites consultados na internet	118

Figura II.1. Refino de óleo cru por destilação em duas etapas (CARRETEIRO & BELMIRO, 2006)	15
Figura II.2. Refino de óleo básico parafínico (CARRETEIRO & MOURA, 1998) ..	15
Figura II.3. Limitações na obtenção de óleo básico de alta qualidade (HENDERSON, 2006 – adaptado)	21
Figura II.4. As três primeiras fases do processo de hidrocraqueamento (HENDERSON, 2006)	22
Figura II.5. Quarta fase do processo de hidrocraqueamento (HENDERSON, 2006)	22
Figura II.6. Hidroprocessamento para produzir óleos básicos de alto IV (HENDERSON, 2006 – adaptado)	23
Figura II.7. Relação entre temperatura de ebulição média e a viscosidade cinemática a 100°C para uma série de óleos básicos de diferentes IVs (HENDERSON, 2006 – adaptado)	25
Figura II.8. Estruturas moleculares das poli-alfa-olefinas	28
Figura II.9. Esquema do processo GTL (COX et al – adaptado)	32
Figura II.10. Esquema de um blending contínuo (CARRETEIRO & BELMIRO, 2006).....	37
Figura III.1. Função densidade de concentração Dirac (mol/kg) (COSTA, 2004).	58
Figura III.2. Função densidade de concentração Gama (mol/kg) (COSTA, 2004)	59
Figura III.3. Procedimento de ajuste de Modelos Composicionais de OBLs	75
Figura IV.1. Gráficos de acompanhamento da estimação de parâmetros do MC o óleo básico “ <i>Synthetic 1</i> ”	83
Figura IV.2. Gráficos de acompanhamento da estimação de parâmetros do MC o óleo básico “ <i>Synthetic 2</i> ”	85
Figura IV.3. Gráficos de acompanhamento da estimação de parâmetros do MC o óleo básico “ <i>Synthetic 3</i> ”	87
Figura IV.4. Gráficos de acompanhamento da estimação de parâmetros do MC o óleo básico “ <i>Paraffinic 1</i> ”	89

Figura IV.5. Gráficos de acompanhamento da estimação de parâmetros do MC o óleo básico “ <i>Paraffinic 2</i> ”	91
Figura IV.6 Gráficos de acompanhamento da estimação de parâmetros do MC o óleo básico “ <i>Paraffinic 3</i> ”	93
Figura IV.7. Gráficos de acompanhamento da estimação de parâmetros do MC o óleo básico “ <i>Paraffinic 4</i> ”	95
Figura IV.8. Gráficos de acompanhamento da estimação de parâmetros do MC o óleo básico “ <i>Bright Stock</i> ”	97
Figura IV.9. Gráficos de acompanhamento da estimação de parâmetros do MC o óleo básico “ <i>Naphtenic 1</i> ”	99
Figura IV.10. Gráficos de acompanhamento da estimação de parâmetros do MC o óleo básico “ <i>Re-refined 1</i> ”	101
Figura IV.11. Gráficos de acompanhamento da estimação de parâmetros do MC o óleo básico “ <i>Re-refined 2</i> ”	103

Tabela II.1. Estrutura química de três tipos de hidrocarbonetos presentes nos óleos básicos minerais (BLAU, 1992)	10
Tabela II.2. Tipos de óleos básicos lubrificantes sintéticos e suas estruturas químicas (BLAU, 1992)	12
Tabela II.3. Categorias de óleos básicos lubrificantes (API, 2002)	13
Tabela II.4. Classificação SAE J300 de viscosidades para óleos de motores (SAE, 2004)	42
Tabela II.5. Óleos básicos lubrificantes: Produção e Comércio Exterior – Período de 2000 a 2005 (ANP – Superintendência de Planejamento e Pesquisa)	44
Tabela II.6. Quadro de especificações ANP para óleos básicos lubrificantes	50
Tabela II.7. Densidades (em g/cm ³) de óleos básicos lubrificantes do mercado brasileiro	51
Tabela II.8. Viscosidade cinemática (cSt) de óleos básicos lubrificantes do mercado brasileiro	52
Tabela III.1. Componentes ancestrais de famílias submetidos às regras de crescimento de estrutura para Modelagem Composicional de OBLs.....	57 - 58
Tabela III.2. Grupos do Método de Contribuição Joback	61
Tabela III.3. Óleos básicos lubrificantes enquadrados na Modelagem Composicional	76
Tabela III.4. Famílias utilizadas no Modelo Composicional de cada OBL	77
Tabela IV.1. Resultados para Propriedades – Synthetic 1	84
Tabela IV.2. Resultados para Parâmetros – Synthetic 1	84
Tabela IV.3. Resultados para Propriedades – Synthetic 2	86
Tabela IV.4. Resultados para Parâmetros – Synthetic 2	86
Tabela IV.5. Resultados para Propriedades – Synthetic 3	88
Tabela IV.6. Resultados para Parâmetros – Synthetic 3	88
Tabela IV.7. Resultados para Propriedades – Paraffinic 1	90
Tabela IV.8. Resultados para Parâmetros – Paraffinic 1	90
Tabela IV.9. Resultados para Propriedades – Paraffinic 2	92

Tabela IV.10. Resultados para Parâmetros – Paraffinic 2	92
Tabela IV.11. Resultados para Propriedades – Paraffinic 3	94
Tabela IV.12. Resultados para Parâmetros – Paraffinic 3	94
Tabela IV.13. Resultados para Propriedades – Paraffinic 4	96
Tabela IV.14. Resultados para Parâmetros – Paraffinic 4	96
Tabela IV.15. Resultados para Propriedades – Bright Stock.....	98
Tabela IV.16. Resultados para Parâmetros – Bright Stock	98
Tabela IV.17. Resultados para Propriedades – Naphtenic 1.....	100
Tabela IV.18. Resultados para Parâmetros – Naphtenic 1	100
Tabela IV.19. Resultados para Propriedades – Re-refined 1	102
Tabela IV.20. Resultados para Parâmetros – Re-refined 1	102
Tabela IV.21. Resultados para Propriedades – Re-refined 2	104
Tabela IV.22. Resultados para Parâmetros – Re-refined 2	104

I. INTRODUÇÃO

Os óleos lubrificantes têm por finalidade principal reduzir o atrito e, conseqüentemente, o desgaste entre superfícies com movimentos relativos. Além dessa propriedade, os lubrificantes devem proteger contra a corrosão, refrigerar o equipamento, manter-se em boas condições de fluxo e, especialmente em motores de combustão interna, remover os resíduos da combustão, mantendo-os dispersos no óleo lubrificante (LASTRES, 1997).

Um fluido lubrificante geralmente é composto por um óleo básico ou uma mistura de óleos básicos e um conjunto de aditivos que complementam as características de desempenho para as devidas áreas de atuação do lubrificante. Segundo BLAU (1992), geralmente os aditivos são classificados em três grupos: poliméricos, compostos polares e compostos com elementos ativos como enxofre e cloro. Com o intuito de aprimorar a relação entre temperatura e viscosidade dos fluidos básicos é comum o uso de um aditivo chamado “melhorador” do índice de viscosidade (MIV). Tal aditivo tem a capacidade de elevar o índice de viscosidade (IV), que representa a resistência do fluido em reduzir sua viscosidade com a temperatura.

Os óleos básicos, devido às restrições econômicas, não podem ser produzidos em todas as faixas de viscosidades. A solução encontrada é a produção de um conjunto de óleos básicos que, convenientemente misturados resultam na viscosidade requerida.

Os Óleos Básicos Lubrificantes (OBL), assim como os demais derivados de petróleo, são formados por mistura complexas de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos. Em função disso, é impossível, de uma forma geral, determinar-se quais e em que quantidades cada hidrocarboneto está presente na composição de um óleo básico. Todavia, é importante que óleos básicos possam ser formulados visando a apresentar certas faixas de valores de propriedades específicas para enquadramento comercial. Esse processo de formulação é conhecido como *blending*.

Na Indústria do Petróleo o recurso do *blending* é de alta importância, sendo

utilizado em diversas instâncias de produção de modo a encontrar destinação para os inúmeros cortes de hidrocarbonetos gerados no refino – isto é, os contribuintes do *blending*. O *blending* resulta em um elenco ilimitado de derivados de petróleo úteis à Sociedade – isto é, os produtos do *blending* – que devem, em contrapartida, apresentar valores de certas propriedades dentro de faixas específicas. Exemplos bem conhecidos de processos de *blending* são empregados na fabricação de Gasolina (comum, premium e de aviação), Diesel, Querosene (comum e de aviação) e Óleos Básicos Lubrificantes (OBLs).

Todo processo de *blending* acarreta um problema de otimização – isto é, de minimização do custo do *blending* ou de maximização da sua lucratividade – já que há inúmeras alternativas de formulação para um mesmo elenco de produtos que devem ser ofertados respeitando faixas específicas de qualidade, preço e quantidade (COSTA, 2004).

O diferencial entre as várias alternativas viáveis corresponde, evidentemente, aos seus desempenhos com respeito a um critério econômico previamente definido. A solução ótima do *blending* poderá levar à alocação de ingredientes disponíveis de modo a gerar o quadro de produtos de máxima lucratividade respeitando-se as restrições de comercialização e de enquadramento legal.

No cenário de otimização do *blending* de Óleos Básicos Lubrificantes (OBLs) é de vital importância que um certo elenco de propriedades – e.g. viscosidade cinemática (ν , em cSt) e densidade (ρ , em kg/m³) a certas temperaturas, índice de viscosidade (IV), temperaturas de destilação, dentre outras – possam ser estimadas com razoável precisão.

A Literatura oferece diversos modelos analíticos para previsão dessas propriedades (REID et al., 1987) no contexto de misturas de hidrocarbonetos. Todavia, o requisito básico de todos eles, sem exceção, é que a Composição da Mistura seja conhecida.

Como já mencionado, a alta complexidade molecular das frações de petróleo – mesmo no caso daquelas associadas a cortes estreitos – torna razoavelmente incerta a estimação de valores de propriedades ordinárias como as supracitadas. Isto ocorre tanto para as frações de petróleo contribuintes do *blending* quanto para

os produtos gerados por este.

A saída para esse dilema, objeto da Literatura recente em caracterização de frações de petróleo, é o que se denomina de Modelagem Composicional (Medeiros et al., 2001, 2001b, 2001c). As idéias básicas envolvidas em Modelagem Composicional de Frações de Petróleo serão apresentadas no Capítulo II e empregadas nos Capítulos III e IV.

Embora muitas propriedades dos produtos finais respondam não linearmente no processo de mistura dos contribuintes, é prática comum a resolução ótima do *blending* em um contexto puramente linear. Isto é uma provável consequência da utilização, tanto para os cortes contribuintes (ingredientes) quanto para os produtos finais, de descrições composicionais simplificadas.

Tendo isso em vista, o presente trabalho propõe uma abordagem de Modelagem Composicional contínua a óleos básicos lubrificantes típicos, com vistas a obter as respectivas caracterizações, via predição de propriedades em um contexto de Misturas Contínuas.

Os Modelos Composicionais (MC) desenvolvidos poderão viabilizar também a formulação do problema de *blending* de Óleos Básicos de Lubrificantes via otimização não-linear, com restrições associadas a limites inferiores e superiores de quantidades e de especificações impostas aos óleos lubrificantes nacionais. Agrega-se a este último ponto, o fato recente e notório de que diversas propriedades de óleos lubrificantes automotivos têm gradativamente ingressado na lista de especificações de alta exigência, como ocorre em cidades como Nova York e Tóquio.

Na otimização do *blending* de OBLs as variáveis de decisão são os volumes utilizados de cada OBL ingrediente, os quais são disponibilizados de forma limitada em uma campanha típica de um formulador de lubrificantes automotivos correspondendo a um certo período de produção (um mês, por exemplo).

Neste trabalho foram desenvolvidos Modelos Composicionais (MC) para os principais óleos básicos lubrificantes disponíveis no mercado. Neste processo foram utilizados dados de caracterização públicos como viscosidades, densidades

(ambas a diversas temperaturas) e índice de viscosidade. Em síntese, o procedimento baseia-se em:

- (i) Levantamento dos dados experimentais de caracterização de OBLs na Literatura;
- (ii) Tratamento dos dados obtidos visando a estender e completar faixas de validade, através de ajustes lineares com mínimos quadrados, além de extrapolação e interpolação, para definição de preditores empíricos no caso de dados tabulares;
- (iii) Proposição de modelo composicional (MC) como mistura de *Lumps* discretos e/ou contínuos gerados por *ancestrais* funcionalmente adequados a cada óleo básico considerado;
- (iv) Utilização de preditores de propriedades de interesse do MC no contexto de Termodinâmica de Misturas Contínuas;
- (v) Sintonia da predição de propriedades com os dados existentes via estimação dos parâmetros do MC através de procedimentos de máxima verossimilhança.

Os procedimentos (iv) e (v) foram realizados em ambiente MATLAB R12 (The Mathworks Inc.).

2. RELEVÂNCIA E MOTIVAÇÃO

O Petróleo e suas frações têm alto interesse para a Sociedade Humana atual, tratando-se de recursos obviamente não renováveis, associados a uma plausível trajetória de escassez ao longo das próximas décadas.

Tanto o Petróleo como suas frações apresentam composição química complexa e seu estudo, bem como o aprimoramento de processos associados – sejam físicos ou químicos, de produção, refino ou comercialização – têm estado em voga ultimamente. Neste sentido, há que se lançar mão de recursos computacionais e de simulação dos processos envolvidos. Porém, quando se deseja trabalhar em um ambiente de simulação, faz-se necessário caracterizar a composição química das matérias-primas e dos produtos de interesse.

Esta caracterização pode ser feita através de simplificações, considerando-se que há apenas alguns componentes predominantes nas frações de petróleo. Outra alternativa, associada a procedimentos mais complexos, porém globalmente mais precisos e de maior utilidade, consiste em lançar mão de técnicas de Modelagem Composicional.

Os óleos básicos lubrificantes (OBL) representam em média de 80 a 100% da composição de um lubrificante comercial. Conseqüentemente, o desenvolvimento de modelos para predição precisa de propriedades associadas a misturas de OBLs é um fator de interesse tanto comercial quanto industrial.

Tendo esses fatores em vista, o presente trabalho propõe uma abordagem de Modelagem Composicional contínua a cargas de óleos básicos lubrificantes típicos (cargas OBL). O objetivo final é desenvolver recurso analítico para prever propriedades físicas de interesse comercial tanto dos OBLs quanto de suas misturas em um processo de formulação.

Definidos os Modelos Composicionais de cada OBL, os respectivos parâmetros foram ajustados de modo a reproduzir valores de caracterização obtidos na Literatura. Em conseqüência, poderão ser previstas as características de *blends* de óleos lubrificantes provenientes da mistura dessas cargas OBL. Da mesma forma, o modelo composicional poderá fornecer dados referentes às

características das cargas OBL, caso se deseje estudar seu comportamento frente a processos químicos e operações unitárias.

Um fator de interesse comercial, obviamente associado à motivação e relevância deste trabalho, consiste na possibilidade de maximização da lucratividade do *blending* via máximo aproveitamento do custo associado às matérias-primas empregadas. É neste contexto que a relevância deste trabalho se realça ao viabilizar a otimização de *blending* de óleos lubrificantes por oferecer modelos composicionais confiáveis para predição de propriedades de cargas OBL – comumente utilizadas no mercado – e de suas misturas criadas no processo de formulação.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. ÓLEOS BÁSICOS LUBRIFICANTES (OBL)

1.1. CLASSIFICAÇÃO DOS ÓLEOS BÁSICOS LUBRIFICANTES

Os óleos básicos lubrificantes são, em sua maioria, derivados de petróleo e utilizados na preparação de óleos lubrificantes, através de mistura entre si e/ou com aditivos especiais, que lhes conferem certas propriedades físicas ou químicas adicionais (CARRETEIRO, 1998).

Os óleos básicos lubrificantes são classificados entre dois grandes grupos: mineral e sintético. Os óleos minerais são obtidos a partir do fracionamento de petróleos com maior teor de parafinas para a produção de lubrificantes. Frações desses petróleos destilados a vácuo são ainda submetidas a processos de refino que visam a aprimorar as características dos destilados e enquadrá-los nas especificações devidas para os óleos básicos, destacando-se as propriedades de viscosidade, ponto de fluidez, índice de viscosidade, cor e teor de enxofre. Numa planta de refino os óleos básicos lubrificantes representam em média cerca de 12% do petróleo processado (MATOS, 2004).

Os óleos básicos minerais são compostos de misturas complexas de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos. Na Tabela II.1 estão representados os principais tipos de hidrocarbonetos presentes nos óleos básicos minerais.

Dependendo da estrutura predominante, os óleos básicos são classificados como:

- 1 *Parafínicos* – predominam os hidrocarbonetos saturados (sem duplas ligações). Estes se caracterizam por possuir alto índice de viscosidade (baixa variação de viscosidade com a temperatura);
- 2 *Naftênicos* – possuem ligações de hidrocarbonetos em cadeias cíclicas mais elevadas do que os básicos parafínicos, o que lhe confere maior ponto de fluidez, a baixas temperaturas.
- 3 *Aromáticos* – apresentam pelo menos um anel benzênico em sua estrutura.

Tabela II.1. Estrutura química de três tipos de hidrocarbonetos presentes nos óleos básicos minerais (BLAU, 1992)

<i>Óleos minerais</i>	<i>Estrutura química</i>	
Parafínico	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_n - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	
Naftênico	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{R} - \text{C} \quad \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \qquad \\ \text{H} \quad \text{CH}_2 \end{array}$	
Aromático	$\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} = \text{C} - \text{H} \\ \qquad \\ \text{R} - \text{C} \quad \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \qquad \\ \text{H} - \text{C} = \text{C} - \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} = \text{C} \\ \quad \\ \text{H} - \text{C} \quad \text{C} - \text{H} \\ \quad \\ \text{H} - \text{C} \quad \text{C} - \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$

Para CARRETEIRO (1998), a classificação dos óleos básicos é a seguinte:

- a) *Distillates* (destilados) – são derivados de petróleo obtidos nos primeiros graus de refinação e que contêm a base para os óleos básicos obtidos por meio de tratamentos especiais subsequentes;
- b) *Neutrals* (neutros) – são óleos básicos, em geral de origem parafínica, de grau de viscosidade baixo e médio, obtidos após o tratamento de refinação dos *Distillates*;
- c) *Pales* (pálidos) – são óleos básicos, em geral de natureza naftênica, de grau de viscosidade baixo, obtidos por tratamento de refrigeração especial dos *Distillates*. Possuem cor amarelada e podem ser chamados de *Finished Distillates*;
- d) *Residum Stock* – óleos básicos, normalmente de origem parafínica. Se distinguem dos *Neutrals* por sua alta viscosidade (tipo SAE 140 ou 250), enquanto os *Neutrals* apresentam viscosidades baixas e médias (tipo SAE 10, 20,30). São eles:
 1. *Bright Stock* (brilhante) – *Residum Stocks* que sofreram tratamento cuidadoso de desparafinização, filtração e redução da concentração de moléculas aromáticas e contêm o mais alto grau

- de qualidade de *Residum Stocks* que pode ser obtido;
2. *Cylinder Stock* (cilindro) – recebem tratamento inferior ao dispensado ao *Bright Stock*;
 3. *Black Oils - Residum Stocks* de origem naftênica e caracterizados pela coloração escura;
 4. *Spindle Oils* – são na realidade *Neutrals* ou *Pales* do tipo *Light*, de baixa viscosidade.

A literatura técnica classifica os óleos básicos de característica predominantemente parafínica de *Pennsylvania Oils* e os óleos básicos de característica predominantemente naftênica de *Texas Oils* ou *Coastal Oils*. Entre os graus dos *Pennsylvania Oils* e dos *Texas Oils* há o grupamento dos *Mid-Continental Oils* (CARRETEIRO, 1998).

A tendência de se utilizar lubrificantes sintéticos teve início entre 1920 e 1945 (BLAU, 1992). Tal demanda era atribuída à carência de petróleo de alguns países como Alemanha, França e Japão. Todavia, com a evolução das máquinas surgiram novas exigências de qualidade dos lubrificantes às quais os básicos minerais apresentam maiores dificuldades de atendimento, como índice de viscosidade (*IV*) extremamente alto, ponto de fluidez muito baixo, biodegradabilidade, etc. Os lubrificantes sintéticos são descritos conforme a Tabela II.2, na qual são apresentadas suas respectivas estruturas químicas.

O *American Petroleum Institute* (API) dividiu os óleos básicos em 5 grupos, dependendo de suas propriedades químicas e físicas, de acordo com a Tabela II.3. A classificação original, de 1980, foi parte do esforço feito na época de organizar e diferenciar os óleos básicos que poderiam compor um óleo lubrificante. Os Grupos I, II e III, segundo a API, representam os óleos básicos tipicamente refinados a partir do petróleo cru e diferem entre si de acordo com seus *IV*s, os teores de hidrocarbonetos saturados e de substâncias sulfuradas presentes. Óleos pertencentes ao Grupo I são obtidos através de refino e outros processo de separação (como a extração por solventes) enquanto que os dos Grupos II e III provêm do hidrocessamento (hidrotratamento mais severo) ou da integração entre este processo e o refino. Os óleos do Grupo IV são aqueles que

se destacam do Grupo II devido aos seus altos valores de *IV*, equivalentes às poli-alfa-olefinas (PAO's). São incluídos também os óleos básicos produzidos pela isomerização de parafinas, com *IV* maior que 140 (processo Shell e Exxon Mobil utilizando tecnologias GTL – *Gas-to-Liquids* – por exemplo). As PAO's também pertencem ao Grupo IV e são consideradas pela indústria de lubrificantes como a matéria-prima de melhor qualidade, com a qual se alcança produtos de mais alta performance.

Tabela II.2. Tipos de lubrificantes básicos sintéticos e suas estruturas químicas (BLAU, 1992)

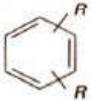

<i>Óleos sintéticos</i>	<i>Estrutura química</i>	<i>Aplicação</i>
Diésteres -68 a 176°C	$(R - OO - C)_2 - R^1$	Baixa temperatura para aeronaves, veículos de terra (militar) e refrigeradores. Também altas temperaturas.
Poliol-ésteres -59 a 232°C	$\begin{array}{c} \text{COOR} \\ \\ \text{ROOC} - \text{C} - \text{COOR} \\ \\ \text{COOR} \end{array}$	
Poli-alfa-olefina -73 a 149°C	$R - (\text{CH}_2 - \underset{\text{R}_3}{\text{CH}})_n - \text{R}_3$	Uso industrial e automotivo; baixa e alta temperatura.
Poliglicol -34 a 176°C	$\text{RO} - (\text{CH}_2 - \underset{\text{R}_1}{\text{CH}} - \text{O})_n - \text{R}_2$	Lubrificação de borracha e polímeros sobre metal; fins hidráulicos; resistente ao cloro.
Silicone -73 a 260°C	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R} - \text{SiO} - \left(\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ - \text{SiO} - \\ \\ \text{R} \end{array} \right)_n - \text{Si} - \text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	Lubrificação de borracha e polímeros sobre metal; temperaturas extremas (fluido térmico); lubrificante pobre para aço sobre aço.
Clorofluorcarbono -51 a 315°C	$\text{CCl}_3(\text{CF}_2 - \text{CFCl})_n$	Quimicamente inerte ao oxigênio, cloro e ácidos; não inflamável; bom para borracha e polímeros.
Alquilbenzeno -26 a 176°C		Aplicação para baixas temperaturas; resistente a radiação.
Éster fosfato -26 a 260°C	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}_1\text{O} - \text{P} - \text{OR}_3 \\ \\ \text{OR}_2 \end{array}$	Fluido para fins hidráulicos; resistente ao fogo.
Polifenil éter 10 a 315°C		Aplicação para altas temperaturas; resistente a radiação.

Tabela II.3. Categorias de Óleos Básicos (Fonte: API, 2002)

Grupo de óleos básicos	Saturados (%peso)	IV
Grupo I	< 90	80 - 119
Grupo II	≥ 90	80 - 119
Grupo III	≥ 90	≥ 120
Grupo IV	Todas as poli-alfa-olefinas	
Grupo V	Todos os que não se encontram nos Grupos de I a IV	

O Grupo V reúne todos os óleos básicos que não se encaixam nos outros grupos. Alguns exemplos são os óleos naftênicos, ésteres, silicões, glicóis, poliglicóis e etc. A ACEA (*Association des Constructeurs Européens d'Automobiles*) introduziu, em 2003, uma nova categoria para as poli-inter-alfa-olefinas, chamando-a de Grupo VI.

1.2. ÓLEOS BÁSICOS NACIONAIS

A principal unidade de refino de petróleo para a obtenção de óleos básicos lubrificantes no Brasil é a REDUC (Refinaria Duque de Caxias). No contexto de lubrificantes, a REDUC processa petróleo parafínico importado para produzir diversos tipos de neutros, além dos tipos brilhante e cilindro. A unidade de refino pela rota solvente compreende os seguintes setores (CARRETEIRO, 1998):

a) **Redução do Cru ou Topping:** separação dos leves (gases e combustíveis), deixando como resíduo o cru reduzido, matéria-prima de óleos básicos lubrificantes.

b) **Destilação a Vácuo:** separação por destilação dos produtos neutros

1. Spindle
2. Leve
3. Médio
4. Pesado

O resíduo deste setor contém os óleos *Bright Stock* e os Cilindros, os quais sofrem um tratamento intermediário.

- c) **Desasfaltação a propano:** os básicos *Bright Stock*, Cilindro Leve e Cilindro Pesado são purificados, eliminando-se os resíduos asfálticos e outras substâncias pesadas que possam prejudicar o desempenho do produto. Cada um dos óleos básicos mencionados é armazenado separadamente e tratado individualmente, em ciclos, nas unidades de refino secundário.
- d) **Desaromatização por furfural:** tratamento destinado a eliminar, através de um solvente seletivo, as substâncias aromáticas. Estas moléculas, embora residuais nos petróleos parafínicos, são responsáveis por problemas de desempenho devido à sua instabilidade química, reatividade e tendência à formação de borras e lamas, quando o óleo é submetido a temperaturas elevadas. A eliminação dos aromáticos também proporciona aumento no índice de viscosidade do óleo.
- e) **Desparafinização a MEC – toluol:** nesta fase, eliminam-se dos óleos básicos as parafinas pesadas, responsáveis por um alto ponto de fluidez, através de extração com metil-etil-cetona e tolueno. Esta característica não é crítica no Brasil, que tem normalmente temperaturas ambientais mais altas que a média mundial, mas pode acarretar problemas em aplicações específicas, como, por exemplo, lubrificantes para navios de longo percurso.
- f) **Hidrogenação:** é um acabamento do óleo básico. Tem por objetivo a saturação das ligações duplas remanescentes nas moléculas. Elimina as olefinas responsáveis pelo escurecimento do óleo básico quando exposto à luz, face à sua sensibilidade e tendência à oxidação. A hidrogenação também elimina compostos de enxofre, principalmente os mais reativos. Restam apenas, conforme a intensidade do tratamento, derivados nos quais o enxofre é estável e, portanto, inativo. Após a hidrogenação, o básico torna-se mais estável e, conseqüentemente, mais resistente à oxidação.

Concluído o tratamento de refino, os óleos básicos são armazenados para distribuição para as empresas que fabricam os lubrificantes através de *blends* de

óleos básicos misturados a aditivos próprios para cada aplicação.

A Figura II.1 mostra a destilação do óleo cru em dois estágios enquanto que a Figura II.2 mostra um fluxograma do processo de refino para obtenção de óleo básico parafínico.

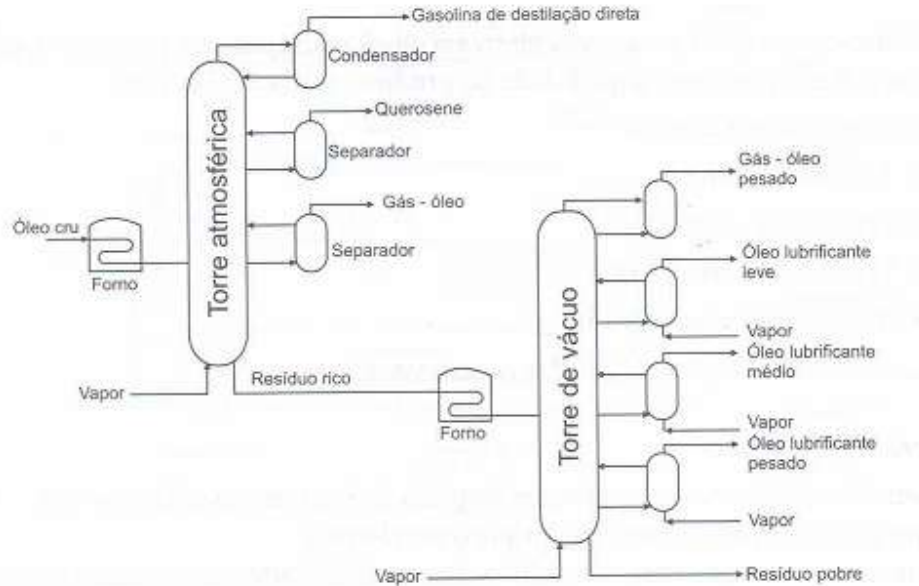


Figura II.1 Refino de óleo cru por destilação em duas etapas
Fonte: CARRETEIRO & BELMIRO, 2006

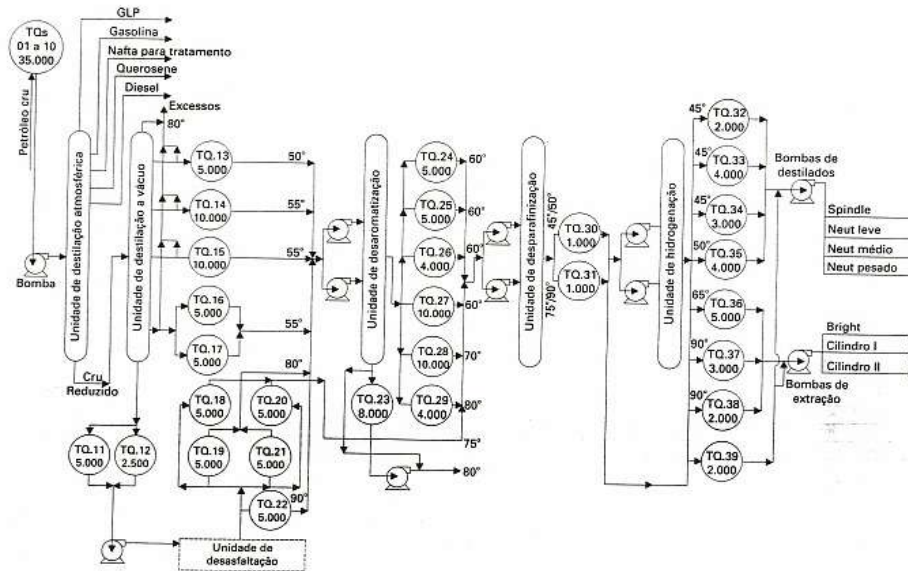


Figura II.2. Refino de óleo básico parafínico
Fonte: CARRETEIRO & MOURA, 1998

1.3. ÓLEOS MINERAIS MODIFICADOS QUIMICAMENTE

1.3.1. INTRODUÇÃO E DESENVOLVIMENTO

As empresas responsáveis pelo refino de petróleo estão envolvidas há décadas no aprimoramento do desempenho dos produtos obtidos, a fim de atender às regulamentações governamentais e à demanda dos consumidores por produtos de melhor qualidade.

O objetivo principal das primeiras refinarias de petróleo, nas décadas de 1860 e 1870, consistia em maximizar a produção de querosene como uma opção barata e mais eficiente de fonte de energia comparativamente ao, então largamente utilizado, óleo de baleia (PURDY, 1957). Em segundo lugar, o produto mais importante era a cera de parafina para a produção de velas. Óleos lubrificantes não tinham espaço nessas antigas refinarias e eram freqüentemente considerados como um subproduto indesejado da fabricação de cera. Embora houvesse a possibilidade dos óleos lubrificantes de petróleo substituírem o óleo de baleia e o óleo obtido de espermacete na lubrificação de máquinas pesadas, a indústria não os recebeu com o mesmo entusiasmo que o querosene.

O crescimento das indústrias na América do Norte aumentou o interesse pelos óleos lubrificantes minerais, finalmente dispensando os óleos de origem animal e vegetal na lubrificação de máquinas.

À medida que o processo de refino era aperfeiçoado, melhor era a qualidade do óleo obtido. A introdução de motores à combustão interna foi peça chave para a criação de novos produtos de lubrificação ao mesmo tempo em que a produção nas refinarias se voltou para a obtenção de gasolina e diesel. Posteriormente a evolução da indústria da aviação intensificou a demanda por gasolina de mais alta qualidade. Esses progressos impulsionaram ainda mais a procura por óleos lubrificantes.

Até 1930, a maioria das aplicações de lubrificantes utilizava óleo mineral, incluindo aquelas em que os lubrificantes eram expostos a altas temperaturas nas quais o potencial de oxidação e degradação é maior. Assim que os motores e

equipamentos foram sendo desenvolvidos para trabalhar em velocidades, cargas e temperaturas altas, as demandas técnicas aumentaram em relação aos lubrificantes. Infelizmente, os óleos minerais brutos e os chamados *base stocks* não eram capazes de atender a esses novos requisitos de desempenho. A consequência foi o desenvolvimento de aditivos capazes de complementar a composição química dos óleos básicos minerais, promovendo as seguintes características (HENDERSON, 2006):

- Melhora das propriedades normais dos óleos básicos;
- Incremento de desempenho não intrínsecos à composição do óleo básico;
- Substituição dos inibidores de oxidação naturais (como os compostos sulfurados), por exemplo, e outras estruturas químicas originalmente presentes no óleo mineral bruto mas que foram eliminadas durante o processo de refino;
- Proteção adicional ao equipamento no qual o óleo lubrificante seria utilizado.

A oferta de óleos lubrificantes básicos sofreu uma mudança fundamental na década de 1930 quando a produção passou a apresentar um viés parafínico – deslocando os óleos naftênicos – acompanhando a introdução de solventes desparafinados. Óleos básicos parafínicos possuem índice de viscosidade variando entre 80 e 105, com um valor típico de 95. Variações na sua qualidade podem ser influenciadas pelo óleo cru do qual foi originado, pela severidade do processo de refino e pelas aplicações em vista.

Ao longo da 2ª metade do século XX, o refino de óleo bruto e os outros processos de separação se adequaram à produção de grandes volumes de vários tipos de óleos básicos empregados em diversas aplicações. Pequenos volumes de produtos especiais eram fabricados dependendo da demanda, e eram destinados às operações sob condições severas (temperaturas altas e baixas, extrema pressão, etc.) Já eram empregados óleos sintéticos de alta qualidade como as poli-alfa-olefinas (PAO's) e ésteres com alto índice de viscosidade (*IV*), baixo ponto de fluidez, baixa volatilidade e boa estabilidade (à oxidação e à alta temperatura).

Outro ponto relevante no desenvolvimento dos óleos básicos ocorreu no início da década de 1970 quando o hidrocraqueamento de lubrificantes foi introduzido

como alternativa ao processamento do óleo bruto. A empresa pioneira nesse aspecto foi a Gulf Canada (atual Petro-Canada) em Mississauga, Ontário, Canadá. Em seguida a Sunoco, em 1980, também passou a utilizar o processo em Porto Rico, assim como a Chevron na Califórnia, em 1984.

As vantagens inerentes ao hidrocraqueamento incluem:

- Flexibilidade na carga de óleo cru, admitindo matérias-primas mais densas de campos de exploração distintos;
- Obtenção de óleos básicos de alto *IV*.

No entanto, o alto custo de operação do processo de hidrocraqueamento, combinado à reduzida segurança do mesmo, bem como à falta de demanda por produtos do tipo *premium*, limitou os investimentos a somente 10% da capacidade instalada até 1995 na América do Norte, com ainda menor expressão em outras partes do mundo (HENDERSON, 2006).

1.3.2. PERFORMANCE EM LUBRIFICANTES

Ao longo das últimas décadas a demanda por lubrificantes e por uma pequena gama de óleos para aplicações industriais aumentou rapidamente. Essa demanda crescente acompanhou as especificações ambientais e a performance dos equipamentos. As especificações de automóveis de passeio foram as que mais sofreram modificações. Foram alteradas a cada 2 ou 4 anos, exigindo a redução de emissões e o aumento no intervalo entre as trocas de óleo. Além desses aspectos, tem-se focado bastante a economia de combustível.

As modificações nos equipamentos afetaram diretamente o desenvolvimento de novos aditivos e a melhoria da qualidade dos óleos básicos. Os ingredientes do óleo devem, então, atuar sinergicamente para alcançar a performance desejada para o óleo lubrificante.

Veículos pesados, usualmente movidos a diesel, também sofreram modificações significativas, principalmente devido à demanda por óleos que trabalhassem a temperaturas baixas. Por um lado, essa mudança elevou o estresse térmico do óleo, devido às mudanças bruscas de temperaturas,

resultando em um nível maior de emissões. O impacto desse aumento nas emissões entrou em conflito com as tendências de maior preocupação com o meio ambiente. Como resultado, os fabricantes de motores trabalharam em uma série de modificações e ajustes nos mesmos. Foi incluída nos motores a recirculação do gás de exaustão (EGR – *exhaust gas recirculation*). Foram então desenvolvidos óleos lubrificantes próprios para estes equipamentos (HENDERSON, 2006).

Por outro lado, a EGR também eleva o estresse do óleo do motor, aumentando o teor de resíduo de carbono na forma de fuligem (formada pela combustão incompleta do combustível). Dessa forma, os óleos para motor com EGR possuem as seguintes características:

- 1 Maior poder dispersante para manter as partículas de fuligem suspensas no óleo
- 2 São formulados preferencialmente com óleos básicos hidroprocessados, substituindo aqueles obtidos por rota com extração por solvente.

Os óleos lubrificantes utilizados em motores automotivos, tanto de passageiros quanto de carga, passaram a ter que atender às seguintes exigências:

- 1 Apresentar viscosidade mais elevada a alta temperatura
- 2 Apresentar viscosidade mais baixa a baixa temperatura
- 3 Ser mais estável termicamente e resistente à oxidação
- 4 Ter volatilidade controlada
- 5 Ser eficiente estando novo ou usado

Os fluidos de transmissão automática (ATF – *Automatic Transmission Fluids*) representam outra linha de produtos automotivos dos quais se tem requerido alta performance. Atualmente, os fabricantes desses equipamentos procuram eficiência, segurança e facilidade de operação, tanto em relação aos equipamentos quanto ao fluido de lubrificação a ser utilizado (HENDERSON, 2006).

1.3.3. IMPACTO NOS ÓLEOS BÁSICOS LUBRIFICANTES

Recentemente as grandes empresas formuladoras de óleos lubrificantes têm caminhado no sentido de fabricar produtos do tipo *premium*. A utilização de óleos minerais modificados quimicamente e de óleos sintéticos, como o caso das PAO's, é cada vez mais comum nesses casos, de forma a atender às demandas dos consumidores.

Os óleos básicos quimicamente modificados possuem qualidade superior pois:

- 1 A menor concentração de saturados em relação aos aromáticos e as estruturas cíclicas existentes nos óleos básicos pertencentes ao Grupo I não permitem que suas performances atendam às atuais e futuras especificações. Eles precisam ser complementados com um robusto pacote de aditivos. Essas especificações dizem respeito à estabilidade à oxidação, à volatilidade desejável, ao alto *IV* e à capacidade de auxiliar na economia de combustível;
- 2 O processamento do petróleo bruto pode não ser capaz de produzir rendimento significativo de óleos básicos de qualidade se não houver uma concentração suficiente de saturados (*higher quality molecules*) na carga inicial do processo.

Para manter constante a viscosidade cinemática do óleo básico em determinada temperatura, normalmente é aproveitado apenas um estreito corte do destilado, de acordo com o ILSAC (*International Lubricant Standardization and Approval Committee*). Sendo assim, o rendimento da destilação na obtenção de óleos lubrificantes é baixo. É o caso dos óleos de classificação S 100 N – S 130 N que são os preferidos na formulação de óleos lubrificantes do tipo 5W-XX (HENDERSON, 2006).

De uma forma geral, a extração com solventes (na obtenção de óleos do Grupo I) é econômica quando o óleo desparafinado apresentar *IV* maior ou igual a 50. Esses “lubrificantes crus” podem ser muito caros quando utilizados na fabricação de óleos lubrificantes e combustíveis. Por isso, as refinarias continuam

a procurar por cargas alternativas mais baratas. Cargas de menor *IV* podem ser extraídas sob maior severidade, porém ocorrerá alta produção de refinado que passará a ser um empecilho anti-econômico.

O mesmo ocorre com a operação de desparafinação na qual o resíduo de parafinas deve ser removido com óleos básicos *premium* para se atingir o ponto de fluidez adequado (HENDERSON, 2006).

A Figura II.3 faz a analogia entre o rendimento do processo de obtenção de óleos básicos de alta qualidade, no presente e no futuro, devido ao crescimento do rigor sobre a qualidade dos insumos utilizados na fabricação de óleos lubrificantes.

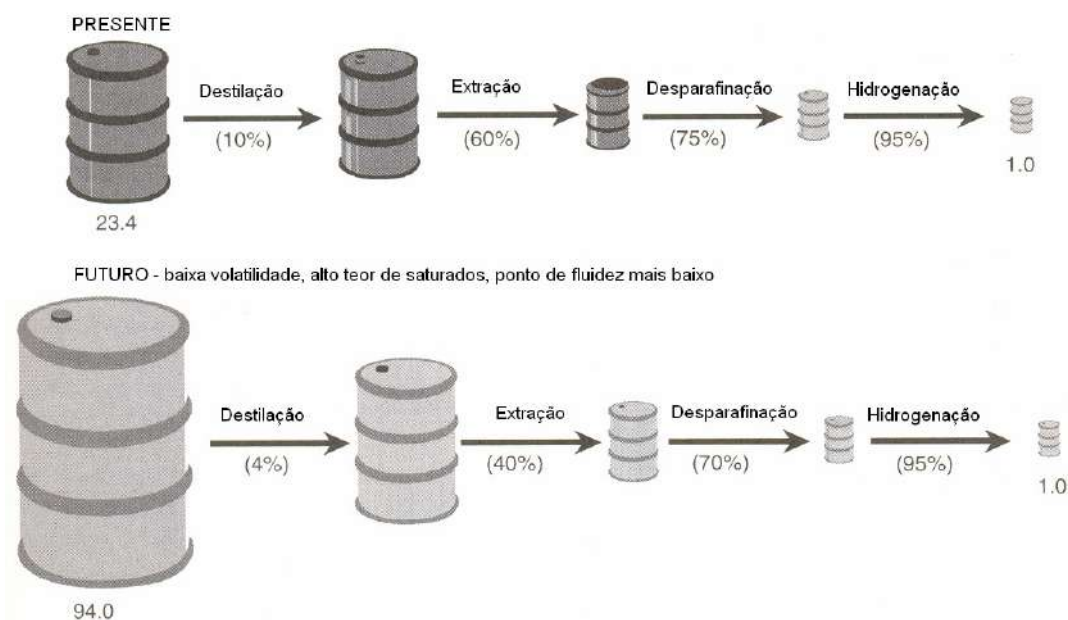


Figura II.3. Limitações na obtenção de óleos básicos de alta qualidade
Fonte: HENDERSON, 2006 (adaptado)

1.3.4. EVOLUÇÃO DOS ÓLEOS MODIFICADOS QUIMICAMENTE

As misturas de hidrocarbonetos pesados de baixo *IV* são tipicamente compostas por aromáticos com vários anéis, dentre as quais estão presentes sulfurados e nitrogenados.

Neste sentido, o hidrocraqueamento é um processo de conversão capaz de transformar substâncias contribuintes a baixo *IV*, que seriam normalmente

rejeitadas no processo de refino, em materiais de alta qualidade.

O processo de hidrocraqueamento envolve 4 principais fases de transformações químicas (HENDERSON, 2006), a saber (Figuras II.4 e II.5):

1. Dessulfurização e desnitração;
2. Saturação dos anéis aromáticos a naftênicos e saturação de olefinas residuais contendo duplas ligações;
3. Conversão de naftênicos em parafinas através da abertura dos anéis;
4. Isomerização das parafinas em iso-parafinas

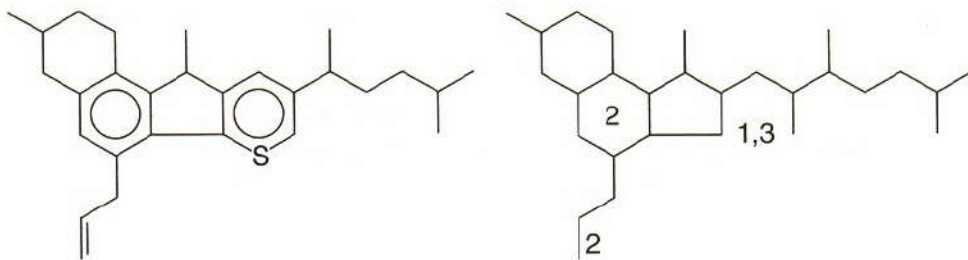


Figura II.4. As três primeiras fases do processo de hidrocraqueamento (os números representam as fases do processo)

Fonte: HENDERSON, 2006

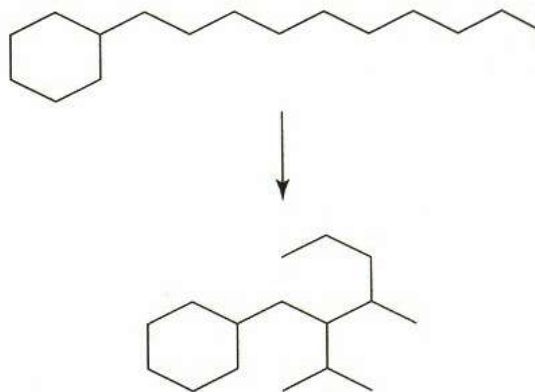


Figura II.5. Quarta fase do processo de hidrocraqueamento

Fonte: HENDERSON, 2006

A Figura II.6 mostra um esquema do hidroprocessamento capaz de produzir óleos básicos do Grupo II, com alto *IV*. A carga pode ser obtida *in situ* ou externamente. O processo pode contar com uma fase de pré-tratamento a fim de eliminar o excesso de sulfurados e nitrogenados. Estas substâncias podem envenenar os catalisadores das etapas subseqüentes.

A remoção de parafinas pode ser conduzida através da extração com solventes ou pelo ataque de H_2 na presença de um catalisador. Este último processo costuma promover a obtenção de produtos de maior *IV*, contribuindo para as propriedades a baixa temperatura.

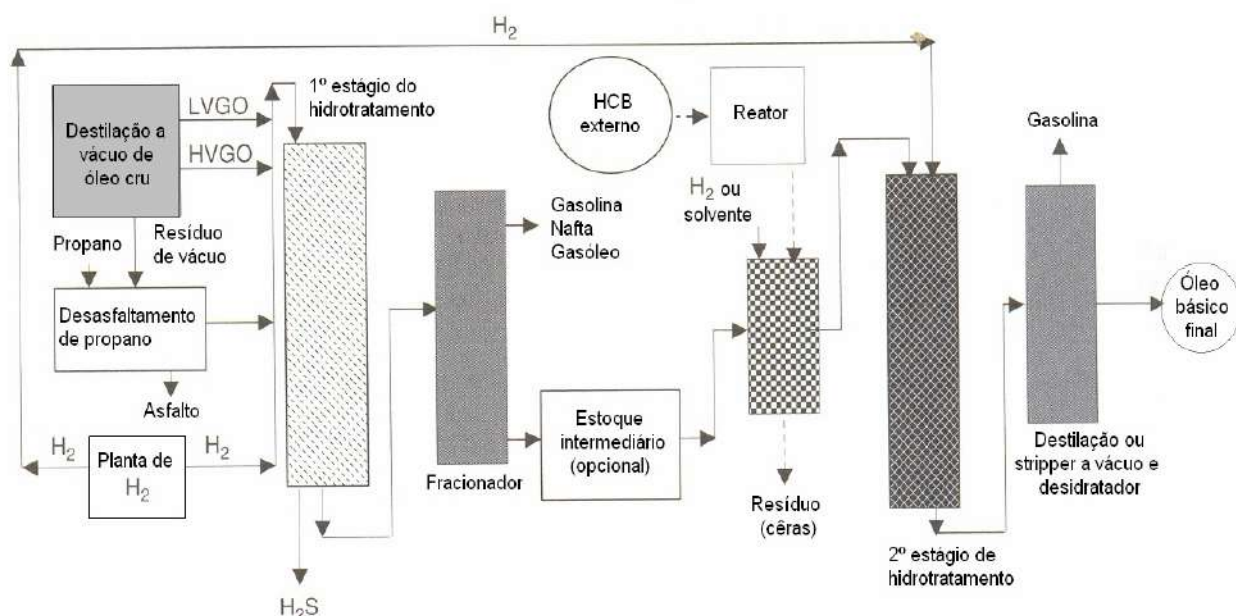


FIGURA II.6. Hidroprocessamento para produzir óleos básicos de alto *IV*
Fonte: HENDERSON, 2006 (adaptado)

O hidrocrackeamento pode ser conduzido de diversas formas e com vários graus de severidade. Porém, à medida que se aumenta a severidade do processo para produzir óleos básicos de maior *IV*, a tendência é haver menor rendimento final. De uma forma geral, aumentando-se a qualidade do óleo básico hidroprocessado daquela referente a um óleo normal do Grupo II com *IV*~100 para um patamar de óleo do Grupo II+ (*IV* entre 115 e 119), ocorrerá redução de rendimento da ordem de 25 a 30%. O rendimento também dependerá do óleo bruto utilizado, do catalisador e das condições de operação (WILSON *et al*, 1994).

1.3.5. CARACTERÍSTICAS DOS ÓLEOS MINERAIS MODIFICADOS QUIMICAMENTE

1.3.5.1. COMPOSIÇÃO

A composição de um óleo básico lubrificante é diretamente relacionada ao petróleo bruto que lhe deu origem e ao seu processamento. Com exceção das PAO's, que têm uma composição bastante específica, os óleos básicos são compostos por milhares de substâncias.

Os óleos modificados quimicamente praticamente não contêm aromáticos, apresentando uma concentração elevada de moléculas desejáveis.

As n-parafinas também apresentam pobres propriedades a baixas temperaturas. Sendo assim, é desejável retirá-las na primeira etapa do processo ou então convertidas em iso-parafinas na quarta etapa do mesmo (HENDERSON, 2006).

1.3.5.2. VOLATILIDADE

A volatilidade de um óleo básico lubrificante se relaciona diretamente com sua composição química bem como com a eficiência do processo de destilação ao qual foi submetido (HENDERSON, 2006).

A Figura II.7 apresenta a relação entre a temperatura de ebulição média e a viscosidade cinemática a 100°C para uma série de óleos básicos de diferentes *IV*'s. Linhas de tendência foram estimadas para os dados experimentais a fim de comparar os três óleos (Grupos I, II e III). Representações das estruturas químicas associadas com os três *IV*'s estão também presentes na Figura II.7. As três moléculas mostradas contêm 26 átomos de carbono, consistentes com óleos lubrificantes de baixa viscosidade utilizados na formulação de óleos para carros de passeio. À medida que *IV* aumenta, o número de cicloparafinas diminui de 2 (para um *IV* de 95) para 1 (*IV* = 120) e zero (*IV* = 140). Isto demonstra a relação entre a estrutura química, a volatilidade e a qualidade dos óleos quimicamente

modificados (HENDERSON *et al*, 1994; FREERKS & HENDERSON, 2002).

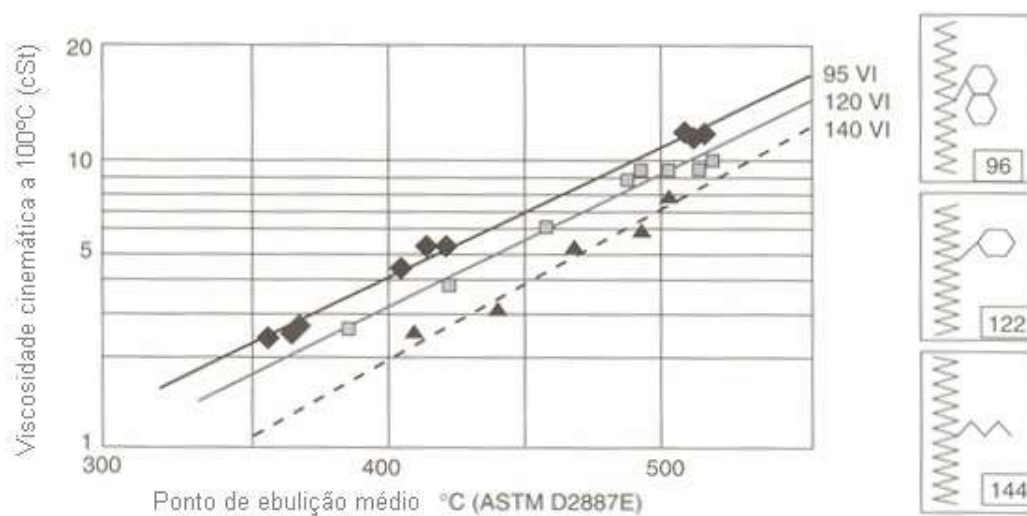


FIGURA II.7. Relação entre a temperatura de ebulição média e a viscosidade cinemática a 100°C para uma série de óleos básicos de diferentes IV's (em Inglês, VI). Fonte: HENDERSON, 2006 (adaptado)

1.3.5.3. VISCOSIDADE A BAIXA TEMPERATURA

As propriedades viscométricas de um óleo básico a baixas temperaturas são afetadas por diversos fatores, a saber:

- 1 A viscosidade cinemática se relaciona inversamente com o ponto de fluidez
- 2 O IV se relaciona diretamente com o ponto de fluidez
- 3 A quantidade de traços e os tipos de graxas (ou substâncias que se comportam como tais) presentes no óleo básico: a retirada ou redução destes traços diminui o ponto de fluidez, o que é desejável. Os tipos de graxas remanescentes estão ligados à composição da carga na destilação. O tipo de tratamento utilizado na remoção das n-parafinas também influi (por exemplo, o hidrotreamento é bastante seletivo e eficiente na remoção destas moléculas). A remoção das n-parafinas é importante pois estas possuem propriedades viscométricas a baixa temperatura muito pobres (como a solidificação muito rápida no teste de CCS – *Cold Cranking Simulator* – que simula partidas a frio). Por outro lado, a remoção de graxas com solventes a partir do óleo bruto é um processo não-seletivo: remove n-

parafinas, iso-parafinas e cicloparafinas. Além disto, a extração com solventes é incapaz de remover todos os traços de n-parafinas. Óleos modificados tipicamente possuem alto IV e podem apresentar boas propriedades a baixas e a altas temperaturas. Os resultados mostram que óleos básicos hidrotratados apresentam valores de CCS menores que os previstos baseando-se no seu IV (HENDERSON *et al*, 1994)

1.3.5.4. ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO

Vários artigos sobre óleos básicos lubrificantes são focados a aplicações em motores de veículos de carga pesada, nos quais a operação é mais crítica (McGEEHAN & EIDEN, 2000; KELLY, KENNEDY & SPAGNOLI, 2000).

A Lubrizol, multinacional especializada em aditivo para lubrificantes e combustíveis, investigou a relação entre a composição dos óleos básicos e o aumento da sua viscosidade quando expostos à fuligem. Foi observado que lubrificantes formulados com óleos básicos altamente saturados resistiram mais a sofrer aumento de viscosidade quando expostos a altos níveis de fuligem. Já aqueles formulados com óleos do Grupo I, com maior concentração de aromáticos e moléculas polares, sofreram rápido aumento de viscosidade. Este fenômeno ocorre devido à interação entre as moléculas presentes no óleo e a fuligem, através de efeitos iônicos e eletrostáticos. A interação, além de incrementar a viscosidade do óleo, leva à aglomeração prematura de fuligem e de material abrasivo, o que introduz elevados níveis de desgaste às peças do motor (KORNBREKKE *et al*, 1998; HENDERSON & MOON, 2003).

1.3.5.5. ECONOMIA DE ENERGIA

O mercado de veículos para passageiros é um dos mais atentos à economia de energia/combustível. Para isto, foram feitos vários aperfeiçoamentos no projeto destes veículos e seus motores, bem como nas características químicas e físicas dos óleos lubrificantes utilizados nos mesmos.

O maior nível de fricção se dá na partida do motor. Neste momento, o filme lubrificante ainda não se formou. É quando a habilidade de um óleo em garantir a lubricidade entre as superfícies metálicas é muito importante.

A economia de um motor deve ser avaliada ao longo do tempo de vida do veículo. É desejável que o óleo lubrificante atue de forma a evitar a oxidação e o afrouxamento das peças no motor, fatores que levam ao maior consumo de combustível e/ou à diminuição da performance do equipamento (BOFFA & HIRANO, 2001).

Um estudo conduzido pela Honda, Nippon Oil e Idemitsu Kosan (NAGASHIMA *et al*, 1995) demonstrou que um óleo lubrificante automotivo formulado com um óleo básico do Grupo III proporcionou um menor coeficiente de fricção comparado a um óleo básico do Grupo I. Em um segundo estudo (RYOO & MOON, 2002), a economia de combustível alcançada com um óleo quimicamente modificado do Grupo III em um lubrificante SAE 5W-30 foi consideravelmente superior às formulações similares utilizando óleos básicos de origem mineral.

1.4. POLI-ALFA-OLEFINAS

As poli-alfa-olefinas (PAO's) constituem os básicos sintéticos mais utilizados pela indústria de óleos lubrificantes. Foram produzidas inicialmente pela Gulf Oil Company (atual Chevron) (MONTGOMERY, GILBERT & KLINE, 1951).

Apresentam comumente viscosidades entre 2 e 10 cSt, mas também há tipos com altas viscosidades. São próprias para operações mais severas, nas quais se requer lubrificantes de alta qualidade. Nestas aplicações possuem o melhor custo-benefício.

As PAO's são compostas por dímeros, trímeros, tetrâmeros e etc. de iso-parafinas, (Figura II.8) (RUDNICK, 2006).

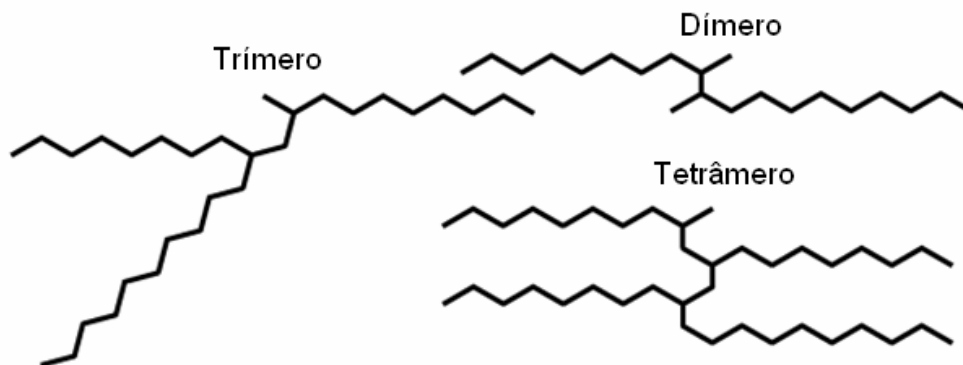


Figura II.8. Estruturas moleculares das poli-alfa-olefinas
 Fonte: www.bppetrochemicals.com (adaptado)

1.4.1. PROPRIEDADES FÍSICAS

A propriedade mais marcante das PAO's é o seu alto índice de viscosidade, dispensando aditivos poliméricos melhoradores de *IV*. Estes polímeros devem ser evitados na formulação de óleos pois são instáveis e possuem um limite de cisalhamento, a partir do qual deixam de manter o *IV* do óleo lubrificante, o que diminui a sua vida útil.

As PAO's também possuem ponto de fluidez baixo, ideal para aplicações em óleos lubrificantes para motores automotivos. Sua volatilidade é baixa, evitando a perda de componentes leves do óleo durante o aquecimento do motor. A perda de leves leva ao aumento da viscosidade do óleo em temperatura baixa ou ambiente. A volatilidade baixa também está relacionada a pontos de fulgor e combustão altos, requisitos de segurança indispensáveis a produtos inflamáveis.

Possuem boa estabilidade térmica, assim como ésteres dibásicos. Também possuem estabilidade hidrolítica (que pode levar à formação de ácidos carboxílicos que promovem corrosão). Desta maneira, apresentam alta performance em sistemas críticos: operações em contato com água, baixas temperaturas, ou ciclos de altas e baixas temperaturas, assim como em fluidos dielétricos.

As poli-alfa-olefinas apresentam ainda boa estabilidade à oxidação. Neste

caso, os sistemas críticos são aqueles em que há altas temperaturas e contato com o ar. Em um teste de laboratório a 163°C por 40 horas em contato com aço, alumínio, cobre e chumbo, óleos minerais exibiram aumento de até 560% em suas viscosidades, além do aspecto de lama. Enquanto isso, uma PAO comercial apresentou aumento de 211% na sua viscosidade. Desta maneira, poli-alfa-olefinas requerem pequena quantidade de antioxidantes (RIPPLE & FUHRMANN, 1989).

1.4.2. COMPARAÇÃO COM ÓLEO BÁSICOS MINERAIS

Comparando-se as poli-alfa-olefinas com óleos básicos minerais de mesma viscosidade a 100°C, pode-se perceber o quanto estas moléculas conferem qualidade ao óleo básico que compõem. Algumas propriedades importantes das PAO's são listadas a seguir (RUDNICK, 2006):

- 1 Melhor desempenho em baixas e altas temperaturas (maior ponto de fulgor, menor volatilidade, menor ponto de fluidez e maior índice de viscosidade);
- 2 Substituem óleos básicos derivados de petróleo com viscosidade similar pois apresentam os mesmos traços em cromatografia gasosa;
- 3 Possuem trimeros (isômeros) em alta quantidade, com diferentes estruturas porém com uniformidade de peso molecular. Os óleos minerais apresentam substâncias em maiores faixas de peso molecular (alguns baixos demais afetando negativamente a volatilidade e o ponto de fulgor, outros altos demais aumentando a viscosidade em temperatura alta, além de parafinas lineares que prejudicam a fluidez sob baixa temperatura, congelando o óleo rapidamente);
- 4 Porém possuem menor solvência e compatibilidade com elastômeros que óleos básicos de origem mineral

1.4.3. PROPRIEDADES DOS BLENDS CONTENDO PAOs

A excelente performance das PAO's a altas e baixas temperaturas, assim como sua boa miscibilidade com óleos básicos minerais fazem com que sejam

atrativas na utilização em *blends*. Sua principal função nestas misturas seria de melhorar a qualidade dos óleos minerais, possibilitando o atendimento a variadas especificações.

Pequenas quantidades de PAO's influem intensamente na volatilidade de óleos minerais leves. Porém, pouca influência causam nas suas viscosidades. *Blends* contendo óleos minerais pesados, com pequenas quantidades de PAO's, têm suas viscosidades bastante alteradas, sem afetar sua volatilidade (RUDNICK, 2006).

1.4.4. APLICAÇÕES

A aplicação mais comum para as poli-alfa-olefinas é nos óleos lubrificantes próprios para veículos de alta performance, como o Chevrolet Corvette e o Dodge Viper. Os óleos Mobil 15W-40 e 10W-40 são recomendados para todos os carros de passeio da Porsche, nos quais utiliza-se PAO's. Da mesma forma, a Audi recomenda óleos 0W-30. A BMW recomenda óleos sintéticos para a caixa de câmbio e transmissão manual, assim como a Ford-Europa.

A tendência é que os motores, especialmente os automotivos, fiquem cada vez menores com maiores demandas por energia e potência. No campo da aerodinâmica, haverá menos espaço para a troca de calor. Sendo assim, as operações ocorrerão em temperaturas cada vez mais altas. As PAO's possuem condutividade térmica cerca de 10% maiores que a dos óleos minerais, auxiliando neste desafio da Engenharia Mecânica.

A diferença entre a qualidade das PAO's e dos óleos básicos minerais pode proporcionar aumento de 2 a 3 vezes no tempo de uso do equipamento por elas lubrificadas. Ainda em questões de economia, aumenta-se o intervalo de troca do óleo lubrificante, reduzindo custos de manutenção, inclusive aumentando a vida útil do filtro de óleo. A limpeza dos pistões do motor é melhor, aumentando também sua vida útil.

Com relação aos óleos de transmissão, as PAO's reduzem os coeficientes de fricção. Como consequência, o desgaste entre as peças do equipamento é menor, reduzindo ainda as falhas por fadiga (RUDNICK, 2006).

RUDNICK (2006) afirma que “a vantagem em utilizar-se formulações de lubrificantes com poli-alfa-olefinas em veículos de passeio é imediata e óbvia em uma gelada manhã de inverno, que pode significar a diferença entre poder dar partida no motor do carro ou não”.

1.5. GAS TO LIQUIDS

1.5.1. INTRODUÇÃO

A Síntese de Fischer-Tropsch re-surgiu como a fonte de produção de óleos básicos lubrificantes de alta performance. Consiste em uma etapa intermediária do processo *Gas-to-Liquids* (Tecnologia GTL).

A tecnologia GTL é reconhecida como sendo uma alternativa a ser usada maciçamente no futuro. Através dela é possível converter-se gás natural, associado ao petróleo ou a outras cargas de origem diversa (incluindo biomassa), em combustíveis de alta qualidade, além de produtos químicos e óleos básicos para lubrificantes (SNYDER, 1999; WEDLOCK & ADAMS, 2003; GLENN, 2001; COX *et al*, 2001).

A Shell tem sido a líder na utilização comercial do GTL para produzir óleos básicos em Yokkaichi, no Japão, e em Petit-Courrone, na França. A fábrica situada em Yokkaichi utiliza matéria-prima 100% proveniente do processo GTL desde 1994 (WEDLOCK, 2004).

1.5.2. O PROCESSO GTL

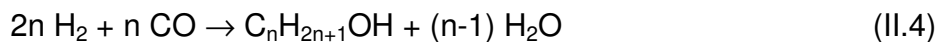
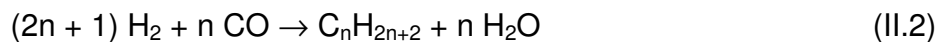
A tecnologia GTL consiste em um processo de 3 etapas, cujo esquema está representado na Figura II.9. As três etapas são as seguintes (HENDERSON, 2002):

Etapa 1: produção de gás de síntese (composto de H₂ e CO) a partir de diversas matérias-primas, das quais as mais comuns são o gás natural e o carvão. São ainda possíveis de serem empregados o coque e alguns tipos de resíduos. A tecnologia utilizada nesta etapa já se encontra bem

estabelecida, baseada em anos de projeto de engenharia e experiência operacional. Ela é baseada no processo de conversão que consome vapor, oxigênio e, em alguns casos, ar na presença de catalisadores. A Equação II.1 representa a reação característica da obtenção do gás de síntese:



Etapa 2: Criação de uma longa cadeia parafínica a partir do gás de síntese, no qual emprega-se a Síntese de Fischer-Tropsch (Equações II.2 – II.4). A reação pode ser conduzida em leitos fixo ou fluidizado, novamente utilizando catalisadores apropriados. Os produtos das reações incluem parafinas (Equação II.2), olefinas (Equação II.3) e álcoois (Equação II.4). As olefinas e os álcoois podem ser separados das parafinas e destinados a processos de obtenção de produtos químicos ou hydrogenados e processados, obtendo-se combustíveis ou lubrificantes.



Etapa 3: hidroprocessamento das n-parafinas em isoparafinas, obtendo combustíveis, lubrificantes e etc.

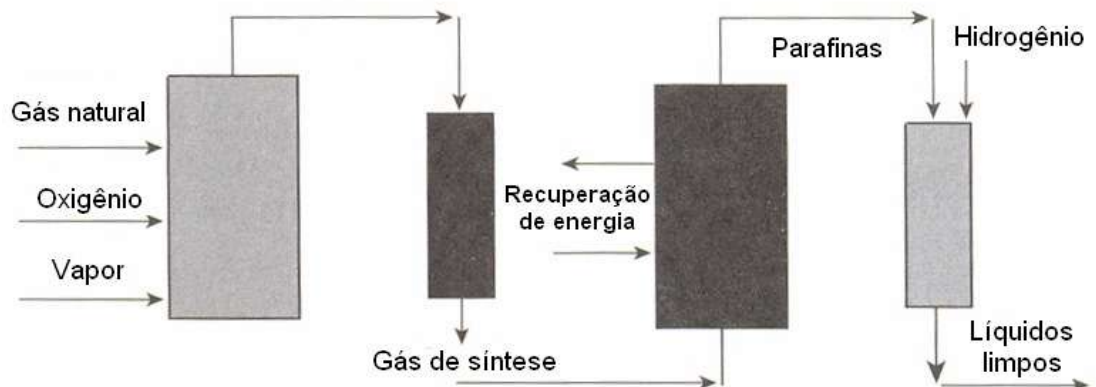


Figura II.9. Esquema do processo GTL
Fonte: COX et al, 2001 (adaptado)

Com o processo *Shell Middle Distillate Synthesis II* (SMDS) podem ser obtidas cadeias carbônicas com mais de 200 átomos de carbono lineares, sendo uma oportunidade de produzir óleos minerais quimicamente modificados de alta e baixa viscosidades. Óleos básicos mais viscosos podem ser obtidos sob hidrocraqueamento com limite superior de viscosidade a 100°C de 7 a 8 cSt. Entretanto, com processos avançados Fischer-Tropsch, viscosidades cinemáticas de até 16 cSt a 100°C podem ser alcançadas, sendo uma excelente alternativa para formular óleos lubrificantes SAE 40 (automotivos) ou ISO 460 (para aplicações industriais).

Atualmente existem 3 companhias que utilizam o Processo Fischer-Tropsch comercialmente para a produção de hidrocarbonetos. A Schumman Sasol possui a experiência mais extensa na área ao lograr converter as vastas reservas de carvão na África do Sul em uma série de produtos hidrocarbonetos comerciais incluindo o diesel e combustíveis de aviação, solventes e graxas. Atualmente a Sasol utiliza 3 plantas industriais para produzir 175.000 barris/dia de produtos gerados via Fischer-Tropsch.

A Shell deu início às suas pesquisas na área de Tecnologia Fischer-Tropsch no início da década de 1970 devido à crise do petróleo no Oriente Médio. Entre os anos 1993 e 1994, a produção da planta de Bintulu, na Malásia, era de 12.500 barris/dia, utilizando gás natural como matéria-prima. Aproximadamente 10% de toda produção eram exportados para atender as plantas do Japão e/ou da França, para produzir diversos óleos básicos de elevado índice de viscosidade. Atualmente, a Shell é a única empresa fabricante de óleos quimicamente modificados a partir de polímeros obtidos via Fischer-Tropsch (HENDERSON, 2006).

A ExxonMobil tem se envolvido extensivamente em pesquisas acerca da tecnologia GTL através do projeto *Advanced Gas Conversion for the 21st Century* (AGC-21) (COX *et al*, 2001; EISENBERG *et al*, 1998; EISENBERG *et al*, 1993; KAUFMAN *et al*, 2000). A tecnologia já é viável o bastante para a produção de óleos básicos do Grupo III. O AGC-21 utiliza catalisador a base de cobalto em reator de leito fluidizado, estando bem demonstrado em escala piloto e em

unidades um pouco maiores, capazes de produzir de 2 a 200 barris/dia. O *scale-up* é possível e o processo é protegido por 450 patentes nos Estados Unidos e mais de 2300 patentes ao redor do mundo.

Em janeiro de 2004, a revista *Gas to Liquids News* anunciou 50 plantas GTL em construção, em desenvolvimento ou em estudo de viabilidade. A área mais ativa seria o Oriente Médio, especialmente o Qatar, responsável por uma produção de 554 milhões de barris/dia de produtos GTL (Sasol/Qatar Petroleum, Shell, Conoco/Qatar Petroleum, ExxonMobil e Marathon/Qatar Petroleum).

1.5.3. COMPOSIÇÃO

Análises de espectros de massas de óleos básicos obtidos pela tecnologia GTL mostram que alguns podem alcançar cerca de 100% de isoparafinas, sendo equivalentes às poli-alfa-olefinas. A qualidade destes óleos básicos depende do tipo de Processo Fischer-Tropsch utilizado (por exemplo, em leito fixo ou fluidizado) e da eficiência do processo.

2. ÓLEOS LUBRIFICANTES E ÓLEOS BÁSICOS CARACTERÍSTICAS, CLASSIFICAÇÕES E ESPECIFICAÇÕES

2.1. ÓLEOS LUBRIFICANTES

Um fluido lubrificante é caracterizado como um produto de uso final quando atende às várias especificações de propriedades físicas, como: condutividade térmica, condutividade elétrica, calor específico, características reológicas de viscosidade, coeficientes de pressão-viscosidade e temperatura-viscosidade, índice de refração, densidade, tensão superficial e módulo de volume.

Tal fluido deve ainda apresentar as seguintes propriedades de desempenho: proteção contra corrosão e ferrugem, molhabilidade, volatilidade, produção de espuma, toxicidade, biodegradabilidade, miscibilidade, demulsibilidade, filtrabilidade, compatibilidade com vedadores e tintas, inflamabilidade, desempenho reológico quanto à força de cisalhamento e perda de viscosidade permanente, desempenho tribológico quanto ao atrito, desgaste, sustentação de carga e fadiga superficial, solvência, estabilidade à oxidação, hidrolítica e térmica, e, finalmente, ação detergente e dispersante (BLAU, 1992).

MATOS (2004) afirma que, de uma forma geral, os óleos lubrificantes são classificados quanto à sua viscosidade, ao tipo de teste de desempenho para aprovação e ao tipo de mecanismo para o qual foi designado. Os lubrificantes são classificados como automotivos, para aviação, marítimos e industriais. No entanto, um mesmo lubrificante pode apresentar abrangência em mais de uma classificação.

Segundo LASTRES (2004), as formas mais comuns de lubrificantes para equipamentos são as graxas e os lubrificantes que podem ser tanto em forma de fluidos quanto sólidos. Os óleos, por exemplo, são encontrados nessa categoria de lubrificantes fluidos.

Os lubrificantes sólidos são usados em casos onde haja temperatura elevada, não sendo possível a utilização dos outros tipos mencionados. Uma outra situação clássica ocorre quando o calor gerado é pequeno, devido ao atrito do

conjunto. As graxas são usadas quando não existe a facilidade de formação de filme de fluido capaz de proteger as superfícies do desgaste, como por exemplo, em engrenagens.

As misturas de óleos básicos com os aditivos apropriados são processadas em uma unidade industrial chamada “Planta de Mistura e Envasamento”. Uma planta de mistura e envasamento deve satisfazer os seguintes requisitos:

- a. Minimização de custo operacional;
- b. Minimização de custo de mão-de-obra;
- c. Maximização da flexibilidade operacional;
- d. Maximização da segurança;
- e. Planejamento de expansão;
- f. Funcionalidade da estocagem e da distribuição;
- g. Complexo laboratório de controle de qualidade.

O fator mais importante na tecnologia dos lubrificantes é a exigência da presença balanceada dos compostos químicos. Uma gama considerável de testes é efetuada a fim de obter-se a dosagem ideal de cada componente, sob seu ponto de vista químico e físico. O processo de mistura consiste em homogeneizar os componentes em um tanque, através da agitação provocada pelo borbulhamento de ar no fundo do mesmo (ou através de pás agitadoras) (CARRETEIRO, 1998).

A Figura II.10 apresenta um esquema de formulação de OBLs e obtenção de óleos lubrificantes em regime contínuo.

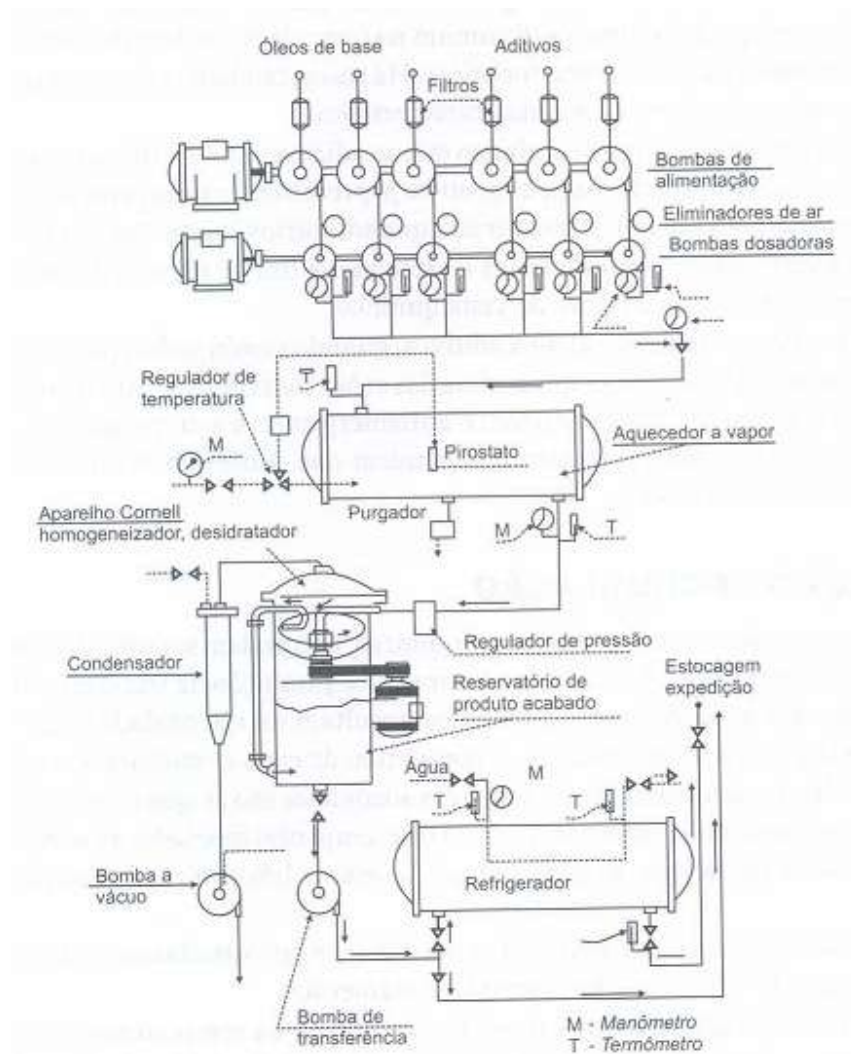


Figura II.10. Esquema de um *blending* contínuo
Fonte: CARRETEIRO & BELMIRO, 2006

2.2. ÓLEOS LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS

Os óleos lubrificantes automotivos são classificados com base em duas especificações que retratam o seu desempenho nos motores. A primeira é a especificação de viscosidade que é definida através da Norma J300 da *Society of Automotive Engineering* – SAE. Essa Norma classifica os óleos lubrificantes por graus de viscosidade, em função de resultados obtidos em diversos ensaios, realizados numa ampla faixa de variação de temperatura (LASTRES, 1997).

A segunda é a classificação API (*American Petroleum Institute*), aceita internacionalmente. Ela estabelece uma codificação que, em geral, é constituída por duas letras. A primeira, que pode ser S ou C representa a aplicação automotiva. O S (*Spark Ignition* ou *Service*) se refere a óleos para motores do ciclo OTTO (veículos leves a gasolina ou álcool), enquanto que o C (*Compression Ignition* ou *Commercial*) se refere a óleos para motores do ciclo DIESEL (veículos pesados). A segunda letra indica o desempenho do óleo, o que é definido através de ensaios em motores estabelecidos pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*), que têm como objetivo garantir a proteção dos motores em termos de desgaste e da formação de depósitos em diversas condições de operação. Tais condições englobam os regimes em baixas rotações e baixas cargas, verificados logo após a partida dos motores, principalmente em regiões de clima frio, etc. (LASTRES, 1997).

Acompanhando a evolução dos óleos lubrificantes, as classificações API, para motores do ciclo OTTO, começaram com a letra A, ou seja, API SA e evoluíram para as letras subseqüentes SB, SC, SD, ... SH e SJ. SM é a classificação atualmente mais rigorosa da API para lubrificantes de motores OTTO.

De forma similar, para motores DIESEL, temos as classificações CA, CB, CC,..... CG-4 e CH-4. Nessas últimas classes, o número 4 se refere a motores DIESEL de 4 tempos. Cabe ressaltar que, em geral, as classificações mais recentes podem substituir as anteriores, de forma que pode ser usado um óleo API SJ no lugar de um SH ou SG, mas não o contrário (LASTRES, 1997).

2.2.1. ESPECIFICAÇÕES PARA ÓLEOS LUBRIFICANTES AUTOMOTIVOS

Dado o enfoque deste trabalho, serão detalhados apenas alguns aspectos referentes às especificações definidas pela SAE.

ESPECIFICAÇÕES SAE

Os graus de viscosidade SAE indicam uma classificação dos óleos lubrificantes para motores somente no que se refere à viscosidade, não sendo levadas em conta outras características químicas e físicas que definiriam o desempenho em uso destes óleos.

A classificação SAE é baseada na medição da viscosidade dos óleos a 100°C e em baixas temperaturas. Na Tabela II.4, os graus de viscosidade sem a letra “W” são baseados na viscosidade a 100°C. Os graus de viscosidade com a letra “W” – significando a abreviação de *Winter* (inverno) – são baseados na viscosidade em temperaturas abaixo de 0°C. Quando um óleo é classificado como multiviscoso, significa que sua viscosidade medida a baixa temperatura está dentro da faixa estabelecida para uma classificação de grau de viscosidade com a letra “W” e cuja viscosidade a 100°C está dentro da faixa estabelecida para uma classificação sem a letra “W”.

A viscosidade de um óleo a 100°C é medida segundo os padrões estabelecidos no método ASTM D-445, sendo o resultado obtido no padrão métrico internacional na unidade de Centistokes (cSt). A determinação da viscosidade neste padrão é de grande utilidade para se selecionar a viscosidade apropriada de um óleo quando se utiliza o motor em condições normais de temperatura ambiente.

A determinação da viscosidade de um óleo em temperatura abaixo de 0°C, é feita de acordo com os padrões estabelecidos no método ASTM D-5293 (2004). Esta norma especifica a realização do teste de viscosidade aparente do óleo em baixas temperaturas, utilizando para isso um aparelho denominado Simulador de Partidas a Frio (*Cold Cranking Simulator - CCS*), sendo os resultados obtidos na unidade de Centipoise. A utilização deste padrão de medida visa a garantir que um determinado óleo para motor permitirá a sua partida sob condições de baixa temperatura ambiente. Para efeito de escolha do óleo, deve-se levar em conta a mais baixa temperatura ambiente prevista.

Os óleos para motores 2T normalmente são pré-diluídos, a fim de facilitar a

sua mistura com o combustível. Neste caso, a determinação do grau de viscosidade para classificação do mesmo no sistema SAE deve ser feita com o óleo sem diluição.

ÓLEOS MULTIVISCOSOS

A viscosidade de um óleo varia com a temperatura. Em baixa temperatura o óleo parece “mais espesso”, isto é, sua viscosidade é maior. À medida que se aumenta a temperatura, o óleo aparenta tornar-se “mais fino”, isto é, sua viscosidade diminui. Um óleo que flui lentamente dificulta a partida do motor, enquanto que um óleo muito “fino” proporciona uma lubrificação deficiente e um alto consumo do lubrificante.

As variações que ocorrem na viscosidade de um óleo com as mudanças de temperatura não são as mesmas para todos os tipos de óleo. A propriedade que mede a variação da viscosidade de um óleo em função da variação da temperatura é denominada de Índice de Viscosidade (*IV*). Quanto maior é o valor do *IV* de um óleo, menor será sua variação de viscosidade com a variação da temperatura. A adição de um aditivo melhorador de *IV*, aumenta o valor do índice de viscosidade e melhorará outras características relacionadas ao comportamento da viscosidade com a temperatura.

Entretanto, o *IV* – cuja definição atual é baseada nas viscosidades cinemáticas a 40°C e 100°C – não permite uma avaliação perfeita da viscosidade a baixas temperaturas, devido ao efeito combinado da estrutura parafínica do óleo, do aditivo melhorador de *IV* e de outros aditivos. Ainda assim, o *IV* continua sendo importante para inferir-se o comportamento da curva de variação da viscosidade de um óleo em função da temperatura.

Apesar das características de um óleo de um só grau de viscosidade serem suficientes para satisfazer os requisitos de um motor a uma determinada condição climática, elas poderão ser inadequadas em um meio ambiente diferente, necessitando uma mudança para um grau mais apropriado a estas novas condições. Em regiões de climas variáveis, os motoristas que usam óleo de um só grau de viscosidade, geralmente no verão trocam para um grau maior de

viscosidade e no inverno para um grau menor de viscosidade. As trocas sazonais de óleo podem ser eliminadas através do uso de óleos multiviscosos, que satisfazem mais de um grau de viscosidade na classificação SAE.

As principais vantagens de um óleo multiviscoso são:

- a. Partidas a frio mais fáceis
- b. Lubrificação adequada numa faixa mais ampla de temperatura
- c. Menor desgaste do motor
- d. Menor consumo do combustível
- e. Menor consumo do óleo lubrificante
- f. Maior durabilidade da bateria

Para exemplificar o uso da Tabela II.4, assume-se um determinado óleo lubrificante para motor cuja viscosidade a 100°C seja de 12,30 cSt. Pela Tabela II.4, conclui-se que este óleo está classificado como SAE 30. Ao medir-se a viscosidade de um outro óleo à mesma temperatura, e encontrando-se um valor de 12,60 cSt, o mesmo estará classificado como um óleo SAE 40. Um outro óleo que apresenta uma viscosidade de 16,00 cSt na mesma temperatura, também será um óleo com grau SAE 40.

Tabela II.4. Classificação SAE J300 de viscosidade para óleos de motores (SAE, 2004)

Classificação SAE	Viscosidade a baixa temperatura		Viscosidade a alta temperatura		
	Baixa Temperatura (°C) Cold Cranking Simulator ⁽²⁾		Baixa taxa de atrito	Baixa taxa de atrito	Alta taxa de atrito
	Viscosidade Dinâmica (cP)		Viscosidade Cinemática⁽³⁾ (cSt) a 100°C	Viscosidade Cinemática⁽³⁾ (cSt) a 100°C	Viscosidade Dinâmica a 150°C (cP)
	Máximo		Mínimo		Mínimo
0W	6200 at -35		3.8	-	-
5W	6600 at -30		3.8	-	-
10W	7000 at -25		4.1	-	-
15W	7000 at -20		5.6	-	-
20W	9500 at -15		5.6	-	-
25W	13000 at -10		9.3	-	-
20	-		5.6	< 9.3	2.6
30	-		9.3	< 12.5	2.9
40	-		12.5	< 16.3	2.9 (0W-40, 5W-40, 10W-40 grades)
40	-		12.5	< 16.3	3.7 (15W-40, 20W-40, 25W-40, 40 grades)
50	-		16.3	< 21.9	3.7
60	-		21.9	< 26.1	3.7

Notas: 1cP = 1mPa*s; 1 cSt = 1mm²/S

⁽¹⁾ Todos os valores são especificações críticas, como definido pelo método ASTM D3244

⁽²⁾ ASTM D5293

⁽³⁾ ASTM D445

3. SITUAÇÃO DOS ÓLEOS LUBRIFICANTES NO BRASIL

A demanda por todos os lubrificantes na América Central e Latina totalizou 2,7 milhões de toneladas em 2002. Deste montante, 72 % foram direcionados para o setor de transporte e 28% para a indústria. Os motores movidos a gasolina e a diesel totalizam 69% dos veículos utilizados para transporte na região. Os sul-americanos dão preferência aos carros de passeio e *minivans*, sendo que motocicletas respondem por uma cota pequena do consumo de lubrificantes. Já a demanda por óleos destinados a motores a gás natural é relativamente alta.

O poder de compra latino-americano é mais baixo comparado aos dos outros continentes. Adicione-se a isto a freqüente ocorrência de congestionamentos gigantescos e a existência de uma infra-estrutura subdesenvolvida e caótica.

Para exemplificar, óleos de qualidade inferior ainda têm grande participação no mercado da América do Sul, segundo dados de 2005. Em 2002, cerca de 50% do mercado de lubrificantes correspondia a óleos da categoria SF ou de pior qualidade (classificação segundo o *American Petroleum Institute – API*). A metade das compras era de óleos monoviscosos e a outra metade de multiviscosos, sendo que nesta classe os mais populares são os SAE 20W40 e 20W50, embora os 15W40 estivessem disponíveis na maioria dos países. Óleos total ou parcialmente sintéticos, usualmente os SAE 5W40, atualmente representam 3% do mercado.

Os óleos de melhor qualidade disponíveis atualmente são os de classificação API SJ e SL, que também atendem às exigências ACEA A3-98. Um exemplo é o Lubrax Sintético, um óleo multiviscoso (5W40) fabricado pela Petrobras, atendendo às especificações API SJ/CF ACEA A3-98/B3-98, VW 502.00-505.00 e MB 229.1. Muitas empresas têm planos de introduzir produtos de classificação API SM em um futuro próximo.

Na média, os óleos para motores a diesel se enquadram na classificação API CF-4, embora os monoviscosos SAE 30, 40 e 50 API CC ainda sejam vendidos em muitos países. Os óleos de melhor qualidade neste caso são os API CH-4/ACEA E5-99, além dos API CI-4, que foram introduzidos recentemente no

Brasil, Argentina e Chile. Os óleos multiviscosos são geralmente da faixa SAE 20W50, embora os mais novos *top of the range* sejam os de classificação SAE 15W40.

3.1. PRODUÇÃO DE ÓLEOS BÁSICOS LUBRIFICANTES NO BRASIL

A produção de óleos básicos lubrificantes no Brasil é feita em três refinarias da Petrobrás:

- 1 Refinaria Duque de Caxias (Reduc) – Duque de Caxias – RJ
- 2 Refinaria Landulpho Alves (Rlam) – São Francisco do Conde – BA
- 3 Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste (Lubnor) – Fortaleza – CE

A produção (m³) de óleo básico lubrificante nas refinarias brasileiras entre os anos de 2000 e 2005 se encontra na Tabela II.5, assim como os dados referentes ao comércio exterior (US\$).

**Tabela II.5. Óleos Básicos Lubrificantes : Produção e Comércio Exterior (m³)
[Período 2000 a 2005]**

Fonte: ANP – Superintendência de Planejamento e Pesquisa

	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Produção (m³)	739,387	710,316	768,427	781,189	710,767	731,639
Importação (1000 US\$FOB)	56,775	77,963	76,000	91,141	127,935	191,679
Exportação (1000 US\$FOB)	31,383	26,948	30,399	41,827	36,392	51,250

3.2. CONTROLE DE QUALIDADE DOS LUBRIFICANTES NO BRASIL

O controle da qualidade dos óleos lubrificantes comercializados no Brasil, assim como da gasolina, do diesel, do biodiesel e do gás natural, é feito pela ANP.

Segundo a ANP (<http://www.anp.gov.br/petro/lubrificantes.asp>), os principais trabalhos na área de lubrificantes tratam da qualidade dos lubrificantes

acabados comercializados no país, bem como de sua destinação e reaproveitamento após o uso. Os principais objetivos são:

- Garantir que a qualidade dos lubrificantes acabados estejam de acordo com as características e desempenho informadas pelos produtores e importadores à ANP, protegendo o consumidor final contra eventuais fraudes e baixo desempenho.
- Garantir a destinação do óleo lubrificante usado ao processo de re-refino, contribuindo na preservação do meio ambiente, evitando o descarte inadequado no solo, cursos d'água e no ar, e a geração de economia de divisas ao país através da maior oferta de óleos básicos re-refinados no mercado interno.

Qualidade dos Lubrificantes - Os óleos lubrificantes, graxas e aditivos, em forma de produto acabado, são registrados na ANP para poderem ser comercializados no país. Informações e documentos sobre o produtor ou importador e dos produtos, são encaminhadas à ANP para avaliação e posterior expedição de cadastro para exercício das atividades.

Reaproveitamento do Óleo Lubrificante Usado – O óleo lubrificante se degrada e se contamina com o uso, devendo ser trocado ao fim de sua vida útil. A correta destinação do óleo usado é o processo de re-refino que remove os produtos de oxidação, aditivos e contaminantes, retornando-o à condição de óleo básico. Este óleo básico é re-utilizado na formulação e produção de novos óleos lubrificantes. Assim, a legislação estabelece a coleta e destinação do óleo lubrificante usado ou contaminado para o processo de re-refino. Atualmente o volume mínimo corresponde a 30% do óleo lubrificante acabado comercializado. Os agentes autorizados para exercerem as atividades de produtores, importadores, coletores e re-refinadores são apresentados na página web da ANP.

4. MODELAGEM COMPOSICIONAL DE FRAÇÕES DE PETRÓLEO

A metodologia de Modelagem Composicional de Frações de Petróleo, empregada neste trabalho, vem sendo desenvolvida e aplicada pelo laboratório H2CIN da Escola de Química da UFRJ desde 1994 com respeito à modelagem, simulação e otimização de processos de hidrorrefino. Diversos trabalhos nesta área foram realizados pelos pesquisadores deste laboratório destacando-se os seguintes trabalhos com o CENPES–PETROBRAS: MEDEIROS *et al.*, 1995; MEDEIROS *et al.*, 1997a; MEDEIROS *et al.*, 1997b; MEDEIROS *et al.*, 1998; MEDEIROS e ARAÚJO, 1999a; MEDEIROS e ARAÚJO, 1999b; MEDEIROS *et al.*, 2001a; MEDEIROS *et al.*, 2001b; MEDEIROS *et al.*, 2001c; além dos seguintes artigos e trabalhos em congressos: MEDEIROS *et al.*, 2001d; MEDEIROS *et al.*, 2001e; BARBOSA *et al.*, 2002; VARGAS *et al.*, 2002; CARDOSO *et al.*, 2002, COSTA *et al.*, 2002 e COSTA, 2004.

Em essência, a Modelagem Composicional de Frações de Petróleo consiste em escolher de um conjunto discreto de espécies *ancestrais* funcionalmente afins com a fração de petróleo em questão. Tais espécies *ancestrais* são dotadas de um mecanismo analítico para permitir a criação de populações de *descendentes*, com certas concentrações e sob certas distribuições de peso molecular. O coletivo destas populações de descendentes define uma mistura apta a representar propriedades físico-químicas da fração original.

A população de espécies *descendentes*, criadas de uma mesma espécie *ancestral*, define o que se entende por um *Lump*. Cada *Lump* é um dos macro-constituintes da mistura a ser artificialmente criada, correspondendo cada *Lump* ao agregado de moléculas *descendentes* do mesmo *ancestral* sob o viés imposto por uma pré-escolhida Função Densidade de Concentração (FDC) e por regras de crescimento de peso molecular de *descendentes* (Medeiros *et al.*, 2001).

A mistura artificialmente criada pela adição dos *Lumps* – i.e. o Modelo Composicional da Fração de Petróleo – apresenta incógnitas chaves dadas pelas concentrações totais de *Lumps* e por parâmetros das respectivas Funções Densidade de Concentração (FDC).

O ajuste de valores destas incógnitas permite calibrar o Modelo Composicional de modo a representar um elenco de valores de propriedades de caracterização da citada fração. Este ajuste é normalmente obtido através da resolução numérica de um problema de otimização não-linear. Este problema visa maximizar a aderência de predições do Modelo Composicional a valores experimentais de caracterização da fração, como valores de propriedades físicas (densidades, viscosidades, índice de refração), valores associados a análises químicas (%S, %N, razão H/C, % de monoaromáticos, % de mononaftênicos, % de parafinas, % de poliaromáticos etc), e ainda valores de caracterização importantes para enquadramento comercial (números de octano, número de cetano, índice de viscosidade, etc).

A partir desta calibração, o Modelo Composicional da Fração poderá ser usado como *substituto analítico* da mesma para:

- Reprodução de propriedades físico-químicas da fração que dizem respeito ao seu enquadramento comercial como densidades e viscosidades a várias temperaturas;
- Predição de volumes e/ou massas transferidas para fins de tarifação;
- Simulação de processos físicos e/ou reativos onde a citada fração participe como carga;
- Otimização econômica de processos físicos (e.g. *blending*) e/ou reativos (e.g. hidrorrefino de frações de petróleo) onde a citada fração participe como carga (ingrediente).

Na construção do Modelo Composicional para uma fração de petróleo, cada *Lump* poderá ser definido por apenas uma espécie (*Lump* discreto) ou por um coletivo contínuo – um *continuum* – de espécies (*Lump* como mistura contínua). Neste segundo caso, a distribuição de espécies no *Lump* é regida por uma Função Densidade de Concentração contínua (e.g. Função Densidade Normal, Função Densidade Gama, Função Densidade Beta, etc).

O conceito de Função Densidade de Concentração (FDC) é fortemente baseado no conceito de Função Densidade de Probabilidade (*PDF*, na sigla em Inglês) existente nos livros texto em Teoria de Probabilidade e Estatística.

Nesse contexto, os *Lumps* discretos podem ser entendidos como casos particulares dos *Lumps* contínuos que são regidos por FDC do tipo Dirac (i.e. FDC é proporcional a uma Função Impulso Unitárioo).

Por fim, deve-se ter em mente que enquanto as *PDFs* não têm unidade, as FDCs são expressas em número de mols em uma base específica (mol/m^3 , mol/kg , etc).

Uma aplicação clássica de construção de Modelo Composicional de Fração de Petróleo foi apresentada na Monografia de Fim de Curso de BARBOSA (2002), na qual o Autor desenvolve uma metodologia de descrição composicional de óleos básicos lubrificantes com *Lumps* discretos. Os modelos composicionais desenvolvidos foram ajustados a partir de valores de caracterização experimentais disponíveis na Literatura.

COSTA (2004) também abordou a construção de modelos composicionais para cortes de refinaria contribuintes no *blending* de gasolina cujas qualidades, custos e quantidades são diferenciadas. Nessa abordagem, os cortes foram modelados por procedimento análogo ao descrito em BARBOSA (2002), com a diferença de utilizar abordagem semi-contínua constituída por *Lumps* contínuos regidos por FDCs contínuas do tipo Gama, coexistindo com *Lumps* discretos regidos por FDCs Dirac.

A partir dos modelos composicionais desenvolvidos, COSTA (2004) abordou a resolução do problema clássico de *blending* de gasolinas, a partir dos cortes modelados composicionalmente. Nesse problema de *blending*, foi definida a *programação* de alocação e mistura dos cortes contribuintes de modo a gerar máxima lucratividade na fabricação de um elenco de gasolinas finais, satisfazendo:

- Especificações de comercialização dos produtos (i.e. Números de Octano, Temperaturas de Destilação, % de Benzeno etc);
- Restrições de oferta de ingredientes (i.e. oferta dos cortes);
- Restrições de demanda de produtos;
- Restrições de capacidade instalada de fabricação de produtos;
- Preços de mercado de ingredientes e produtos.

O problema de *blending* abordado por COSTA (2004) foi estruturado em um formato de Programação Não Linear (NLP – Non Linear Programming), sendo resolvido numericamente por duas estratégias NLP distintas desenvolvidas em MATLAB R12 (The Mathworks Inc.):

- SQP – Programação Quadrática Sucessiva; e
- SLP – Programação Linear Sucessiva.

Os resultados finais de COSTA (2004) mostraram-se razoavelmente diferentes dos correspondentes obtidos por estratégias de Programação Linear (LP), as quais são invariavelmente acompanhadas por modelos lineares de predição de propriedades de mistura.

Há razoável penetração, no meio acadêmico e industrial, da noção de que modelos lineares de propriedades de frações de petróleo, conjugadas à otimização linear de refino podem levar a decisões equivocadas ou, na melhor das hipóteses, sub-ótimas. Apesar disso, é notório que abordagens lineares são habitualmente utilizadas em problemas de *blending* e de programação industrial de refino de petróleo.

Por outro lado, as abordagens baseadas em Modelagem Composicional de Frações de Petróleo (como em COSTA, 2004), apesar de aparentemente trabalhosas e exigentes acerca de busca e tratamento de dados de caracterização, tendem a ser mais completas, consistentes e realísticas. Em consequência, sua utilização na Tomada de Decisão na Indústria de Refino de Petróleo levará a resultados mais confiáveis. Todavia, há a contrapartida de que cenários de otimização com Modelagem Composicional requerem, obviamente, a construção de formulações no contexto de Programação Não Linear (NLP).

5. ESPECIFICAÇÕES DE MERCADO
ÓLEOS BÁSICOS LUBRIFICANTES

De acordo com as Portarias nº 129 e nº 130 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, de 30/07/1999, encontram-se na Tabela II.6 as especificações referentes aos valores de densidade (20°C), viscosidades (40 e 100°C) e índice de viscosidade de alguns dos óleos básicos lubrificantes e dos óleos básicos re-refinados comercializados no mercado nacional.

Tabela II.6. Quadro de especificações ANP para óleos básicos lubrificantes
Fonte: ANP, 2006

<i>Óleo Básico</i>	<i>Viscosidade 40°C (cSt)</i>	<i>Viscosidade 100°C (cSt)</i>	<i>IV</i>	<i>Densidade 20°C (g/cm³)</i>
Bright Stock	450 - 550	30,60 – 34,80	95 - 120	0,8900 - 0,9100
Neutro Médio Re-refinado	50,00 - 70,00	-	95 - 120	0,8500 - 0,8800
Neutro Pesado Re-refinado	-	9,60 - 12,90	95 - 120	0,8700 - 0,9000
Nexbase 3050 (Grupo III)	20,00 - 30,00	4,80 - 5,20	120 - 130	0,8100 - 0,8900
Nexbase 3060 (Grupo III)	31,00 - 34,50	5,70 - 6,30	125 - 140	0,8300 - 0,8600
NH 140	130,00 - 150,00	9,00 - 11,00	0 - 40	0,9000 - 0,9230
Parafínico Neutro Leve 150	27,00 - 33,00	4,85 - 5,70	97 - 110	0,8600 - 0,8800
Parafínico Neutro Médio	50,30 - 61,90	5,00 - 9,00	95 - 120	0,8600 - 0,9000
Parafínico Neutro Pesado	94,00 - 102,00	10,00 – 12,00	95 - 110	0,8700 - 0,8900
Spindle 60	8,00 - 11,00	2,27 - 2,77	90 - 110	0,8400 - 0,8850
Yubase 6 (Grupo III)	30,00 - 42,00	6,30 - 6,70	125 - 140	0,8300 - 0,8500

6. VALORES DE PROPRIEDADES ÓLEOS BÁSICOS LUBRIFICANTES

As Tabelas II.7 e II.8 contêm os valores experimentais de densidade a 20°C, viscosidades a 40 e 100°C e índice de viscosidade, referentes aos óleos lubrificantes utilizados no mercado nacional. Esses valores foram gentilmente cedidos pela Cia. Brasileira de Petróleo Ipiranga.

Os valores de densidade a 0,5, 35 e 54°C foram gerados a partir da densidade a 20°C (medida experimentalmente) através da Tabela de correção das densidades e dos volumes dos produtos de petróleo (PETROBRÁS, 1977). Os valores de viscosidade a 20, 60, 80 e 120°C foram obtidos a partir da Equação III.22 a partir das viscosidades a 40 e 100°C também medidas experimentalmente.

Tabela II.7. Densidades (em g/cm³) de óleos básicos lubrificantes do mercado brasileiro [Fonte: Cia. Brasileira de Petróleo Ipiranga, 2006]

Óleo Básico	Densidade 0,5°C*	Densidade 20°C	Densidade 35°C*	Densidade 54°C*
Bright Stock	0.9150	0.9025	0.8930	0.8810
Neutro Médio Re-refinado	0.8860	0.8736	0.8640	0.8520
Neutro Pesado Re-refinado	0.8940	0.8813	0.8720	0.8600
Nexbase 3050 (Grupo III)	0.8440	0.8324	0.8220	0.8100
Nexbase 3060 (Grupo III)	0.8470	0.8337	0.8240	0.8110
NH 140	0.9310	0.9182	0.9090	0.8970
Parafínico Neutro Leve 150	0.8800	0.8672	0.8580	0.8450
Parafínico Neutro Médio	0.8950	0.8822	0.8730	0.8610
Parafínico Neutro Pesado	0.8990	0.8866	0.8770	0.8650
Spindle 60	0.8630	0.8505	0.8410	0.8280
Yubase 6 (Grupo III)	0.8510	0.8382	0.8280	0.8160

Tabela II.8. Viscosidades cinemáticas (cSt) de óleos básicos lubrificantes do mercado brasileiro [Fonte: Cia. Brasileira de Petróleo Ipiranga, 2006]

Óleo Básico	Viscosidade cinemática (cSt)					
	20°C	40°C	60°C*	80°C*	100°C	120°C*
Bright Stock	1510.300	473.100	103.490	68.870	30.680	22.638
Neutro Médio Re-refinado	131.070	57.270	19.369	14.486	8.137	6.551
Neutro Pesado Re-refinado	203.370	82.580	25.373	18.494	9.871	7.796
Nexbase 3050 (Grupo III)	50.863	25.470	10.298	8.079	4.990	4.163
Nexbase 3060 (Grupo III)	64.616	31.720	12.495	9.735	5.930	4.922
NH 140	444.110	143.300	32.587	21.912	9.965	7.410
Parafínico Neutro Leve 150	69.803	32.780	12.184	9.346	5.520	4.529
Parafínico Neutro Médio	121.130	52.410	17.499	13.042	7.276	5.843
Parafínico Neutro Pesado	248.700	98.280	29.143	21.041	11.020	8.642
Spindle 60	18.041	10.260	4.900	4.020	2.713	2.340
Yubase 6 (Grupo III)	74.907	35.980	13.775	10.650	6.390	5.274

III. MODELAGEM COMPOSICIONAL DE ÓLEOS BÁSICOS LUBRIFICANTES

1. MODELO COMPOSICIONAL (MC)

A concepção do modelo composicional como mistura de famílias, discretas e/ou contínuas, de espécies típicas de óleos básicos lubrificantes (OBLs) foi realizada associando-se um modelo de contribuição de grupos e a termodinâmica do contínuo. Enquanto o modelo de contribuição de grupos estima constantes físicas e propriedades de substâncias puras, a termodinâmica do contínuo transpõe essas propriedades pontuais para propriedades de mistura.

A modelagem molecular dos constituintes de cargas OBL foi baseada no método de contribuição de grupos de Joback (REID *et al.*, 1987).

Um método de contribuição de grupos consiste em relacionar os grupos funcionais presentes em uma molécula com os respectivos valores de frequência. Essas frequências serão aplicadas para o cálculo da propriedade desejada.

No caso do Método de Joback, é possível calcular, com razoável precisão, constantes físicas específicas da molécula em questão como temperatura crítica, temperatura normal de ebulição, temperatura normal de fusão, pressão crítica, volume crítico, entalpia de formação como gás ideal e energia livre de formação como gás ideal. Em todos esses casos, aplicam-se equações de contribuição a partir do conhecimento de quais grupos e em que quantidades eles estão presentes em uma molécula orgânica.

Após a descrição de espécies individuais com um método de contribuição de grupos, como os de Joback, obtêm-se o cálculo das constantes físicas das substâncias puras. Em seguida, é possível aplicar-se os valores obtidos a correlações disponíveis na literatura para o cálculo de propriedades mais complexas, no contexto de misturas, como densidade, viscosidade e propriedades termodinâmicas de misturas em geral.

Como já introduzido no Capítulo II, a Modelagem Composicional inicia-se pela escolha das espécies *ancestrais* responsáveis pela geração dos *Lumps* necessários à caracterização dos OBLs. Na maioria dos casos, é importante que as espécies *ancestrais* escolhidas tenham estruturas funcionais características que possam ser identificáveis por observações experimentais baseadas em técnicas como Espectrometria de Massas e Cromatografia em Fluido Supercrítico.

Neste trabalho seguimos o procedimento implementado por COSTA (2004) para modelagem composicional de cortes de gasolina, adaptando-o, apenas, ao cenário apropriado para descrição de OBLs. Neste sentido, as substâncias ancestrais foram escolhidas de modo que pelo menos dois dos seguintes tipos de famílias (*Lumps*) estivessem representadas em cada OBL:

- Parafinas;
- Aromáticos;
- Naftênicos.

Em seguida, modelagem contínua é aplicada na geração (contínua) de descendentes da espécie ancestral através de cadeia lateral $R(x)$ com tamanho definido por x ($x \in \mathcal{N}$). Essa cadeia, de tamanho x , é anexada ao *ancestral* i para criação de um *descendente* (i,x) . Nesse caso, x representa o número de átomos de carbono na ramificação alquílica existente na espécie descendente (i,x) da família (*Lump*) i .

As regras de crescimento de estruturas moleculares no interior das famílias seguem as propostas de Quann e Jaffe (1996). Segundo esses autores, para geração de espécies com peso molecular crescente, a partir do *ancestral* respectivo, os critérios aplicáveis são:

- adiciona-se um grupo $-\text{CH}_3$ em cada anel aromático/naftênico, do anel mais externo para o mais interno, até esgotar-se os anéis ou o número de átomos de carbono em ramificação alquílica da espécie i ;
- a posição do $-\text{CH}_3$ em um anel aromático/naftênico é arbitrária, apenas correspondendo a algum átomo de carbono ligado, originalmente, a um átomo de hidrogênio (a posição de substituição do grupo metila não é diferenciada pelo Método de Contribuição de Grupos de Joback);
- se o número de carbonos em ramificação alquílica for maior que o número de anéis da estrutura, utiliza-se esse excesso de carbonos

para formar uma cadeia parafínica não ramificada em um dos anéis externos;

- para estruturas parafínicas ou olefínicas acíclicas a lei de crescimento de peso molecular é orientada para formação de estrutura linear não ramificada a partir da espécie *ancestral*;
- aplicam-se regras arbitrárias de substituição e/ou geração de estrutura quando:
 - não houver violação das regras de Quann e Jaffe;
 - houver múltiplas opções de geração de estruturas indistinguíveis para aplicação do Método de Joback;

Os compostos *ancestrais* das famílias (*Lumps*) aqui selecionados para modelagem composicional de OBLs e submetidos às regras de geração de *descendentes* são mostrados na Tabela III.1. A Tabela III.1 apresenta as espécies ancestrais geradoras dos *Lumps* de famílias de hidrocarbonetos para o Modelo Composicional de OBLs. Os ancestrais químicos são espécies chaves que, por substituição alquílica, geram espécies representativas dos *Lumps* correspondentes.

Tabela III.1 – Compostos *ancestrais* de famílias submetidos às regras de crescimento de estruturas para Modelagem Composicional de OBLs

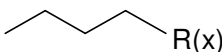
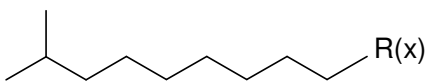
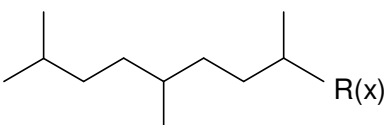
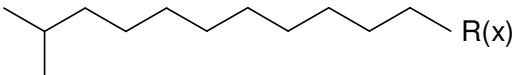
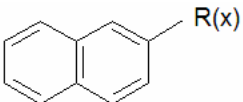
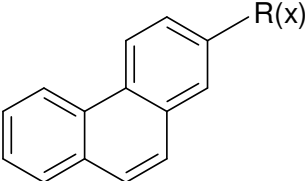
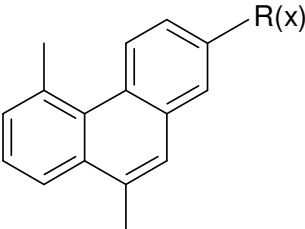
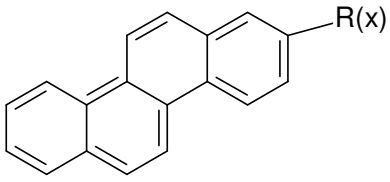
NOME DA FAMÍLIA	ANCESTRAL SUBMETIDO ÀS REGRAS DE CRESCIMENTO
PARAFINAS DE 4 CARBONOS	
PARAFINAS RAMIFICADAS DE 10 CARBONOS	
TRIMETIL OCTANOS	
METIL UNDECANOS	
PARAFINAS DE 30 CARBONOS	$(\text{CH}_3)_{30}\text{R}(x)$
NAFTALENOS	
FENANTRENOS	
DIMETIL FENANTRENOS	

Tabela III.1 – Compostos *ancestrais* de famílias submetidos às regras de crescimento de estruturas para Modelagem Composicional de OBLs (continuação)

CRIENOS	
---------	--

A distribuição de compostos na família i é controlada pela correspondente Função Densidade de Concentração ($F(i,x)$) (i.e. Função Densidade de número de mols de espécies em uma base mássica adequada). Para o caso discreto, a Função Densidade de Concentração segue Distribuição Dirac, sendo definida por parâmetros (C_i, R_i), onde C_i expressa a concentração total da família em *número de mols* na base escolhida, enquanto R_i é a abscissa do ponto de máxima ordenada (Equação III.1). Uma representação da Função Densidade Dirac (COSTA, 2004) é feita na Figura III.1.

$$F(i, x) = C_i \delta(R_i) \quad (III.1)$$

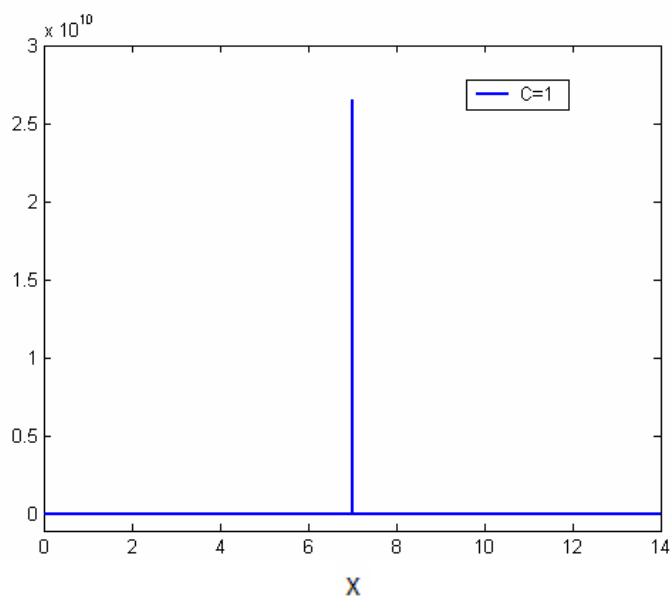
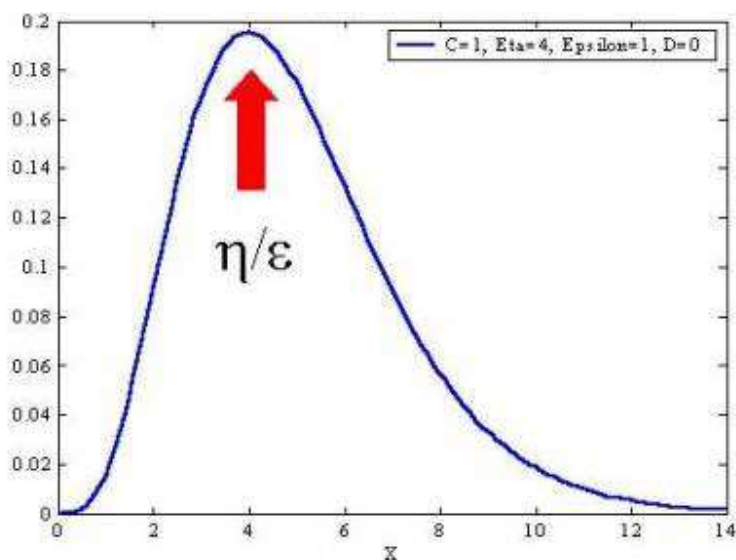


Figura III.1 – Função Densidade de Concentração Dirac (mol/kg) com $x = 7$ (COSTA, 2004)

Para o caso contínuo, representam-se Funções Densidade de Concentração a partir da conhecida Distribuição Gama. Adota-se o formato definido por parâmetros $(C_i, \eta_i, \varepsilon_i)$, onde C_i expressa a concentração total da família em *número de mols* na base escolhida, enquanto η_i e ε_i controlam a dispersão da distribuição e a posição de máxima ordenada, dada por η_i/ε_i (Equação III.2). Uma representação gráfica desta Função Densidade de Concentração é feita na Figura III.2 (COSTA, 2004).

$$F(i, x) = C_i \left[\frac{\varepsilon_i^{\eta_i+1} x^{\eta_i} \exp(-\varepsilon_i x)}{\Gamma(\eta_i + 1)} \right] \quad (\text{III.2})$$

Todos os compostos pertencentes às famílias representativas no contexto do *blending* de óleos básicos lubrificantes podem ser descritos por um vetor de freqüência de grupos Joback ($J(i, x)$), que armazena a informação estrutural da espécie (i, x) . Desta forma, cada componente de $J(i, x)$ registra a freqüência de um grupo funcional na estrutura de (i, x) . A Tabela III.2 apresenta os n_j ($n_j=41$) grupos Joback para representação molecular dos compostos adotados neste trabalho.



**Figura III.2 – Função densidade de concentração Gama (mol/kg)
(COSTA, 2004)**

Na construção do Modelo Composicional de um OBL selecionam-se n_F famílias apropriadas de compostos. Cada família i ($i=1.. n_F$) deriva de um ancestral molecular que corresponde à espécie ($i, x=0$).

Por conveniência, os vetores de frequência de grupos Joback dos ancestrais pertinentes ao OBL são agrupados em uma matriz de dimensões $n_j \times n_F$, a matriz J_{ANCEST} .

Para a geração de espécies *descendentes* de um dado *ancestral*, adotam-se critérios visando a favorecer estruturas plausíveis no contexto de OBLs. Sem este cuidado poderiam, por exemplo, ser propostas moléculas cujas *estruturas* fariam pouco sentido para formulação de lubrificantes; ou, alternativamente, seriam mais apropriadas a outro contexto químico como o de gasolina, por exemplo.

Tabela III.2. Grupos do Método de Contribuição Joback

Grupos Alifáticos	1	-CH ₃
	2	-CH ₂ -
	3	>CH-
	4	>C<
	5	=CH ₂
	6	=CH-
	7	=C<
	8	=C=
	9	≡CH
	10	≡C-
Anéis Naftênicos	11	-CH ₂ -
	12	>CH-
	13	>C<
Anéis Aromáticos	14	=CH-
	15	=C<
Halogenados	16	-F
	17	-Cl
	18	-Br
	19	-I
Oxigenados	20	-OH (álcool)
	21	-OH (fenol)
	22	-O- (não anel)
	23	-O- (anel)
	24	>C=O (não anel)
	25	>C=O (anel)
	26	-HC=O (aldeído)
	27	-COOH (ácido)
	28	-COO- (éster)
29	=O (demais)	
Nitrogenados	30	-NH ₂
	31	>NH (não anel)
	32	>NH (anel)
	33	>N- (anel)
	34	=N- (não anel)
	35	=N- (anel)
	36	=NH
	37	-CN
	38	-NO ₂
Sulfurados	39	-SH
	40	-S- (não anel)
	41	-S- (anel)

Recentemente critérios deste tipo vêm ganhando presença na Literatura de frações de petróleo. Uma proposição razoavelmente aceita diz respeito às Regras de Quann e Jaffe (1996) para séries homólogas existentes em frações *naturais* (i.e. não tratadas reativamente) de petróleo. A implementação matemática destas Regras é bastante simples, conforme apresentado no modelo a seguir. O objetivo é a definição de algoritmo para a geração do vetor de frequência de grupos Joback ($J(i,x)$) de um *descendente* (i,x):

- se a espécie (i,x) é acíclica:

$$\underline{J}(i,x) = \underline{J}_{\text{ANCESTI}} + \underline{J}_{\text{CH}_2} * x \quad (\text{III.3})$$

- se a espécie (i,x) é naftênica ou aromática:

$$\underline{J}(i,x) = \underline{J}_{\text{ANCESTI}} + \underline{J}_{\text{CH}_3}(x) + \underline{J}_{\text{CH}_2}(x) + \underline{J}_{\text{SUBS}}(x) \quad (\text{III.4})$$

onde:

$\underline{J}_{\text{ANCESTI}}$ \Rightarrow vetor descrevendo o ancestral da família i ;

$\underline{J}_{\text{CH}_2}$ \Rightarrow vetor de frequência da sub-estrutura $-\text{CH}_2-$ para espécies acíclicas;

x \Rightarrow número de carbonos na ramificação alquílica adicionada ao ancestral;

$\underline{J}_{\text{CH}_3}(x)$ \Rightarrow vetor de frequência da sub-estrutura $(-\text{CH}_3)_x$ para espécies cíclicas em função de x e das regras de Quann e Jaffe (1996);

$\underline{J}_{\text{CH}_2}(x)$ \Rightarrow vetor de frequência de sub-estrutura $(-\text{CH}_2-)_x$ para espécies cíclicas em função de x e das regras de Quann e Jaffe (1996);

$\underline{J}_{\text{SUBS}}(x)$ \Rightarrow vetor de correção de frequência de grupos funcionais para as espécies cíclicas em função de x . Corrige transformações de grupos $=\text{CH}-$ para $=\text{C}<$ em anel aromático, e/ou $>\text{CH}_2$ para $>\text{CH}-$ em anel naftênico, que ocorrem pela associação de ramificação alquílica a uma estrutura central dos tipos aromático ou naftênico.

1.1. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS BÁSICAS

Definido o vetor Joback ($\underline{J}(i,x)$) da espécie (i,x), o Método Joback propõe as seguintes fórmulas para estimar suas propriedades termodinâmicas básicas (REID *et al.*, 1987):

1.1.1. TEMPERATURAS CRÍTICA E NORMAL DE EBULIÇÃO (K)

$$T_c(i,x) = T_b(i,x) * [0,584 + 0,965 * A - A^2]^{-1} \quad (\text{III.5a})$$

$$T_b(i,x) = 198 + \underline{\Delta}^{(T_b)^t} * \underline{J}(i,x) \quad (\text{III.5b})$$

$$A = \underline{\Delta}^{(T_c)^t} * \underline{J}(i,x) \quad (\text{III.5c})$$

Onde $T_b(i,x)$ é a temperatura normal de ebulição (K) de (i,x).

1.1.2. PRESSÃO CRÍTICA (bar)

$$P_c(i,x) = [0,113 + 0,0032 * (\underline{q}_{AT})^t * \underline{J}(i,x) - \underline{\Delta}^{(P_c)^t} * \underline{J}(i,x)]^{-2} \quad (\text{III.6})$$

onde \underline{q}_{AT} é o vetor ($n_j \times 1$) de número de átomos por grupo.

Os vetores $\underline{\Delta}^{(T_b)^t}$, $\underline{\Delta}^{(T_c)^t}$ e $\underline{\Delta}^{(P_c)^t}$ contêm as contribuições específicas para as propriedades T_b , T_c e P_c , e se encontram listadas em (REID *et al.*, 1987).

1.1.3. FATOR ACÊNTRICO

A partir das propriedades anteriores, o fator acêntrico pode ser calculado segundo a correlação abaixo:

$$\omega(i,x) = \frac{3}{7} * \left(\frac{\theta(i,x)}{1-\theta(i,x)} \right) * \log_{10} \left(\frac{P_c(i,x)}{1,01325027} \right) - 1 \quad , \text{ onde: } \theta = \frac{T_b(i,x)}{T_c(i,x)} \quad (\text{III.7})$$

O vetor \underline{q}_{AT} pode ser montado com a Tabela III.2. Tabelas com todas as contribuições $\underline{\Delta}$'s específicas para cálculo das propriedades acima constam em REID (1987).

1.2. MODELOS PARA CARACTERIZADORES DE ÓLEOS BÁSICOS LUBRIFICANTES

Obtidas as propriedades básicas de espécies, a incorporação de modelos da Literatura e de conceitos da termodinâmica do contínuo, permite estimar caracterizadores de OBLs utilizados na formulação de lubrificantes tais como densidade, viscosidade cinemática (em várias temperaturas) e índice de viscosidade.

As estimativas dessas propriedades (caracterizadores) são descritas a seguir. Todas envolvem integrais no domínio x , o número de átomos de carbono na ramificação alquílica aplicada a uma espécie (i,x) pertencente à família i .

Neste trabalho os limites inferiores das integrais são todos nulos, o que, em outras palavras, quer dizer que o coletivo de espécies de uma família inicia-se na abscissa $x=0$, correspondendo ao composto *ancestral* da família.

Como o domínio das funções densidade de concentração corresponde, em princípio, ao intervalo $[0,\infty[$, deve-se, por razões práticas, adotar-se um critério para a definição dos limites superiores dessas integrais de forma a transformá-las em integrais próprias para resolução numérica.

Sendo as Funções Densidade Gama, aqui utilizadas, exponencialmente decrescentes para zero a partir do seu (único) ponto característico de máximo, adotou-se o limite superior x_{MAX} dado pelo valor da abscissa x (superior a η/ε , ver Figura III.2) a partir do qual $F(i,x)$ é igual ou menor que $1e-6$, ou seja, $F(i,x)$ passa a ter valor desprezível para a maioria das finalidades numéricas. Todas as integrais foram numericamente resolvidas pelo Método Vetorizado de Romberg implementado em MATLAB R12 (MEDEIROS, 1996).

1.2.1. MASSA TOTAL DA MISTURA

- Massa de cada família na mistura (g):

$$M(i) = \int_0^{x_{MAX}} \underline{q_M}^t \underline{J(i,x)} F(i,x) dx \quad (III.8)$$

Onde x_{MAX} é o valor de x que torna $F(i,x)$ igual a $1e-6$; $\underline{q_M}$ é o vetor ($n_j \times 1$) de massas moleculares dos grupos funcionais (calculadas com a Tabela III.2); $\underline{J(i,x)}$ é o vetor de frequência de grupos funcionais para a espécie (i,x) ; $F(i,x)$ é a função densidade de número de moles de espécies da família i .

- Massa total de mistura (g):

$$MT = \sum_{i=1}^{n_F} M(i) \quad (III.9)$$

onde n_F é o número de famílias do modelo composicional.

1.2.2. VOLUME DE CADA FAMÍLIA NA MISTURA

- O Volume de cada família na mistura (cm^3) é estimado via Equação de Rackett para líquidos saturados (REID *et al.*, 1987):

$$V(i) = \int_0^{x_{MAX}} \frac{R * T_c(i,x) * ZRA(i,x) \left[1 + \left(1 - \frac{T}{T_c(i,x)} \right)^{2/7} \right]}{P_c(i,x)} * F(i,x) \cdot dx \quad (III.10)$$

Onde $R \equiv 83,14 \frac{bar \cdot cm^3}{gmol \cdot K}$; $ZRA(i,x) = 0,29056 - 0,08775 * \omega(i,x)$; T é a temperatura de interesse (K).

Aqui (bem como em todos os cálculos volumétricos neste trabalho) adota-se a simplificação de que o volume total (cm³) da mistura pode ser estimado considerando-se comportamento de solução ideal conforme abaixo:

$$VT = \sum_{i=1}^{n_F} V(i) \quad (\text{III.11})$$

Onde $[VT] \equiv \text{cm}^3$.

1.2.3. DENSIDADE DE LÍQUIDO A 20°C

Após os cálculos da massa e do volume total, a densidade da mistura (g/cm³) é estimada por:

$$\rho = \frac{MT}{VT} \quad (\text{III.12})$$

1.2.4. VISCOSIDADE CINEMÁTICA DE LÍQUIDO A 38°C

A estimativa da Viscosidade Cinemática segue as etapas abaixo definidas no modelo de ORBEY e SANDLER (1993) para frações de petróleo.

- Estimativa da viscosidade dinâmica (cP):

$$\mu = \mu_0 * \mu_R^K \quad (\text{III.13})$$

$$\mu_0 = 0,225 \text{cP}$$

$$\mu_R = \exp \left[-1,6866 + 1,4010 * \left(\frac{T^{MIX}}{T} \right) + 0,2406 * \left(\frac{T^{MIX}}{T} \right)^2 \right]$$

$$K = 0,143 + 0,00463 * T_b^{MIX} - 0,00000405 * (T_b^{MIX})^2$$

$$T_b^{MIX} = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n_F} \int_0^{x_{MAX}} (T_b(i, x))^3 F(i, x) dx}{\sum_{i=1}^{n_F} \int_0^{x_{MAX}} F(i, x) dx} \right]^{\frac{1}{3}}$$

- Estimativa da densidade auxiliar:

$$\rho^{OS} = \frac{MM^{OS}}{\bar{V}^{OS}} \quad (III.14)$$

$$MM^{OS} = 28,173 + 2,7173 * 10^{-5} * (T_b^{MIX})^{2,498}$$

$$\bar{V}^{OS} = \frac{RT_c^{OS}}{P_c^{OS}} * (ZRA^{OS})^{\left[1 + \left(\frac{T}{T_c^{OS}} \right)^2 \right]}$$

$$T_c^{OS} = -416,88 + 79,677 * (T_b^{MIX})^{0,4201}$$

$$P_c^{OS} = -231,3 + 556,31 * (T_b^{MIX})^{-0,12941}$$

$$ZRA^{OS} = 0,28115 - 2,093 * 10^{-7} * (T_b^{MIX})^{1,9387}$$

$$R \equiv 83,14 \frac{\text{bar} \cdot \text{cm}^3}{\text{gmol} \cdot \text{K}}$$

- Estimativa da viscosidade cinemática (cSt):

$$\nu = \frac{\mu}{\rho^{OS}} \quad (III.15)$$

Viscosidades cinemáticas foram calculadas em várias temperaturas (20, 40, 60, 80, 100 e 120 °C), o mesmo acontecendo para densidade (0.5, 20, 35 e 54 °C).

1.2.5. ÍNDICE DE VISCOSIDADE ¹

Os óleos lubrificantes sofrem alterações na sua viscosidade quando sujeitos à variações de temperatura. Essas modificações de viscosidade podem variar largamente, dependendo da natureza química das moléculas presentes no óleo. Neste sentido, quanto maior for o valor do Índice de Viscosidade (*IV*) de um óleo, menor será a variação de viscosidade entre duas temperaturas de referência, definidas como 40°C e 100°C.

O método usual para expressar a influência da temperatura sobre a viscosidade é o índice de viscosidade (*IV*) de Dean & Davis, o qual baseia-se em uma escala empírica.

Tomam-se como referências duas séries de óleos. A primeira obtida de um óleo cru da Pensilvânia, arbitrariamente considerada como de *IV* igual a 100. A outra é proveniente de um óleo cru da costa do Golfo do México, à qual foi arbitrado *IV* igual a zero.

O *IV* de um óleo de interesse é calculado partindo-se dos valores *U* e *K* referentes, respectivamente, às suas viscosidades a 40°C e a 100°C. Definem-se, em seguida, *L(K)* e *H(K)* os valores de viscosidades a 40°C das séries padrão, respectivamente com *IV*=0 e com *IV*=100, tendo viscosidade a 100°C igual à do óleo de interesse (*K*). A partir disto, obtém-se *IV* de acordo com a Equação III.16:

$$IV = \frac{L(K) - U}{L(K) - H(K)} * 100 \quad (III.16)$$

Onde:

L(K) = viscosidade a 40°C da série padrão de *IV* igual a zero, tendo a mesma viscosidade a 100°C do óleo em estudo (*K*);

¹ CARRETEIRO, R. P. & BELMIRO, P. N. A. Lubrificantes e Lubrificação Industrial. Rio de Janeiro: Interciência: Ipiranga, 2006

$H(K)$ = viscosidade a 40°C da série padrão de IV igual a 100, tendo a mesma viscosidade a 100°C do óleo em estudo (K);

U = viscosidade a 40°C do óleo em estudo.

No manual ASTM existem tabelas para a determinação do IV de Dean e Davis partindo-se de suas viscosidades cinemáticas a 40°C e a 100°C.

CARRETEIRO (2006) apresenta as tabelas L vs K e H vs K de Dean e Davis com mais de 50 pontos cada. As informações numéricas contidas nessas tabelas foram processadas neste trabalho via ajuste polinomial em mínimos quadrados visando a obter equações de predição nas formas $L(K)$ e $H(K)$, mais apropriadas para modelagem composicional. O ajuste resultou nos polinômios mostrados nas Equações III.17 e III.18 que permitem calcular com facilidade o índice de viscosidade de cargas OBL em função de suas viscosidades a 40°C (U) e a 100°C (K). Tanto na Equação III.17 quanto em III.18 e III.16, os valores L , H , U , K expressam viscosidades cinemáticas em centistokes (cSt).

$$L(K) = -3 * 10^{-7} * K^5 + 6 * 10^{-5} * K^4 - 0.0046 * K^3 + 1.209 * K^2 + 5.4213 * K - 11.305 \quad (\text{III.17})$$

$$H(K) = -2 * 10^{-7} * K^5 + 5 * 10^{-5} * K^4 - 0.0048 * K^3 + 0.4311 * K^2 + 5.8312 * K - 8.3938 \quad (\text{III.18})$$

O índice de viscosidade é de uso corrente em todo mundo. Entretanto, ele apresenta deficiências que podem tornar incerta a sua utilização e significância, tais como:

- i. É baseado em padrões arbitrários;
- ii. Não é uma propriedade aditiva que permite, por simples operações aritméticas, determinar o valor IV de uma mistura, conhecidos os valores IV dos componentes;
- iii. Para valores muito elevados, o IV torna-se falho, podendo dois óleos do mesmo IV e iguais viscosidades a 40°C, apresentarem grandes diferenças de viscosidades a 100°C;

- iv. Resultados anômalos de IV são obtidos com viscosidades a 100°C abaixo de oito centistokes.

De acordo com a Norma ASTM D 2770-86 :

- deve-se corrigir distorções quando o óleo apresenta índice de viscosidade superior a 100, as equações para o cálculo do IV foram revistas resultando (CARRETEIRO, 2006) nas relações a seguir em substituição à Equação III.16:

$$IV = 100 + \left[\frac{10^N - 1}{0.0075} \right] \quad (\text{III.19})$$

$$N = \frac{\log(H) - \log(U)}{\log(K)} \quad (\text{III.20})$$

- Adicionalmente, nos casos em que o valor de K , a viscosidade cinemática a 100°C , é superior a 75, utiliza-se a seguinte expressão em substituição à Equação III.18:

$$H(K) = 0.1684 * K^2 + 11.85 * K - 97 \quad (\text{III.21})$$

$$L(K) = 0.8353 * K^2 + 14.67 * K - 216$$

2. ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS DO MODELO COMPOSICIONAL (MC)

Parâmetros do MC, expressos por $(C_i, \eta_i / \varepsilon_i, \varepsilon_i)$ para as n_F famílias, foram estimados em procedimento de reconciliação dos caracterizadores calculados com os correspondentes experimentais do óleo básico em questão. O procedimento consiste em maximizar a Função Verossimilhança associada (COSTA, 2004), construída com caracterizadores experimentais, suas predições geradas por modelos para cálculo dos caracterizadores do MC e um modelo de variância para ponderação (discriminação) de ajuste sobre os vários caracterizadores em jogo.

2.1. PARÂMETROS DO MODELO COMPOSICIONAL DE OBLs

2.1.1. CONSIDERAÇÕES

- O procedimento foi implementado de forma a lidar com k réplicas experimentais ($k = 1 \dots n_R$) para cada OBL. Devido à escassez de dados públicos de caracterização comercial disponíveis na Literatura, utilizou-se neste trabalho apenas um conjunto de dados de propriedades (i.e. apenas uma réplica) para cada óleo básico lubrificante.
- Nos OBLs tratados, formulamos Modelos Compositivos contendo 02 famílias (*Lumps*) apenas; isto é, $n_F=2$.
- Devido à escassez de informação de caracterização, procurou-se reduzir a quantidade de parâmetros livres do MC. Para isto usaram-se, no máximo, duas Funções Densidade de Concentração (FDC) por OBL, cada uma correspondendo a uma das duas famílias (*Lumps*) existentes no modelo composicional ($n_F=2$). Em alguns casos, ambas FDCs são do tipo Gama e em outros uma delas é do tipo Gama e a outra do tipo Dirac (*Lump* discreto).
- Valores de viscosidades cinemáticas a 20°C, 40°C, 60°C, 80°C, 100°C e 120°C, foram gerados com valores conhecidos de viscosidade a 40°C e 100°C via extrapolação/interpolação pelas Equações III.22, III.23, III.24

- Dados de caracterização estão agrupados em um vetor experimental de propriedades Φ_k ($k=1$), contendo, ordenadamente, os termos indicados seguintes:
 1. Viscosidade a 20°C¹
 2. Viscosidade a 40°C²
 3. Viscosidade a 60°C¹
 4. Viscosidade a 80°C¹
 5. Viscosidade a 100°C²
 6. Viscosidade a 120°C¹
 7. Densidade a 0,5°C³
 8. Densidade a 20°C²
 9. Densidade a 35°C³
 10. Densidade a 54°C³
 11. Índice de viscosidade

Extrapolações/interpolações de valores experimentais de viscosidades cinemáticas foram feitas com Equações III.22, III.23 e III.24 seguintes:

$$v_i = \exp\left(A - B * \frac{I}{T}\right) \quad (\text{III.22})$$

$$A = \log(v_{40}) + \frac{B}{(40 + 273.15)}, \quad (\text{III.23})$$

$$B = \frac{\log\left(\frac{v_{100}}{v_{40}}\right)}{\left(\frac{I}{40 + 273.15} - \frac{I}{100 + 273.15}\right)}, \quad (\text{III.24})$$

Onde v_{40} , v_{100} são viscosidades cinemáticas do OBL em questão a 40°C e 100°C, respectivamente, e T é a temperatura para calcular a nova viscosidade.

¹ Valores calculados com viscosidades a 40 e 100°C utilizando-se Equações III.22, III.23, III.24

² Valores experimentais gentilmente cedidos pela Cia. Brasileira de Petróleo Ipiranga

³ Valores convertidos com densidade a 20°C. Fonte: Tabela de correção das densidades e dos volumes dos produtos de petróleo. Petrobrás, 2ª ed. 1977

2.1.2. AJUSTE DE PARÂMETROS DE MODELO COMPOSICIONAL DE OBLs

A Figura III.3 ilustra o procedimento global de ajuste de Modelo Composicional de OBLs (adaptado de COSTA, 2004). Na Tabela III.3 são apresentados os OBLs enquadrados e na Tabela III.4, as famílias (*Lumps*) utilizadas nos respectivos modelos composicionais. Cada óleo básico está descrito em termos de famílias condizentes com os compostos esperados em sua composição; i.e. considerando-se a natureza dos processos pelos quais os óleos básicos foram obtidos (LEPRINCE, 2001; CHRISTENSEN, 1999; SEDDON, 1992; HABIB, 1989; COSTA, 2004).

As incógnitas finais do Modelo Composicional de cada OBL são expressas em termos dos vetores de parâmetros a estimar – $\hat{\theta}$ (tamanho n_P). A estimativa inicial dos parâmetros foi realizada com base nos processos de refinaria que originaram os OBLs.

Lembrando-se que cada Modelo composicional de OBL contém duas famílias de espécies apenas, foi fixado como Base Mássica dos modelos 1 Mol da Família 1 (isto é, utilizamos $C_1 = 1$). A partir disto, a forma geral do vetor de parâmetros de cada Modelo Composicional, $\hat{\theta}$, é apresentada a seguir

$$\hat{\theta} = \begin{bmatrix} C_2 / C_1 \\ \eta_1 / \varepsilon_1 \\ \varepsilon_1 \\ \eta_2 / \varepsilon_2 \\ \varepsilon_2 \end{bmatrix}$$

Onde:

- C_2 / C_1 é a razão entre os números de moles da Família 2 e da Família 1, Este valor define a composição do OBL em termos de seus dois *Lumps* pois $C_1 = 1$.
- η_i / ε_i e ε_i são parâmetros positivos definindo a forma da Função Densidade de Concentração da Família i. Sendo a FDC do tipo Gama, estes valores definem a dispersão da distribuição (ε_i) e a posição de máxima ordenada (η_i / ε_i , Figura III.2). No caso da FDC da Família i ser do tipo Dirac, apenas o valor η_i / ε_i é aproveitado (define a posição do impulso Dirac), tendo ε_i valor nulo.

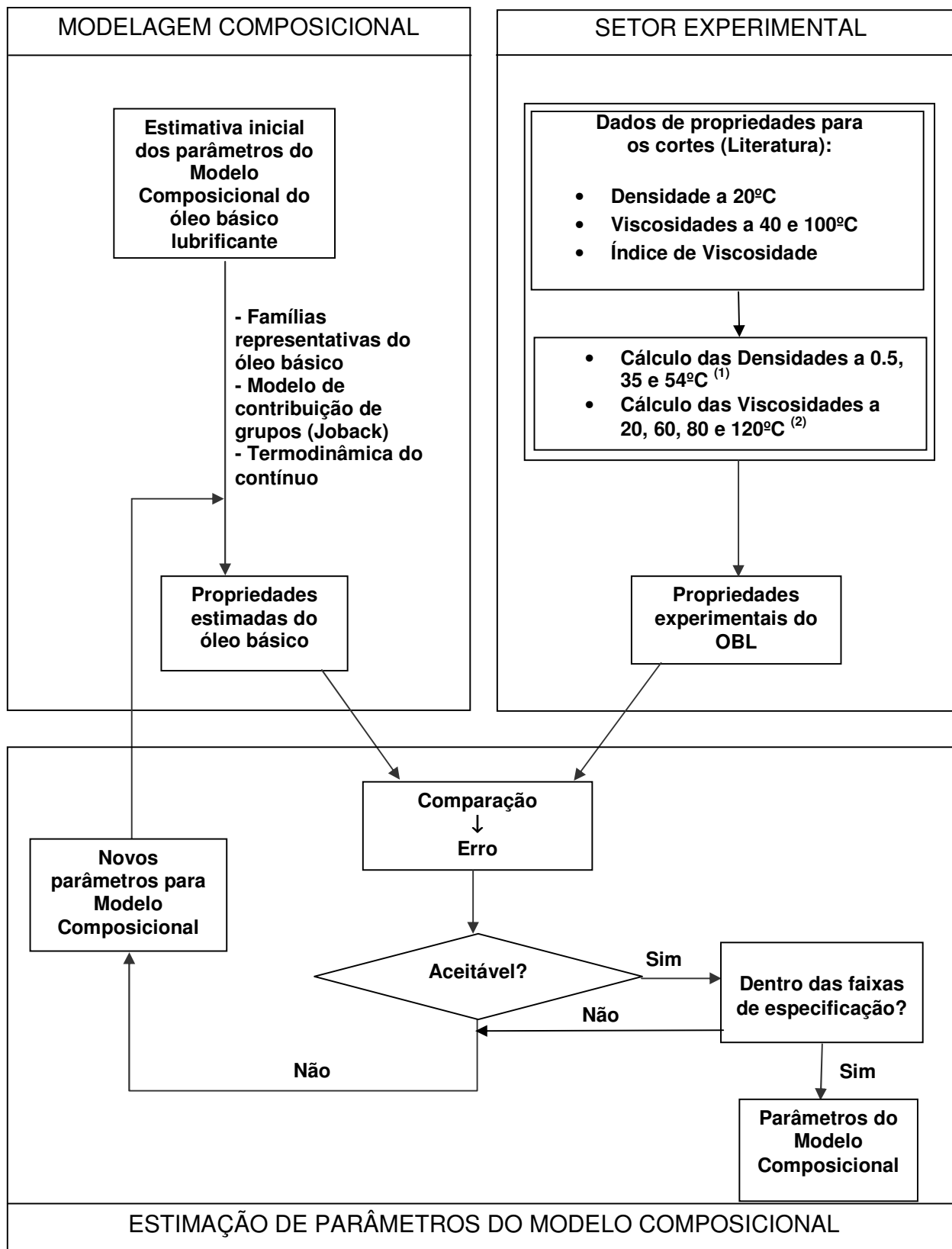


Figura III.3. Procedimento de ajuste de Modelos Composicionais de OBLs

- (1) Convertidos da densidade a 20°C. Fonte: Tabela de correção de densidade e volume de produtos de petróleo. Petrobrás, 2ª ed. 1977
- (2) Calculados com viscosidades a 40 e 100°C via Eqs. III.22, III.23, III.24

Tabela III.3. Óleos básicos lubrificantes enquadrados na Modelagem Composicional

<i>Nome comercial no mercado brasileiro</i>	<i>Nomenclatura deste trabalho</i>
Yubase 6	Synthetic 1
Nexbase 3050	Synthetic 2
Nexbase 3060	Synthetic 3
Parafínico Neutro Leve 150	Paraffinic 1
Spindle 60	Paraffinic 2
Parafínico Neutro Médio	Paraffinic 3
Parafínico Neutro Pesado	Paraffinic 4
Bright Stock	Bright Stock
NH 140	Naphtenic 1
Neutro Médio Rerrefinado	Rerrefined 1
Neutro Pesado Rerrefinado	Rerrefined 2

Tabela III.4. Famílias utilizadas no Modelo Composicional de cada óleo básico lubrificante

Óleo básico	Famílias	Tipo
Synthetic 1	1. Metil undecanos 2. Fenantrenos	Contínua - Par (η_1, ε_1) Contínua - Par (η_2, ε_2)
Synthetic 2	1. Parafinas ramificadas de 10 carbonos 2. Naftalenos	Contínua - Par (η_1, ε_1) Contínua - Par (η_2, ε_2)
Synthetic 3	1. Etil, trimetil undecanos 2. Naftalenos	Contínua - Par (η_1, ε_1) Contínua - Par (η_2, ε_2)
Paraffinic 1	1. Trimetil octanos 2. Dimetil fenantrenos	Contínua - Par (η_1, ε_1) Contínua - Par (η_2, ε_2)
Paraffinic 2	1. Parafinas de 4 carbonos 2. Naftalenos	Contínua - Par (η_1, ε_1) Contínua - Par (η_2, ε_2)
Paraffinic 3	1. Metil undecanos 2. Fenantrenos	Contínua - Par (η_1, ε_1) Contínua - Par (η_2, ε_2)
Paraffinic 4	1. Metil undecanos 2. Fenantrenos	Contínua - Par (η_1, ε_1) Contínua - Par (η_2, ε_2)
Bright Stock	1. Parafinas de 30 carbonos 2. Fenantrenos	Contínua - Par (η_1, ε_1) Contínua - Par (η_2, ε_2)
Naphtenic 1	1. Naftalenos 2. Crisenos	Contínua - Par (η_1, ε_1) Contínua - Par (η_2, ε_2)
Rerrefined 1	1. Metil undecanos 2. Fenantrenos	Contínua - Par (η_1, ε_1) Contínua - Par (η_2, ε_2)
Rerrefined 2	1. Metil undecanos 2. Fenantrenos	Contínua - Par (η_1, ε_1) Contínua - Par (η_2, ε_2)

2.2. ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DO MODELO COMPOSICIONAL

A estimação do vetor de parâmetros $\hat{\theta}$ baseia-se no Princípio da Máxima Verossimilhança.

Busca-se $\hat{\theta}$ maximizante da probabilidade conjunta dos valores experimentais $\underline{\Phi}_k$ ($k=1\dots n_R$) de todas as réplicas de caracterização. Isto corresponde a maximizar-se a Função Verossimilhança (L) seguinte:

$$Max_{\{\hat{\theta}\}} L(\underline{\Phi}) = Max_{\{\hat{\theta}\}} \left(\frac{(\det(\underline{W}))^{\frac{n_R}{2}}}{(2\pi\sigma_\varepsilon^2)^{\frac{n_R n_Z}{2}}} \cdot \exp\left(\frac{-1}{2\sigma_\varepsilon^2} \sum_{k=1}^{n_R} (\underline{\Phi}_k - \underline{\hat{y}}_k)^t \underline{W} (\underline{\Phi}_k - \underline{\hat{y}}_k)\right) \right) \quad (III.25)$$

Em termos práticos a busca III.25 é equivalente à minimização mostrada na Eq. III.26, admitindo-se espaço de busca limitado com respeito aos parâmetros do Modelo Composicional. A Função Quadrática apresentada na Eq. III.26 é a Função Objetivo final para ajuste do Modelo Composicional de OBLs.

$$Min_{\{\hat{\theta}\}} \left(\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n_R} (\underline{\hat{y}}_k - \underline{\Phi}_k)^t \underline{W} (\underline{\hat{y}}_k - \underline{\Phi}_k) \right) \quad (III.26)$$

$$\underline{\theta}_L \leq \hat{\theta} \leq \underline{\theta}_U$$

A imposição de limites inferiores e superiores de busca favorece a convergência de algoritmos de otimização não linear. No presente trabalho a minimização III.26 foi executada pelos métodos de otimização seguintes:

- SIMPLEX (RAO, 1996) para minimização não linear por busca direta, oferecido através da ferramenta FMINSEARCH do MATLAB R12 (The Mathworks Inc.);

- SQP-NLP (RAO, 1996) para minimização via Programação Não Linear (NLP) com Programação Quadrática Sucessiva (SQP), oferecido através da ferramenta FMINCON do MATLAB R12 (The Mathworks Inc.).

As buscas com FMINCON mostraram-se mais eficientes do que as correspondentes com FMINSEARCH. Esta é a razão pela qual a maioria dos resultados apresentados no Capítulo IV foram obtidos com aquela ferramenta.

Nas Equações III.25 e III.26 a matriz \underline{W} representa a matriz diagonal (positiva definida) de ponderação de valores de caracterização, sendo utilizada de forma análoga àquela feita em COSTA (2004). De acordo com esta implementação, caracterizadores que têm mais importância para o ajuste recebem valores maiores nas posições correspondentes em \underline{W} . O vetor $\hat{\underline{y}}_k$ contém termos dados pelas predições de propriedades geradas pelo Modelo Composicional para a réplica k cujo vetor de valores experimentais de caracterização é representado por $\underline{\Phi}_k$ contendo as 11 posições descritas na sub- Seção III.2.1.1. Como já mencionado, neste trabalho o número de réplicas de caracterização de cada OBL foi sempre 1 ($n_R=1$).

IV. RESULTADOS DA MODELAGEM COMPOSICIONAL

1. RESULTADOS : MODELAGEM COMPOSICIONAL – ÓLEOS BÁSICOS LUBRIFICANTES

Em cada um dos subitens a seguir, constam os resultados da modelagem composicional de alguns dos óleos básicos lubrificantes utilizados no mercado brasileiro.

Na figura principal de ajuste do Modelo Composicional de cada OBL a seguinte organização foi utilizada:

- Sub-Figuras A e B referem-se ao perfil de redução da função objetivo (Eq. III.26), respectivamente ao longo de toda a busca (sob forma logarítmica) e apenas nos últimos 35 pontos calculados;

- Sub-Figura C refere-se aos valores dos parâmetros do Modelo Composicional ao longo dos últimos 35 pontos da busca, expressos como percentagens na escala definida pelos valores máximo e mínimo admissíveis, conforme $\theta\% = \left(\frac{\hat{\theta} - \theta_L}{\theta_U - \theta_L} \right) * 100$;

- Sub-Figura D refere-se aos desvios % entre valores de propriedades calculadas (\hat{Y}) e os respectivos experimentais (Φ) na forma $DSV\% = \left(\frac{\hat{Y} - \Phi}{\Phi} \right) * 100$. Os valores calculados são as predições do Modelo

Composicional. Os desvios % são reportados ao longo dos últimos 35 pontos de busca (KV20, KV40, KV60, KV80, KV100, KV120 representam desvios % para viscosidades cinemáticas nas temperaturas 20, 40, 60, 80, 100 e 120 °C, respectivamente; D0.5, D20, D35, D54 representam desvios % para densidades nas temperaturas 0.5, 20, 35, 54 °C; VI representa o desvio % para o Índice de Viscosidade do OBL; MM representa o desvio % para a Massa Molecular do OBL; por fim, FM representa o monitoramento

do desvio % de precisão de integrais numéricas (deve manter-se próximo a zero).

- Deve-se notar que a Massa Molecular experimental do OBL constitui-se em apenas uma estimativa grosseira, de modo que o desvio % respectivo não é contabilizado na função objetivo dada pela Eq. III.26. As propriedades cujos desvios calculado-experimental efetivamente definem o valor do objetivo são aquelas que constam na lista de 11 componentes apresentada na Sub-Seção III.2.1.1.
- Sub-Figura E contém os desvios % definidos acima, apresentados sob a forma de histograma, com respeito ao ponto de encerramento da busca;
- Sub-Figura F contém os gráficos das Funções Densidade de Concentração (em mol por mol da Família 1) em termos da abscissa x (o tamanho da cadeia lateral alquílica anexada à espécie *ancestral*) para as duas famílias do Modelo Composicional, com respeito ao ponto de encerramento da busca de otimização.
- Para fins de comparação, valores numéricos de propriedades estimadas pelo Modelo Composicional versus os correspondentes experimentais, bem como os valores finais de parâmetros estimados, são mostrados nas tabelas seguintes à figura principal de ajuste do MC.

1.1. SYNTHETIC 1 – YUBASE 6

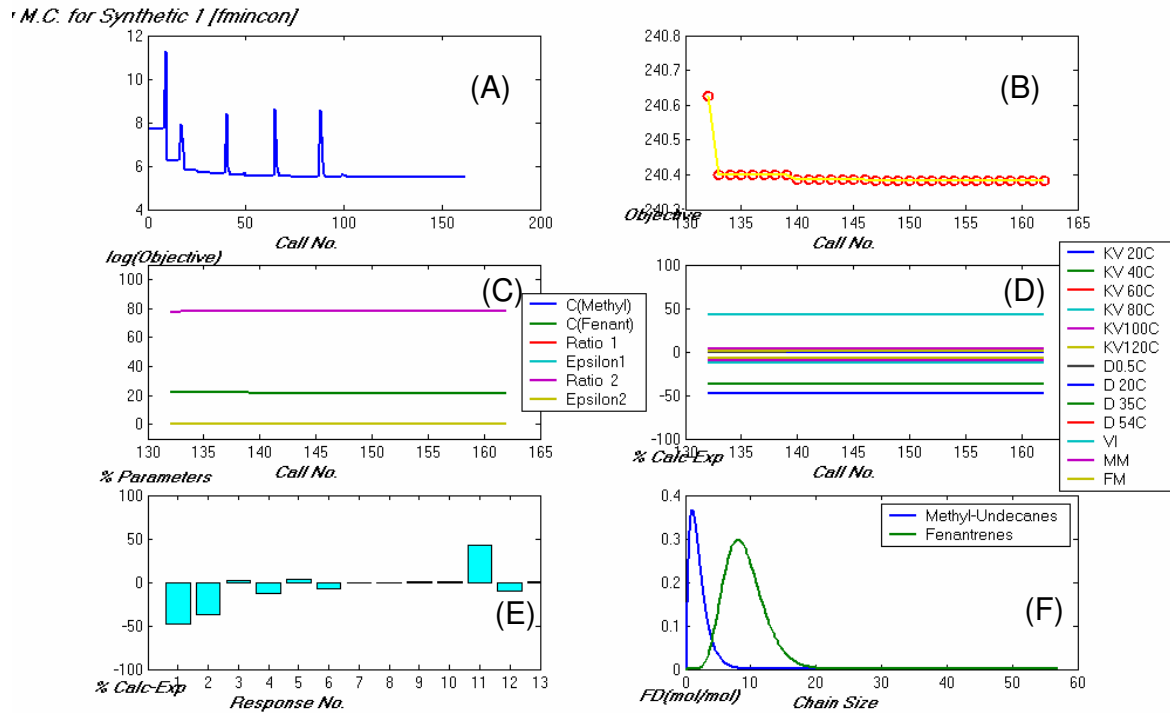


Figura IV.1. Gráficos de acompanhamento da estimação de parâmetros do MC o óleo básico “*Synthetic 1*”: (A) Decaimento da função objetivo ao longo das iterações; (B) Decaimento da função objetivo nas últimas 35 iterações; (C) Parâmetros percentuais (em relação ao limite superior de busca) ao longo das iterações; (D) Parâmetros percentuais (em relação ao limite superior de busca) nas últimas 35 iterações; (E) Desvio absoluto das propriedades; (F) Função densidade das famílias do MC relacionada ao tamanho da cadeia

Tabela IV.1. Resultados para Propriedades – Synthetic 1

<i>Propriedade</i>	<i>Valor predito</i>	<i>Valor experimental</i>
Viscosidade cinemática a 20°C (cSt)	38.9120	74.9070
Viscosidade cinemática a 40°C (cSt)	22.3856	35.9800
Viscosidade cinemática a 60°C (cSt)	13.9885	13.7750
Viscosidade cinemática a 80°C (cSt)	9.3419	10.6500
Viscosidade cinemática a 100°C (cSt)	6.5860	6.3900
Viscosidade cinemática a 120°C (cSt)	4.8554	5.2736
Densidade a 0.5°C (g/cm ³)	0.8477	0.8510
Densidade a 20°C(g/cm ³)	0.8376	0.8382
Densidade a 35°C (g/cm ³)	0.8297	0.8280
Densidade a 54°C (g/cm ³)	0.8197	0.8160
Índice de viscosidade	185.1801	130.0000
Massa Molecular (g)	271.2097	300.0000
Fração Molar	1.0000	1.0000

Tabela IV.2. Resultados para Parâmetros – Synthetic 1

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor predito</i>
C1	1.0000
C2	2.1427
Ratio 1	1.0070
Epsilon1	1.0000
Ratio 2	8.0478
Epsilon2	1.0005
Função Objetivo	240.3844

1.2. SYNTHETIC 2 – NEXBASE 3050

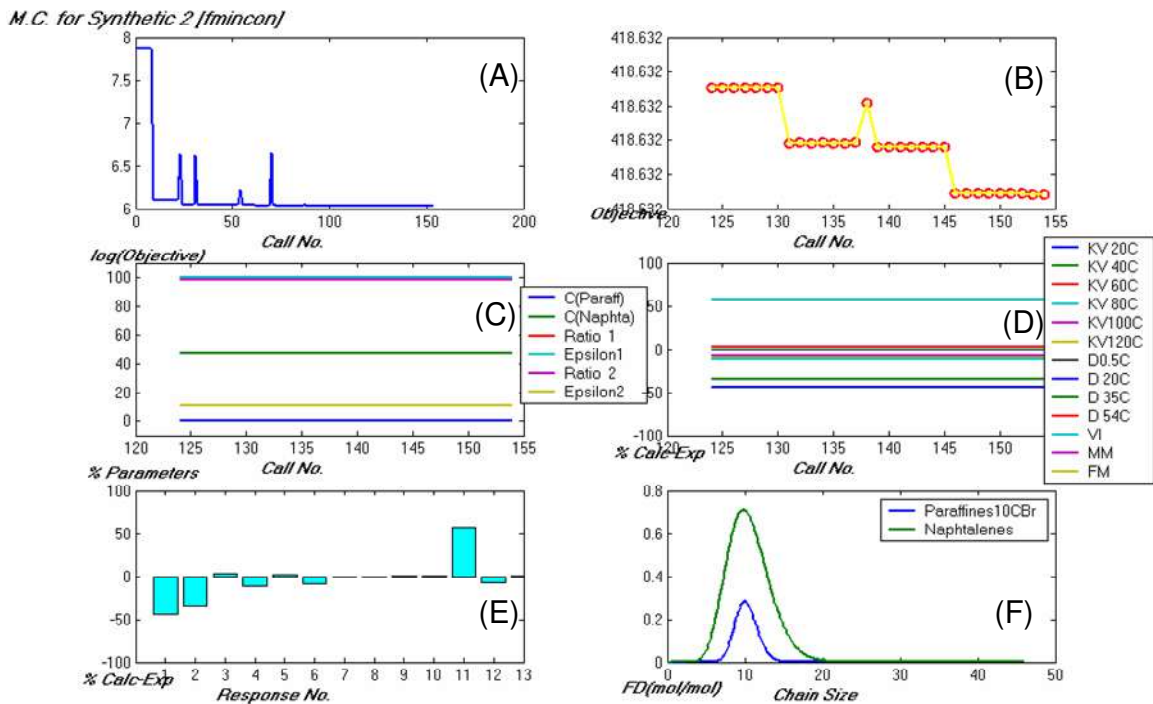


Figura IV.2. Gráficos de acompanhamento da estimação de parâmetros do MC para o óleo básico “Synthetic 2”: (A) Decaimento da função objetivo ao longo das iterações; (B) Decaimento da função objetivo nas últimas 35 iterações; (C) Parâmetros percentuais (em relação ao limite superior de busca) ao longo das iterações; (D) Parâmetros percentuais (em relação ao limite superior de busca) nas últimas 35 iterações; (E) Desvio absoluto das propriedades; (F) Função densidade das famílias do MC relacionada ao tamanho da cadeia

Tabela IV.3. Resultados para Propriedades – Synthetic 2

<i>Propriedade</i>	<i>Valor predito</i>	<i>Valor experimental</i>
Viscosidade cinemática a 20°C (cSt)	28.7538	50.8630
Viscosidade cinemática a 40°C (cSt)	16.7993	25.4700
Viscosidade cinemática a 60°C (cSt)	10.6349	10.2980
Viscosidade cinemática a 80°C (cSt)	7.1811	8.0788
Viscosidade cinemática a 100°C (cSt)	5.1110	4.9900
Viscosidade cinemática a 120°C (cSt)	3.7992	4.1633
Densidade a 0.5°C (g/cm ³)	0.8419	0.8440
Densidade a 20°C(g/cm ³)	0.8316	0.8324
Densidade a 35°C (g/cm ³)	0.8235	0.8220
Densidade a 54°C (g/cm ³)	0.8133	0.8100
Índice de viscosidade	194.7845	124.0000
Massa Molecular (g)	277.5384	300.0000
Fração Molar	1.0000	1.0000

Tabela IV.4. Resultados para Parâmetros – Synthetic 2

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor predito</i>
C1	1.0000
C2	4.7271
Ratio 1	10.0000
Epsilon1	5.0000
Ratio 2	9.8224
Epsilon2	1.4129
Função Objetivo	418.6320

1.3. SYNTHETIC 3 – NEXBASE 3060

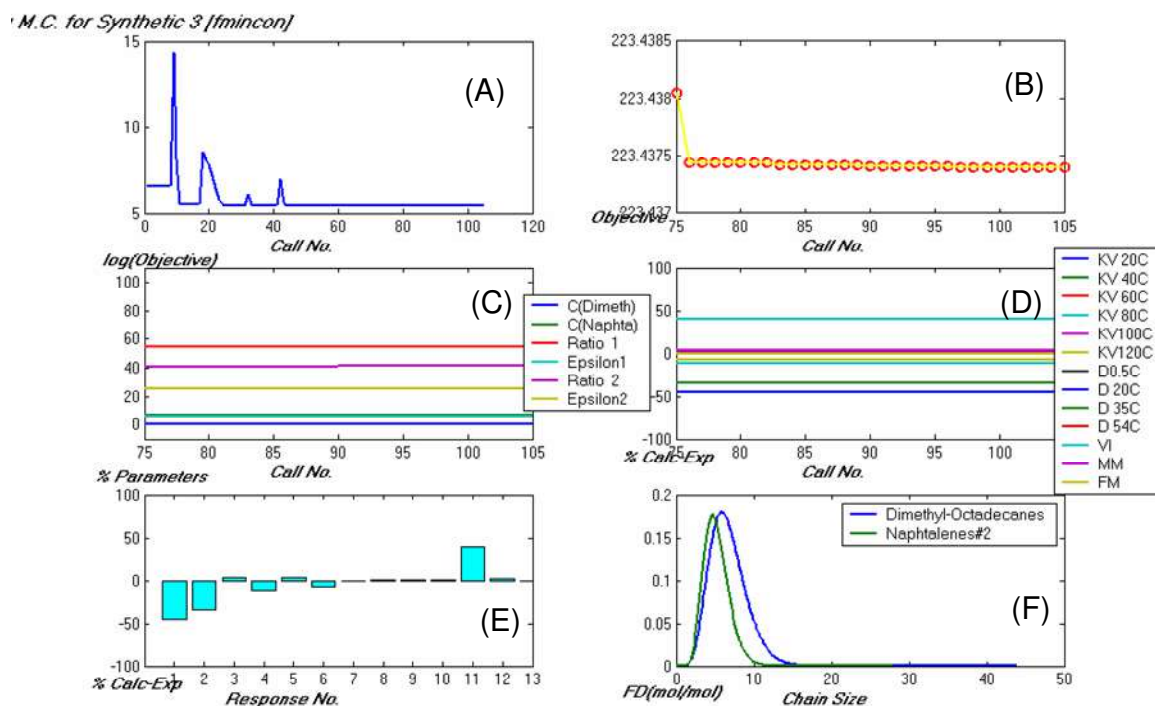


Figura IV.3. Gráficos de acompanhamento da estimação de parâmetros do MC para o óleo básico “*Synthetic 3*”: (A) Decaimento da função objetivo ao longo das iterações; (B) Decaimento da função objetivo nas últimas 35 iterações; (C) Parâmetros percentuais (em relação ao limite superior de busca) ao longo das iterações; (D) Parâmetros percentuais (em relação ao limite superior de busca) nas últimas 35 iterações; (E) Desvio absoluto das propriedades; (F) Função densidade das famílias do MC relacionada ao tamanho da cadeia

Tabela IV.5. Resultados para Propriedades – Synthetic 3

<i>Propriedade</i>	<i>Valor predito</i>	<i>Valor experimental</i>
Viscosidade cinemática a 20°C (cSt)	35.7313	64.6160
Viscosidade cinemática a 40°C (cSt)	20.6378	31.7200
Viscosidade cinemática a 60°C (cSt)	12.9394	12.4950
Viscosidade cinemática a 80°C (cSt)	8.6658	9.7346
Viscosidade cinemática a 100°C (cSt)	6.1242	5.9300
Viscosidade cinemática a 120°C (cSt)	4.5245	4.9219
Densidade a 0.5°C (g/cm ³)	0.8461	0.8470
Densidade a 20°C(g/cm ³)	0.8337	0.8337
Densidade a 35°C (g/cm ³)	0.8241	0.8240
Densidade a 54°C (g/cm ³)	0.8119	0.8110
Índice de viscosidade	187.7311	134.0000
Massa Molecular (g)	305.5735	300.0000
Fração Molar	1.0000	1.0000

Tabela IV.6. Resultados para Parâmetros – Synthetic 3

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor predito</i>
C1	1.0000
C2	0.6796
Ratio 1	5.8827
Epsilon1	1.2231
Ratio 2	4.7061
Epsilon2	2.0166
Função Objetivo	223.4374

1.4. PARAFFINIC 1 – PARAFÍNICO NEUTRO LEVE 150

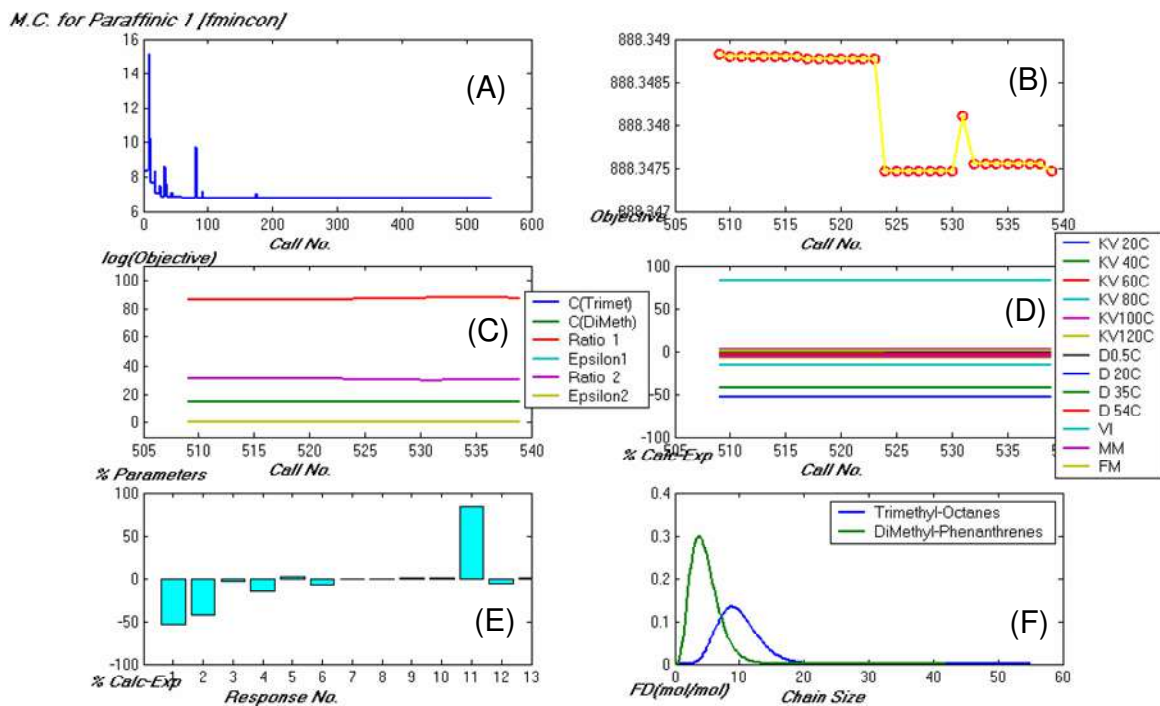


Figura IV.4. Gráficos de acompanhamento da estimação de parâmetros do MC para o óleo básico “Paraffinic 1”: (A) Decaimento da função objetivo ao longo das iterações; (B) Decaimento da função objetivo nas últimas 35 iterações; (C) Parâmetros percentuais (em relação ao limite superior de busca) ao longo das iterações; (D) Parâmetros percentuais (em relação ao limite superior de busca) nas últimas 35 iterações; (E) Desvio absoluto das propriedades; (F) Função densidade das famílias do MC relacionada ao tamanho da cadeia

Tabela IV.7. Resultados para Propriedades – Paraffinic 1

<i>Propriedade</i>	<i>Valor predito</i>	<i>Valor experimental</i>
Viscosidade cinemática a 20°C (cSt)	32.3190	69.8030
Viscosidade cinemática a 40°C (cSt)	18.7618	32.7800
Viscosidade cinemática a 60°C (cSt)	11.8135	12.1840
Viscosidade cinemática a 80°C (cSt)	7.9404	9.3458
Viscosidade cinemática a 100°C (cSt)	5.6291	5.5200
Viscosidade cinemática a 120°C (cSt)	4.1700	4.5287
Densidade a 0.5°C (g/cm ³)	0.8787	0.8800
Densidade a 20°C(g/cm ³)	0.8671	0.8672
Densidade a 35°C (g/cm ³)	0.8581	0.8580
Densidade a 54°C (g/cm ³)	0.8466	0.8450
Índice de viscosidade	190.8848	104.0000
Massa Molecular (g)	281.1482	300.0000
Fração Molar	1.0000	1.0000

Tabela IV.8. Resultados para Parâmetros – Paraffinic 1

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor predito</i>
C1	1.0000
C2	1.4763
Ratio 1	8.8114
Epsilon1	1.0000
Ratio 2	3.7189
Epsilon2	1.0000
Função Objetivo	888.3475

1.5. PARAFFINIC 2 – SPINDLE 60

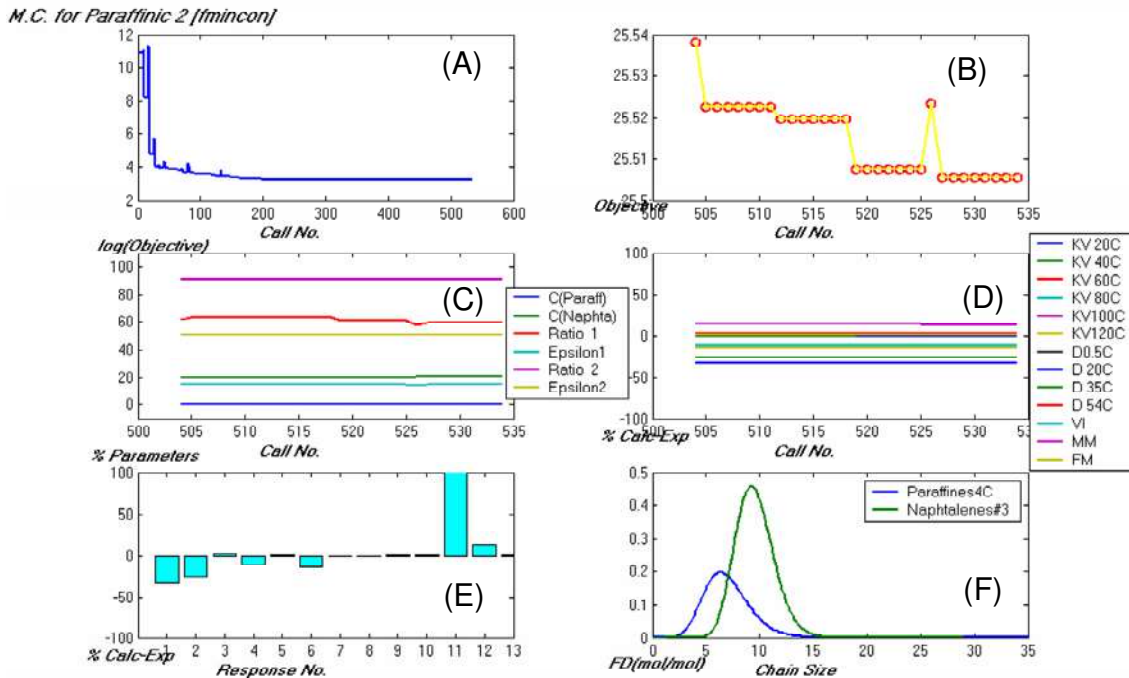


Figura IV.5. Gráficos de acompanhamento da estimação de parâmetros do MC para o óleo básico “Paraffinic 2”: (A) Decaimento da função objetivo ao longo das iterações; (B) Decaimento da função objetivo nas últimas 35 iterações; (C) Parâmetros percentuais (em relação ao limite superior de busca) ao longo das iterações; (D) Parâmetros percentuais (em relação ao limite superior de busca) nas últimas 35 iterações; (E) Desvio absoluto das propriedades; (F) Função densidade das famílias do MC relacionada ao tamanho da cadeia

Tabela IV.9. Resultados para Propriedades – Paraffinic 2

<i>Propriedade</i>	<i>Valor predito</i>	<i>Valor experimental</i>
Viscosidade cinemática a 20°C (cSt)	12.1717	18.0410
Viscosidade cinemática a 40°C (cSt)	7.5448	10.2600
Viscosidade cinemática a 60°C (cSt)	5.0215	4.9001
Viscosidade cinemática a 80°C (cSt)	3.5393	4.0198
Viscosidade cinemática a 100°C (cSt)	2.6143	2.6130
Viscosidade cinemática a 120°C (cSt)	2.0075	2.3402
Densidade a 0.5°C (g/cm ³)	0.9623	0.8630
Densidade a 20°C(g/cm ³)	0.8505	0.8505
Densidade a 35°C (g/cm ³)	0.8412	0.8410
Densidade a 54°C (g/cm ³)	0.8293	0.8280
Índice de viscosidade	242.0219	102.0000
Massa Molecular (g)	226.8572	200.0000
Fração Molar	1.0000	1.0000

Tabela IV.10. Resultados para Parâmetros – Paraffinic 2

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor predito</i>
C1	1.0000
C2	2.0117
Ratio 1	6.3486
Epsilon1	1.5730
Ratio 2	9.2123
Epsilon2	3.0271
Função Objetivo	25.5056

1.6. PARAFFINIC 3 – PARAFÍNICO NEUTRO MÉDIO

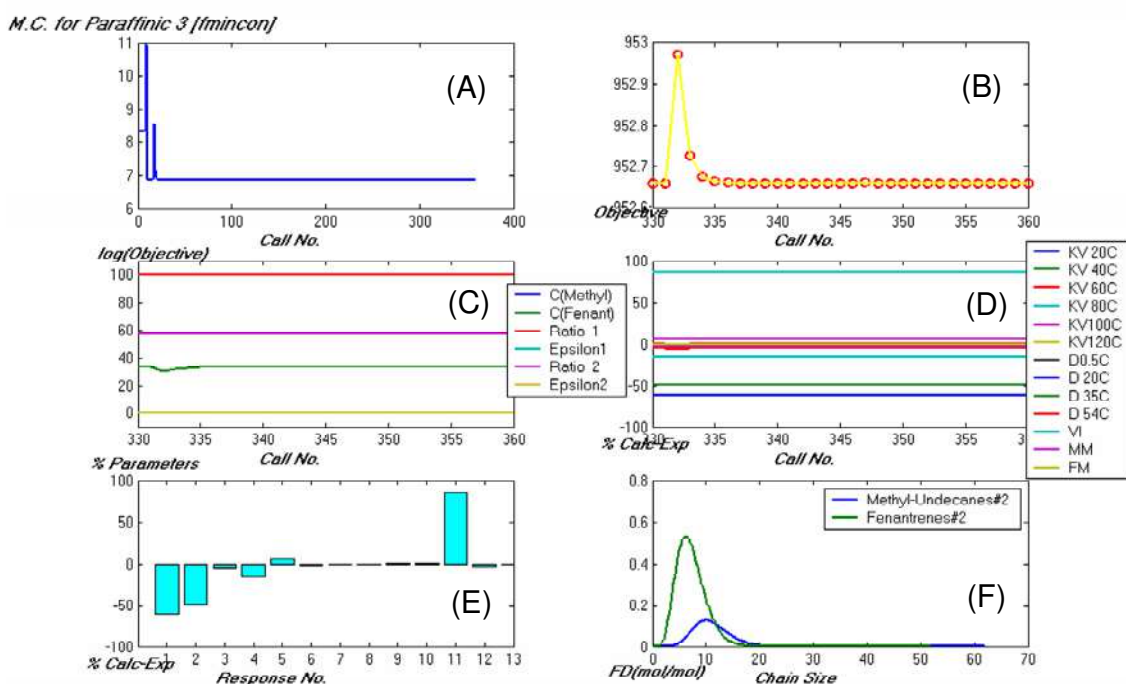


Figura IV.6. Gráficos de acompanhamento da estimação de parâmetros do MC para o óleo básico “Paraffinic 3”: (A) Decaimento da função objetivo ao longo das iterações; (B) Decaimento da função objetivo nas últimas 35 iterações; (C) Parâmetros percentuais (em relação ao limite superior de busca) ao longo das iterações; (D) Parâmetros percentuais (em relação ao limite superior de busca) nas últimas 35 iterações; (E) Desvio absoluto das propriedades; (F) Função densidade das famílias do MC relacionada ao tamanho da cadeia

Tabela IV.10. Resultados para Propriedades – Paraffinic 3

<i>Propriedade</i>	<i>Valor predito</i>	<i>Valor experimental</i>
Viscosidade cinemática a 20°C (cSt)	46.9316	121.1300
Viscosidade cinemática a 40°C (cSt)	26.7952	52.4100
Viscosidade cinemática a 60°C (cSt)	16.6382	17.4990
Viscosidade cinemática a 80°C (cSt)	11.0520	13.0420
Viscosidade cinemática a 100°C (cSt)	7.7559	7.2760
Viscosidade cinemática a 120°C (cSt)	5.6952	5.8427
Densidade a 0.5°C (g/cm ³)	0.8926	0.8950
Densidade a 20°C(g/cm ³)	0.8819	0.8822
Densidade a 35°C (g/cm ³)	0.8737	0.8730
Densidade a 54°C (g/cm ³)	0.8631	0.8610
Índice de viscosidade	179.9410	97.0000
Massa Molecular (g)	289.3834	300.0000
Fração Molar	1.0000	1.0000

Tabela IV.11. Resultados para Parâmetros – Paraffinic 3

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor predito</i>
C1	1.0000
C2	3.3486
Ratio 1	10.0000
Epsilon1	1.0000
Ratio 2	6.1734
Epsilon2	1.0002
Função Objetivo	952.6615

1.7. PARAFFINIC 4 – PARAFÍNICO NEUTRO PESADO

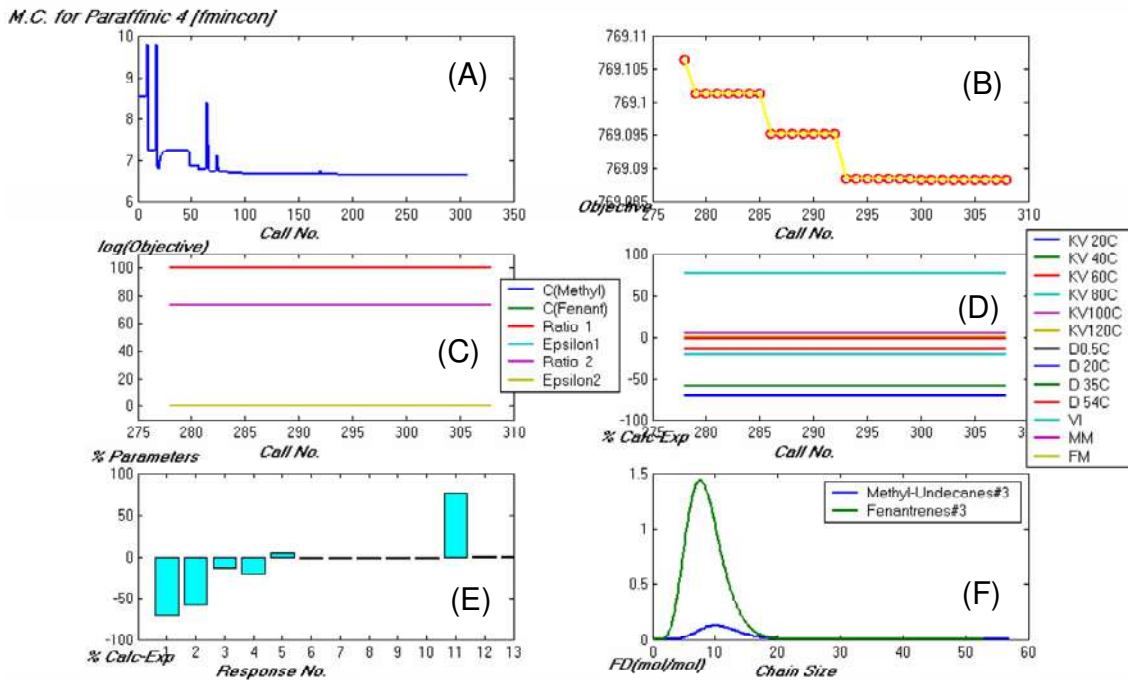


Figura IV.7. Gráficos de acompanhamento da estimação de parâmetros do MC para o óleo básico “Paraffinic 4”: (A) Decaimento da função objetivo ao longo das iterações; (B) Decaimento da função objetivo nas últimas 35 iterações; (C) Parâmetros percentuais (em relação ao limite superior de busca) ao longo das iterações; (D) Parâmetros percentuais (em relação ao limite superior de busca) nas últimas 35 iterações; (E) Desvio absoluto das propriedades; (F) Função densidade das famílias do MC relacionada ao tamanho da cadeia

Tabela IV.12. Resultados para Propriedades – Paraffinic 4

<i>Propriedade</i>	<i>Valor predito</i>	<i>Valor experimental</i>
Viscosidade cinemática a 20°C (cSt)	72.0968	248.7000
Viscosidade cinemática a 40°C (cSt)	40.7174	98.2800
Viscosidade cinemática a 60°C (cSt)	25.0568	29.1430
Viscosidade cinemática a 80°C (cSt)	16.5193	21.0410
Viscosidade cinemática a 100°C (cSt)	11.5190	11.0200
Viscosidade cinemática a 120°C (cSt)	8.4124	8.6416
Densidade a 0.5°C (g/cm ³)	0.8782	0.8990
Densidade a 20°C(g/cm ³)	0.8687	0.8866
Densidade a 35°C (g/cm ³)	0.8614	0.8770
Densidade a 54°C (g/cm ³)	0.8521	0.8650
Índice de viscosidade	169.4219	96.0000
Massa Molecular (g)	300.4675	300.0000
Fração Molar	1.0000	1.0000

Tabela IV.13. Resultados para Parâmetros – Paraffinic 4

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor predito</i>
C1	1.0000
C2	10.0000
Ratio 1	10.0000
Epsilon1	1.0000
Ratio 2	7.5456
Epsilon2	1.0040
Função Objetivo	769.0884

1.8. BRIGHT STOCK

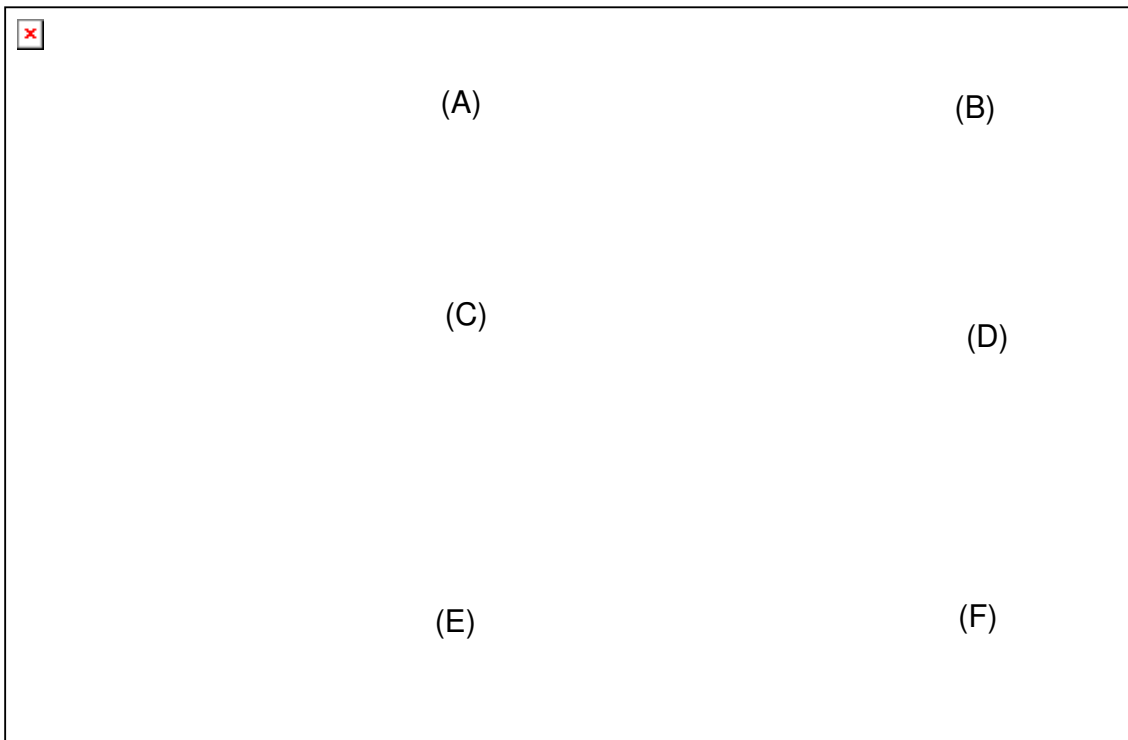


Figura IV.8. Gráficos de acompanhamento da estimação de parâmetros do MC para o óleo básico “Bright Stock”: (A) Decaimento da função objetivo ao longo das iterações; (B) Decaimento da função objetivo nas últimas 35 iterações; (C) Parâmetros percentuais (em relação ao limite superior de busca) ao longo das iterações; (D) Parâmetros percentuais (em relação ao limite superior de busca) nas últimas 35 iterações; (E) Desvio absoluto das propriedades; (F) Função densidade das famílias do MC relacionada ao tamanho da cadeia

Tabela IV.14. Resultados para Propriedades – Bright Stock

<i>Propriedade</i>	<i>Valor predito</i>	<i>Valor experimental</i>
Viscosidade cinemática a 20°C (cSt)	202.1665	1510.3000
Viscosidade cinemática a 40°C (cSt)	113.1169	473.1000
Viscosidade cinemática a 60°C (cSt)	69.0908	103.4900
Viscosidade cinemática a 80°C (cSt)	45.2727	68.8700
Viscosidade cinemática a 100°C (cSt)	31.4104	30.6800
Viscosidade cinemática a 120°C (cSt)	22.8428	22.6380
Densidade a 0.5°C (g/cm ³)	0.9134	0.9150
Densidade a 20°C(g/cm ³)	0.9011	0.9025
Densidade a 35°C (g/cm ³)	0.8916	0.8930
Densidade a 54°C (g/cm ³)	0.8795	0.8810
Índice de viscosidade	148.8390	95.0000
Massa Molecular (g)	333.4085	400.0000
Fração Molar	1.0000	1.0000

Tabela IV.15. Resultados para Parâmetros – Bright Stock

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor predito</i>
C1	1.0000
C2	1.3440
Ratio 1	6.3494
Epsilon1	1.2501
X Dirac 2	1.0000
Função Objetivo	81.4147

1.9. NAPHTENIC 1 – NH 140

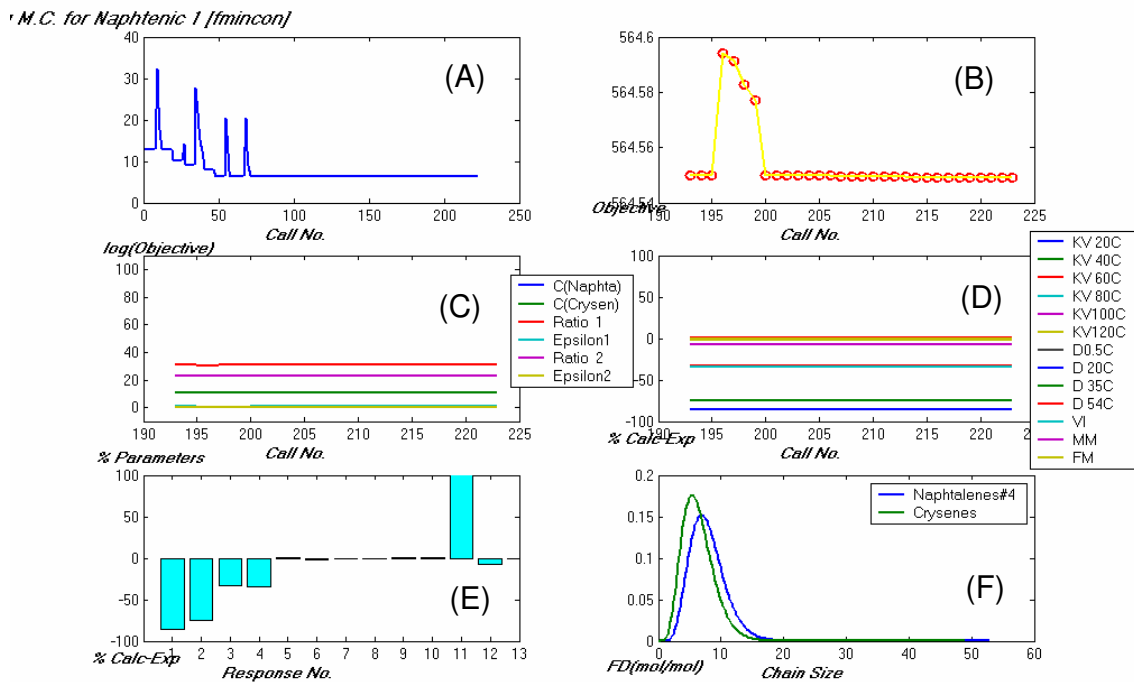


Figura IV.9. Gráficos de acompanhamento da estimação de parâmetros do MC para o óleo básico “*Naphtenic 1*”: (A) Decaimento da função objetivo ao longo das iterações; (B) Decaimento da função objetivo nas últimas 35 iterações; (C) Parâmetros percentuais (em relação ao limite superior de busca) ao longo das iterações; (D) Parâmetros percentuais (em relação ao limite superior de busca) nas últimas 35 iterações; (E) Desvio absoluto das propriedades; (F) Função densidade das famílias do MC relacionada ao tamanho da cadeia

Tabela IV.16 Resultados para Propriedades – Naphtenic 1

Propriedade	Valor predito	Valor experimental
Viscosidade cinemática a 20°C (cSt)	61.8237	444.1100
Viscosidade cinemática a 40°C (cSt)	35.0154	143.3000
Viscosidade cinemática a 60°C (cSt)	21.5983	32.5870
Viscosidade cinemática a 80°C (cSt)	14.2667	21.9120
Viscosidade cinemática a 100°C (cSt)	9.9644	9.9640
Viscosidade cinemática a 120°C (cSt)	7.2871	7.4103
Densidade a 0.5°C (g/cm ³)	0.9274	0.9310
Densidade a 20°C(g/cm ³)	0.9177	0.9182
Densidade a 35°C (g/cm ³)	0.9102	0.9090
Densidade a 54°C (g/cm ³)	0.9005	0.8970
Índice de viscosidade	172.9933	5.0000
Massa Molecular (g)	278.9715	300.0000
Fração Molar	1.0000	1.0000

Tabela IV.17. Resultados para Parâmetros – Naphtenic 1

Parâmetro	Valor predito
C1	1.0000
C2	1.0423
Ratio 1	6.8729
Epsilon1	1.0245
Ratio 2	5.3963
Epsilon2	1.0000
Função Objetivo	564.5489

1.10. RE-REFINED 1 – NEUTRO MÉDIO RE-REFINADO

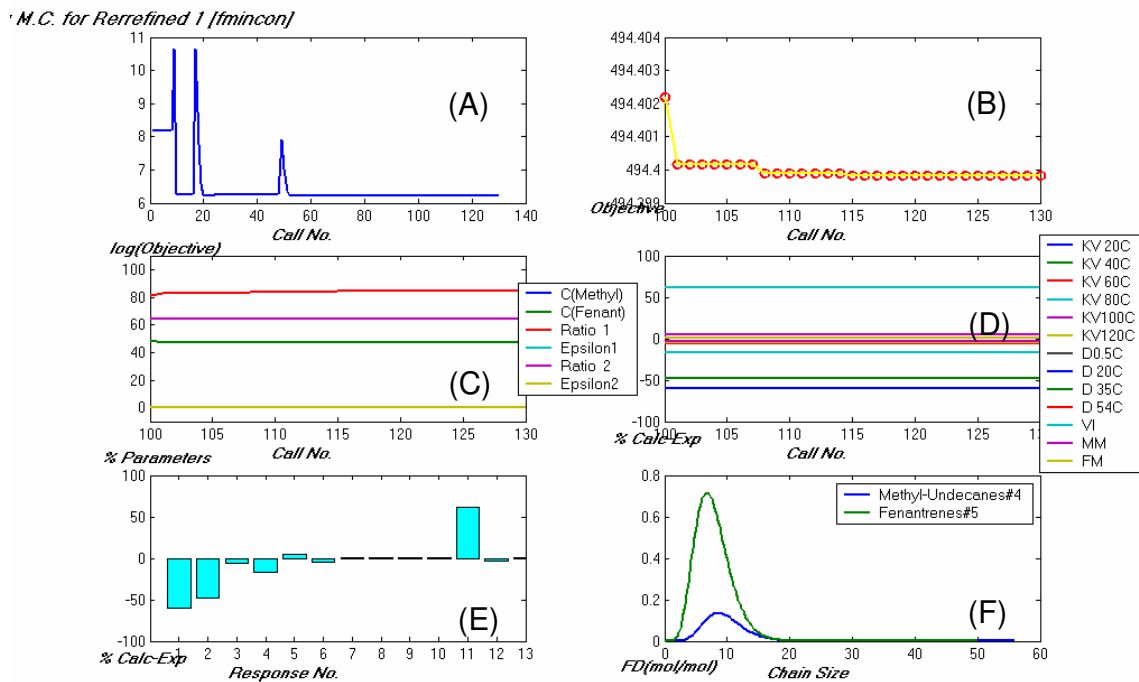


Figura IV.10. Gráficos de acompanhamento da estimação de parâmetros do MC para o óleo básico “*Re-refined 1*”: (A) Decaimento da função objetivo ao longo das iterações; (B) Decaimento da função objetivo nas últimas 35 iterações; (C) Parâmetros percentuais (em relação ao limite superior de busca) ao longo das iterações; (D) Parâmetros percentuais (em relação ao limite superior de busca) nas últimas 35 iterações; (E) Desvio absoluto das propriedades; (F) Função densidade das famílias do MC relacionada ao tamanho da cadeia

Tabela IV.18 Resultados para Propriedades – Re-refined 1

<i>Propriedade</i>	<i>Valor predito</i>	<i>Valor experimental</i>
Viscosidade cinemática a 20°C (cSt)	51.9057	131.0700
Viscosidade cinemática a 40°C (cSt)	29.5353	57.2700
Viscosidade cinemática a 60°C (cSt)	18.2882	19.3690
Viscosidade cinemática a 80°C (cSt)	12.1193	14.4860
Viscosidade cinemática a 100°C (cSt)	8.4877	8.1370
Viscosidade cinemática a 120°C (cSt)	6.2217	6.5509
Densidade a 0.5°C (g/cm ³)	0.8889	0.8860
Densidade a 20°C(g/cm ³)	0.8787	0.8736
Densidade a 35°C (g/cm ³)	0.8708	0.8640
Densidade a 54°C (g/cm ³)	0.8607	0.8520
Índice de viscosidade	177.3082	110.0000
Massa Molecular (g)	289.9632	300.0000
Fração Molar	1.0000	1.0000

Tabela IV.19. Resultados para Parâmetros – Re-refined 1

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor predito</i>
C1	1.0000
C2	4.7142
Ratio 1	8.5738
Epsilon1	1.0001
Ratio 2	6.7433
Epsilon2	1.0000
Função Objetivo :	494.3998

1.11. RE-REFINED 2 - NEUTRO PESADO RE-REFINADO

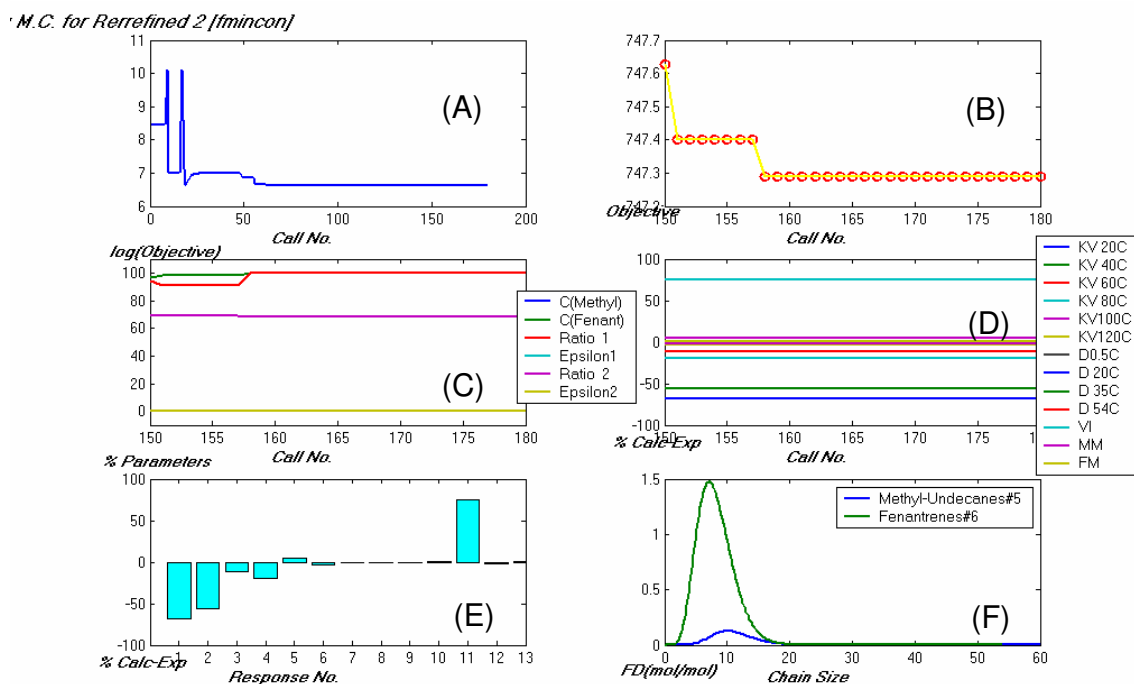


Figura IV.11. Gráficos de acompanhamento da estimação de parâmetros do MC para o óleo básico “*Re-refined 2*”: (A) Decaimento da função objetivo ao longo das iterações; (B) Decaimento da função objetivo nas últimas 35 iterações; (C) Parâmetros percentuais (em relação ao limite superior de busca) ao longo das iterações; (D) Parâmetros percentuais (em relação ao limite superior de busca) nas últimas 35 iterações; (E) Desvio absoluto das propriedades; (F) Função densidade das famílias do MC relacionada ao tamanho da cadeia

Tabela IV.20. Resultados para Propriedades – Re-refined 2

<i>Propriedade</i>	<i>Valor predito</i>	<i>Valor experimental</i>
Viscosidade cinemática a 20°C (cSt)	64.4420	203.3700
Viscosidade cinemática a 40°C (cSt)	36.4662	82.5800
Viscosidade cinemática a 60°C (cSt)	22.4769	25.3730
Viscosidade cinemática a 80°C (cSt)	14.8382	18.4940
Viscosidade cinemática a 100°C (cSt)	10.3583	9.8710
Viscosidade cinemática a 120°C (cSt)	7.5718	7.7958
Densidade a 0.5°C (g/cm ³)	0.8889	0.8940
Densidade a 20°C(g/cm ³)	0.8792	0.8813
Densidade a 35°C (g/cm ³)	0.8717	0.8720
Densidade a 54°C (g/cm ³)	0.8622	0.8600
Índice de viscosidade	172.0112	98.0000
Massa Molecular (g)	295.3062	300.0000
Fração Molar	1.0000	1.0000

Tabela IV.21. Resultados para Parâmetros – Re-refined 2

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor predito</i>
C1	1.0000
C2	10.0000
Ratio 1	10.0000
Epsilon1	1.0193
Ratio 2	7.1406
Epsilon2	1.0019
Função Objetivo	747.2905

V. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O desenvolvimento de uma metodologia precisa e de base molecular como a Modelagem Composicional de Frações de Petróleo é importante para a caracterização de diferentes cargas de processos químicos e físicos existentes no refino de petróleo. Esse procedimento, de cunho totalmente analítico e de fundamento molecular, permite a modelagem precisa de propriedades termodinâmicas de correntes de frações de petróleo, o que de resto é essencial para a resolução de qualquer problema de simulação e otimização de processos de refino.

Neste trabalho, utilizamos Modelagem Composicional para descrição molecular de Óleos Básicos Lubrificantes (OBL). A abordagem constitui-se em uma etapa importante e prévia ao emprego de ferramentas computacionais rigorosas como a simulação e a otimização da lucratividade da operação de *blending* de lubrificantes.

Claramente muitos problemas de *blending* na indústria do refino são abordados de forma linear e excessivamente simplificada. Todavia, em um cenário econômico de alta competição e sujeito a mudanças rápidas no quadro de preços e especificações, bem como de crescentes restrições composicionais (ambientais) impostas ao produto final, este quadro deverá mudar, dando lugar à utilização de ferramentas precisas de predição de propriedades termodinâmicas e de mistura para frações de petróleo, como as desenvolvidas e implementadas aqui.

Neste contexto, o presente trabalho implementou abordagem de Modelagem Composicional das cargas de óleos básicos lubrificantes utilizadas por fabricantes de óleos lubrificantes no mercado nacional.

Apresentou-se uma metodologia para modelagem composicional de OBLs baseada na proposição de um conjunto de famílias (*Lumps*) discretas e contínuas de compostos hidrocarbonetos, que são escolhidas a partir de espécies típicas da carga OBL em questão. Parâmetros dos modelos composicionais – incluindo concentrações totais das famílias e parâmetros de funções densidade molar (tipos Dirac ou Gama) – foram estimados via estimação não linear sobre dados de

caracterização disponíveis na Literatura pública ou cedidos por fabricantes de lubrificantes. Esses valores foram obtidos experimentalmente, correspondendo a valores de densidade, viscosidade (ambos a várias temperaturas) e índice de viscosidade.

A Modelagem Composicional utilizada tem como características:

- Associa a cada Óleo Básico Lubrificante (OBL), dois *Lumps* moleculares respectivamente derivados de dois *ancestrais* característicos do óleo básico em questão, sendo a escolha desses *ancestrais* criteriosa e importante para fixar a origem e especificidades do OBL. A utilização de apenas dois *lumps* moleculares por OBL é uma consequência da escassez de dados públicos de caracterização de lubrificantes.
- Cada *Lump* molecular do OBL tem sua população de espécies *descendentes* regida por uma Função Densidade de Concentração (FDC) que poderá ser contínua do tipo Gama (com três parâmetros $C_i, \eta_i / \varepsilon_i, \varepsilon_i$) ou discreta do tipo Dirac (com dois parâmetros $C_i, \eta_i / \varepsilon_i$). Em ambos os casos, C_i retrata o número de mols do *Lump* (família) com referência a uma base específica (neste trabalho a base é 1 Mol do *Lump* 1), enquanto η_i / ε_i define o valor da abscissa x maximante da FDC. No caso Gama, ε_i é parâmetro que controla a dispersão da FDC.
- A geração de espécies *descendentes* em uma família segue as regras propostas por Quann-Jaffe para crescimento homólogo em frações de petróleo.
- A modelagem molecular de espécies *descendentes* é conduzida pelo Método de Contribuição de Grupos de Joback (Reid et al., 1987), o qual é utilizado para previsão de constantes físicas das espécies e propriedades específicas. Para as propriedades de coletivo molecular (densidades, viscosidades cinemáticas, índices de viscosidade) das misturas correspondentes aos *Lumps* e aos próprios OBLs, são utilizados modelos obtidos na Literatura (Rackett para densidade de líquidos e Orbey-Sandler para viscosidade cinemática de frações de petróleo).

- Os parâmetros da Modelagem Composicional de cada OBL tratado correspondem aos três parâmetros de cada FDC Gama envolvida e aos dois parâmetros de cada FDC Dirac envolvida. Deve-se ter em mente que o parâmetro C_i da família $i=1$ de cada OBL é pré-fixado em 1, não sendo passível de ajuste. Desta forma, como cada OBL é constituído por duas famílias, o número de parâmetros do Modelo Composicional oscila entre 5 (no caso de duas FDCs Gama) e 4 (no caso de uma FDC Gama e uma FDC Dirac). Todos os OBLs utilizaram Modelo Composicional gerado por duas FDCs Gama, excetuando-se o caso *Bright Stock* cujo Modelo Composicional foi gerado por uma FDC Gama e uma FDC Dirac (ver Capítulo IV referente a resultados dos ajustes de Modelos Composicionais).
- Os parâmetros de cada Modelo Composicional de OBL foram estimados via otimização não linear de modo a criar aderência entre as predições de propriedades do OBL com os correspondentes valores experimentais de caracterização. Os ajustes foram, em geral, satisfatórios.

Aplicou-se esta metodologia para a modelagem de onze óleos básicos lubrificantes: parafínicos, naftênicos, re-refinados e sintéticos. Os modelos composicionais obtidos mostraram-se capazes de reproduzir propriedades das cargas com boa precisão, exibindo perfis satisfatórios de avaliadores estatísticos dos ajustes.

2. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De posse dos modelos composicionais das cargas OBLs obtidos neste trabalho, podem ser propostos os seguintes trabalhos de continuação:

- Formulação do problema de otimização de *blending* de óleos básicos lubrificantes, tendo como ingredientes os OBLs com Modelos Composicionais enquadrados neste trabalho. Nesta formulação de otimização devem ser definidas: (i) um modelo econômico de lucratividade baseado em preços de ingredientes e de produtos; (ii) restrições associadas a limites inferiores e superiores de quantidades disponíveis de ingredientes, de demanda dos produtos, e de capacidade instalada de fabricação de produtos; (iii) restrições associadas a limites inferiores e superiores relacionados a especificações vigentes (viscosidades a várias temperaturas, densidades e índice de viscosidade) impostas a óleos lubrificantes para diversas aplicações – industrial, automotivo (óleo de cárter, óleo de câmbio), de aviação, entre outros.
- Resolução do problema de otimização de *blending* com estratégia de otimização não linear (NLP – Programação Não Linear) apropriada.
- Comparação dos resultados de *blending* ótimo não linear, sob Modelagem Composicional de ingredientes e produtos, com resultados análogos obtidos em contexto simplificado linear, de forma a evidenciar as prováveis limitações e riscos (econômicos) inerentes ao *blending* linear.
- Modelagem do comportamento das cargas OBL submetidas a processos e operações unitárias reativas de hidrorrefino, como Hidrotratamento, Hidrocraqueamento etc.
- Modelagem do comportamento das cargas OBL, com Modelo Composicional previamente desenvolvido, quando submetidas a processos de degradação e desgaste como oxidação a várias temperaturas e condições de serviço, de forma a prever a durabilidade de um certo produto lubrificante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Portaria no. 129, de 30 de setembro de 1999.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Portaria no. 130, de 30 de setembro de 1999.

API Publication 1509, 15th ed., April 2002

Apostila Técnica “Lubrificação Automotiva” - Cia. Brasileira de Petróleo Ipiranga. Rio de Janeiro. Junho/2005

BARBOSA, L. C. Modelagem Composicional e Ajuste Cinético do Hidrotratamento de Óleos Básicos Lubrificantes, Projeto de Final de Curso, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002

BARBOSA, L. C.; VARGAS, F. M.; MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. Q.; SILVA, R. M. C. Modelagem de hidrotratamento de óleos bases de lubrificantes. In: XIV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, Natal-RN, 2002.

BLAU, P. J., *Friction, Lubrication and Wear Technology*, volume 18, ASM Handbook, volume Chairman, 1992.

BOFFA, A. B., and HIRANO, S., Oil Impacts on Sequence VIB Fuel Economy, SAE Paper 2001-01-1903, October 2003

CARRETEIRO, R. P. & MOURA, C. R. S. Lubrificantes e Lubrificação. São Paulo: Makron Books do Brasil, 1998

CARRETEIRO, R. P. & BELMIRO, P. N. A. Lubrificantes e Lubrificação Industrial. Rio de Janeiro: Interciência: Ipiranga, 2006

CARDOSO, R. M.; MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. Q.; SILVA, M. A. Modelagem cinética para hidrogenação de espécies de gasolina de pirólise. In: XIV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, Natal-RN, 2002.

CHRISTENSEN, G. *et al.* Future directions in modeling the FCC process: an emphasis on product quality. **Chem. Eng. Science**, v. 54, p. 2753-2764, 1999.

COSTA, F. D.; MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. Q.; SILVA, M. A. Modelagem composicional de frações leves de petróleo via curva de destilação simulada. In: XIV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, Natal-RN, 2002.

COSTA, F.D. Formulação Ótima de Gasolinas via Modelagem Composicional. Rio de Janeiro: Tese M.Sc. – Universidade Federal do Rio de Janeiro – Escola de Química, 2004.

COX, X.B., BURBACH, E.R. & LAHN, G.C., The Outlook for GTL and Other High Quality Lube Basestocks, National Petroleum Refiners Association, Paper AM-01-64, Spring Meeting, March 2001

EINSENBERG, B., FIATO, R.A., MAULSIN, C.H., SAY, G.R. & SOLED, S.L. Exxon's Gas-to-Liquids Technology for Natural Gas Development, AIC Conference on Gas-to-Liquids Conversion, Singapore, March 1998

EINSENBERG, B., LAHN, G.C., FIATO, R.A. & SAY, G.R., Exxon's AGC-21 Advanced Gas Conversion Technology, Presented at Alternate Energy '93, Council on Alternat Fuels, April 1993

FREERKS, R. and HERDERSON, H. E. Fischer-Tropsch Base Stocks – Performance Beyond Current Synthetics, ICIS-LOR World Base Oil Conference, London UK, February 2002

GAS TO LIQUIDS NEWS, January 2004, Published by Hart Downstream Energy Services, A division of Chemical Week Publishing, LLC, Potomac, MD.

GLENN, T.F., A US Market Analysis of GTL Lubricants, National Petroleum Refiners Association, Paper LW-01-137, Fall Meeting, November 2001

HABIB Jr., E. T. The effect of catalyst, feedstock and operating conditions on the composition and octane number of FCC gasoline. In: SYMPOSIUM ON THE HYDROCARBON CHEMISTRY OF FCC NAPHTHA FORMATION - PRESENTED BEFORE THE DIVISION OF PETROLEUM CHEMISTRY, INC. – AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. (**Proceedings**) Miami, FL : ACS, 1989, v. 34, p. 674-680.

HENDERSON, H. E. Chemically Modified Mineral Oils. Synthetics, mineral oils, and bio based lubricants. CRC Press, USA, pp. 287-329, 2006

HENDERSON, H. E. and MOON, W. S., API Group III Base Stocks: A Global Perspective, Presented at the 3rd ICIS-LOR ILMA Conference, New York, December 2003

HERDERSON, H.E., Fischer-Tropsch Gas to Liquids Fluids, Performance Beyond Current Synthetics, Presented at the ICIS-LOR World Base Oil Conference, London, U.K., February 2002

HENDERSON, H. E., MACK, P. D., STECKLE, W. M. and SWINNEY, B. High Quality Base Oils for Tomorrow's Engine Oil Performance Categories, SAE Paper 98252, October 1998

KAUFMAN, T.G., FIATO, R.A., LAHN, G.C. & BAUMAN, R.F., Gas-to-Liquids Technology Provides New Hope for Remote Fields, Lubricant World, pp. 30-33, October 2000

KELLY K. J. and KENNEDY, S., SPAGNOLI, J. E., Performance of an Advanced Synthetic Diesel Engine Oil, SAE Paper 2000-01-1993, October 2000

LASTRES, L.F.M., “Lubrificantes e Lubrificação em Motores de Combustão Interna”, seminário de lubrificação da Petrobrás, 2004.

LASTRES, L.F.M. Óleos Lubrificantes Automotivos. Artigo técnico. Maio/1997 www.cdtm.com.br/ página consultada dia 08/01/2007

LEPRINCE, P. **Conversion Processes**, Ed. Technip, Paris: Institut Français du Pétrole Publications, 2001.

LINDEN, J. Changes in Automatic Transmission Fluids, ICIS-LOR/ILMA, New York, December 2003

MATOS, T. F. Propriedades Reológicas de Fluidos Lubrificantes sob Condições Elastohidrodinâmicas. Tese de Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de Janeiro, 2004. 172p.

McGEEHAN, J. and EIDEN, K. L., Low Temperature Oil Pumpability in Emission Controlled Diesel Engines, SAE Paper 2000-01-1989, October 2000

MEDEIROS, J. L.; ARAUJO, O. Q.; CARVALHO, H. P.; SILVA, R. M. C. Compositional model for diesel hydrotreating optimization. In: ENPROMER 2001, Santa Fe. **Proceedings of ENPROMER**, Santa Fe: Facultad de Ingeniería Química (U.N. del Litoral), 2001d., v. I, p. 73-78.

MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. Q. F.; CARVALHO, H. P. M.; SILVA, R. M. C. F. Primeira avaliação do desempenho do simulador H2CIN, RT–THPE 05/01, 2001b.

MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. Q. F.; CARVALHO, H. P. M.; SILVA, R. M. C. F. Reconciliação das novas cargas da base de dados HDT2–RT–THPE 03/01, 2001c.

MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. Q. F.; CARVALHO, H. P. M.; SILVA, R. M. C. F. Nova estrutura do H2CIN–RT–THPE 02/01, 2001d.

MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. Q.; SILVA, R. M.; BARBOSA, L. C.; VARGAS, F. M. A Influência de metas composicionais e preços de mercado sobre o projeto ótimo de processos de hidrotreatamento de óleos base de lubrificantes. **Apresentação Oral**. In: 1º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, Natal-RN, 2001e.

MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. Q. F. Estimação de parâmetros cinéticos e simulação do processo de hidrorrefino de óleo diesel, 1999a.

MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. Q. F. Estimação de parâmetros cinéticos e simulação do processo de hidrorrefino de óleo diesel - complemento, 1999b.

MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. Q. F.; QUEIROZ, E. M. Cinética da rede de reações no hidrorrefino de óleo diesel, 1998.

MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. Q. F.; QUEIROZ, E. M. Caracterização de óleos lubrificantes, 1997a.

MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. Q. F.; QUEIROZ, E. M. Cinética de oxidação de óleos lubrificantes, 1997b.

MEDEIROS, J. L. Rotina MATLAB para integração numérica de funções vetoriais pelo método de Romberg. Escola de Química, 1996.

MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. Q. F.; QUEIROZ, E. M. Caracterização de cargas no processo de hidrorrefino de óleo diesel, 1995.

MONTGOMERY, C. W., GILBERT, W. I. and KLINE, R. E. U.S. Patent 2,559,984, to Gulf Oil Co., 1951

NAGASHIMA, T., SAKA, T. TANAKA, H. SATOH, YAGUCHI, A. and TAMOTO, Y. Research on Low-Friction Properties of High Viscosity Index Petroleum Base Stocks and Development of Upgraded Engine Oil, SAE Paper 951036, February 27- March 2, 1995

NATIONAL PETROCHEMICAL & REFINERS ASSOCIATION, Lubricating Oil and Wax Capacities of Refiners and Re-Refiners in the Western Hemisphere, 2004 Annual Report, Washington, D.C., January 2005

ORBNEY, H.; SANDLER, S. I. The prediction of the viscosity of liquid hydrocarbons and their mixtures as function of temperature and pressure. **Canadian Journal of Chem. Eng.**, v. 71, p. 437-446, 1993.

PURDY, G. A. Petroleum Prehistoric to Petrochemicals. Copp Clark Publishing, Canada, pp. 223-248, 1957

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The properties of gases and liquids**. New York: MacGraw-Hill, 1987.

RIPPLE, D. E. and FUHRMANN, J. F. Synthetic basics – performance comparisons of synthetic and mineral oil crankcase lubricant base stocks, *J. Synth. Lubr.*, 6, 209-232, 1989

RUDNICK, L. R. Chemically Modified Mineral Oils. Synthetics, mineral oils, and bio based lubricants. CRC Press, USA, pp. 3-36, 2006

RYOO, J. K., MOON, W. S. The Effects of Different Base Oil on the Performance of GF-3 Engine Oil, Presented at the 8th Annual Fuels & Lubes Asia Conference and Exhibition, Singapore, February 2002

SEDDON, D. Reformulated gasoline, opportunities for new catalyst technology. **Catalysis Today**, n. 15, p. 1-21, 1992.

SNYDER, P.V., GTL Lubricants: The Next Step, National Petroleum Refiners Association, Paper LW-99-125, Fall Meeting, November 1999

VARGAS, F. M.; BARBOSA, L. C.; MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. Q.; SILVA, R. M. C. Otimização do fluxograma do processo de hidrotratamento de óleos bases de lubrificantes. In: XIV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, Natal-RN, 2002.

WEDLOCK, D.J., Gas to Liquids – The Next Generation of Base Oils, Presented at the 10th Annual Fuels & Lubes Asia Conference and Exhibition, Shanghai, March 2-5, 2004

WEDLOCK, D.J. & ADAMS, N., High Performance Base Oils from Unconventional Feedstocks, Presented at the 9th Annual Fuels & Lubes Asia Conference and Exhibition, Singapore, January 21-24, 2003

WILSON, M. W., EIDEN, K. L., MUELLER, T. A. CASE, S. D. and KRAFT, G. W. Commercialization of Isodewaxing – A New Technology for Dewaxing to Manufacture High Quality Lube Base Stocks, National Petroleum Refiners Association, Paper FL- 94-112, Fall Meeting, November 1994

SITES CONSULTADOS NA INTERNET

www.acea.be – consultado em 23/12/2006

www.anp.gov.br – consultado em 10/01/2007

www.anp.gov.br/petro/lubrificantes.asp - consultado em [10/01/2007](http://www.anp.gov.br/petro/lubrificantes.asp)

www.bplubricants.com – consultado em 09/11/2006

www.bppetrochemicals.com – consultado em 20/01/2007

www.castrol.com.br – consultado em 23/12/2006

www.icislor.com – consultado em 09/11/2006

www.ipiranga.com.br – consultado em 23/12/2006

www.petrobras.com.br – consultado em 23/12/2006

www.sae.org – consultado em 23/12/2006

www.shell.com.br – consultado em 23/12/2006

www.sindicom.com.br – consultado em 23/12/2006

www.texaco.com.br – consultado em 23/12/2006