UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

Pós - graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

MOSART LOPES CAMPELLO

INFLUÊNCIA DO BIODIESEL NA ESTABILIDADE TERMO - OXIDATIVA DO LUBRIFICANTE

Rio de Janeiro

2014

MOSART LOPES CAMPELLO

INFLUÊNCIA DO BIODIESEL NA ESTABILIDADE TERMO - OXIDATIVA DE LUBRIFICANTE

Dissertação de Mestrado apresentada ao corpo docente do programa de pós-graduação em tecnologia de processos químicos e bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientadores:

Prof. Jo Dweck, Dr.Eng.

Prof. Sérgio Meth, D.Sc.

Rio de Janeiro
2014

INFLUÊNCIA DO BIODIESEL NA ESTABILIDADE TERMO - OXIDATIVA DE LUBRIFICANTE

MOSART LOPES CAMPELLO

Dissertação de Mestrado apresentada ao corpo docente do programa de pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovada em: 31/10/2014

BANCA EXAMINADORA:

_____
(Presidente) Prof. Jo Dweck – Dr. Eng.

_____
Profª. Margarida Lourenço Castelló – D Sc.

_____
Profª. Cheila Gonçalves Mothé – D Sc.

_____
Profª. Maria Luiza Aleixo Gonçalves – D Sc.

FICHA CATALOGRÁFICA

CAMPELLO, Mosart Lopes

Influência do biodiesel na estabilidade termo - oxidativa do lubrificante / Mosart Lopes Campello – 2014

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2014.

Orientadores: Jo Dweck e Sérgio Meth

1.Biodiesel 2. Lubrificante 3. Análises térmicas. I. Dweck, Jo. II. III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título.

“Porque o Senhor dá a sabedoria e da sua boca vem a inteligência e o conhecimento.”

Provérbios de Salomão capítulo II verso 6

AGRADECIMENTOS

A **Deus,** pela oportunidade, força, inspiração e capacitação que me tem dado em todos os desafios, aos quais me proponho ou que a vida me reserva.

Ao meu Professor Orientador Doutor Jo Dweck, pelo seu empenho e toda dedicação a este projeto. Pelos seus ensinamentos valiosos, que mostraram um novo caminho de interpretar os fenômenos físicos e quimicos e um comportamento proativo e persistente diante dos obstáculos. Sua participação foi determinante para o sucesso desta dissertação.

Ao Professor Co-orientador Doutor Sérgio Meth pela sua cooperação neste projeto.

À Professora Doutora Erika Nunes Chrisman, pela sua preciosa ajuda na orientação dos procedimentos, decisiva para minha admissão neste curso de Pós-Graduação e também pelos seus trabalhos na área de Cromatografia que confirmaram a escolha do tema desta dissertação.

À minha filha Hannah Campello pela sua valiosa cooperação na pesquisa e elaboração deste trabalho.

À minha Gestora na Shell Brasil Petróleo LTDA, Simone Ferreira, pelo seu apoio incondicional.

À minha colega, Técnica Quimica do Laboratório de Análises Térmicas, Maria Teresa Scalzer, pelo seu empenho nas análises termogravimétricas, que forneceram os dados para diversos estudos.

À aluna de Iniciação Científica do Laboratório de Análises Térmicas, Andressa Mendes Figueiredo, pelas análises complementares que consubstanciaram os resultados e conclusões desta dissertação.

RESUMO

CAMPELLO, Mosart Lopes. **Influência do biodiesel na estabilidade termo - oxidativa de lubrificante**. Orientadores: Jo Dweck e Sergio Meth. Rio de Janeiro, 2014. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicoss) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Atualmente é obrigatória a adição de 5% de biodiesel no diesel mineral no Brasil. No entanto este teor aumenta para 7% em novembro/2014 e teores maiores em algumas regiões do país, como por exemplo, o Projeto Olímpico, a ser implementado no município do Rio de Janeiro em 2016. O mesmo prevê um aumento do teor de biodiesel no diesel para 20%. As grandes fabricantes de veículos diesel pesado já têm realizado testes com teores ainda maiores, chegando a 100% (B100). O mesmo ocorre com os fabricantes e grandes frotistas de locomotivas, que já estão aplicando um teor de 25% de biodiesel no diesel. Alguns testes de campo em caminhões pesados revelam contaminações de biodiesel no óleo lubrificante em teores que chegam a até 9% em alguns casos de utilização de B100, após 30.000 Km de utilização do lubrificante, com registro de quebras nos motores, atribuídas a falhas de lubrificação. Um processo de combustão perfeito em um diesel ideal deveria produzir água, CO_2 e energia térmica, contudo este processo não existe, de forma que subprodutos indesejáveis são gerados (fuligem, SO_2, ácidos inorgânicos, NO_x e outros) e parte do combustível não totalmente queimado, permanece em sua forma líquida e migra para o ambiente e para o cárter do veículo, misturando-se ao lubrificante. Ensaios de campo em lubrificantes contaminados com biodiesel indicam mudanças em propriedades importantes, como proteção anti-desgaste e anticorrosiva, visto que as condições térmicas às quais os mesmos são submetidos, podem levar a mudanças de suas propriedades físico-químicas, reduzindo a eficiência da lubrificação. O propósito da presente Dissertação foi estudar o comportamento térmico de misturas de lubrificante com biodiesel de soja, para verificar a influência da presença do biodiesel nesse comportamento. Os experimentos utilizaram ensaios de oxidação acelerada (RBOT – ASTM D 2272) e principalmente análises temogravimétrica (TG), termogravimétrica derivativa (DTG) e análise térmica diferencial (DTA). As análises térmicas visaram o estudo da estabilidade térmica em ambiente inerte e a estabilidade à oxidação em ar. Foram também feitos experimentos para a determinação das energias de ativação dos processos de volatilização e decomposição das referidas misturas em cada ambiente. Os resultados mostraram que o lubrificante com biodiesel apresenta redução em sua estabilidade térmica e oxidativa, em relação ao lubrificante puro, com uma variação não linear em relação ao teor de biodiesel, que pode ser atribuída a formação de diferentes produtos em diferentes velocidades e energias de ativação, ora pela reação com oxigênio, ora por reações entre o biodiesel e os componentes do lubrificante.

Palavras-chaves: biodiesel; óleo lubrificante; análise termogravimétrica; oxidação.

ABSTRACT

CAMPELLO, Mosart Lopes. **Influence of biodiesel in thermo – oxidative stability of lubricant**. Advisors: Jo Dweck and Sergio Meth. Rio de Janeiro, 2014. Dissertation (MSc in Chemical and Biochemical Process Technology) - School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro.

The addition of 5% of biodiesel in diesel is mandatory nowadays in Brazil. This content will increase to 7% in November 2014, and even more in some country regions, like Rio de Janeiro, due to Projeto Olímpico, to be implemented in 2016 for the Olimpic Games, where the biodiesel content is expected to be 20%. The largest heavy duty diesel engine manufacturers have already performed field and bench tests with higher biodiesel content, even reaching 100% (B100). The same happens with the locomotives manufacturers and fleet owners, already using 25% of biodiesel in diesel. Some field trials with heavy duty trucks showed biodiesel contamination in the lubricant reaching contents around 9% in some cases of trucks fueled with B100, after 30.000 Km of lubricant life, with engine breakdown records, attributed to lubrication failures. An ideal diesel combustion process should produce water, CO_2 and thermal energy, however such perfect process does not exist, so that undesirable side products are generated, like soot, SO_2, inorganic acids, NO_x and others. Part of the fuel not totally burned, remains in the liquid state, migrating to the environment and to the lubricant reservoir, mixing into the lubricant. Many field trials using biodiesel contaminated lubricants have pointed to important properties changes, like anti-wear and anti-rust capacity, considering the thermal condition, which they are submitted to can lead to physical-chemical properties changes, reducing their efficiency to perform the lubrication. The purpose of this dissertation was to analyse the thermal behaviour of mixtures of lubricant and biodiesel made from soybean oil, to determine the biodiesel influence in such behaviour. The experiments used accelerated oxidation essay (RBOT – ASTM D 2272) and mainly thermogravimetric, derivative thermogravimetric and differential thermal analysis. These thermal analysis aimed the thermal stability study in inert environment and oxidation stability in air. Determinations of activation energy were also done for vaporization and decomposition processes in the referred samples for each environment, inert (N_2) and air. The results have indicated that the biodiesel contaminated lubricant had a decrease in terms of thermal and oxidative stabilities, compared to pure lubricant, showing a non linear change related to biodiesel content, that can be attributed to the formation of different products, in different speeds and activation energies, sometimes by reaction with Oxigen, sometimes by reaction between the biodiesel and lubricant components, depending on the presence of Oxigen.

Key words: Biodiesel; Lubricant; Thermogravimetric analysis; oxidation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 1

1.1 Introdução 1

1.2 Objetivos gerais e específicos 3

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4

2.1 Matérias primas..... .4

2.1.1 Biodiesel 4

2.1.2 Óleo lubrificante ……..….....8

2.2 Métodos de caracterização.....…….……..9

2.2.1 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial.....9

2.2.2 Ensaio de estabilidade oxidativa em bomba rotativa (RBOT) 13

2.3 Trabalhos sobre estabilidade térmica e oxidativa 14

2.4 Óleo diesel.....18

2.5 Sistema de lubrificação 21

3 MATERIAIS E MÉTODOS……...……...…26

3.1 Materiais 26

3.1.1 Biodiesel 26

3.1.2 Óleo lubrificante 27

3.1.3 Amostras analisadas..... 28

3.2 Métodologia analítica**..... 28**

3.2.1 Teste de oxidação térmica com bomba rotativa.....28

3.2.2 Análises Termogravimétricas 30

3.2.3 Análise Térmica Diferencial..... 32

3.2.4 Determinação de estabilidade térmica.....32

3.2.5 Métodos para determinação de energias de ativação 33

3.2.5.1 Método de Osawa Flynn-Wall com aproximação de Doyle 34

3.2.5.2 Método de Kissinger – Akahira - Sunose (KAS).....35

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 37

4.1 Análises da Estabilidade Termo-Oxidativa por RBOT..... 37

4.2 Análises da estabilidade térmica e oxidativa via curvas TG/DTG 43

4.3 Análises de temperaturas de onset em ar pelo pico DTA 46

4.4 Análises comparativas TG, DTG e DTA 52

4.5 Estimativas de energias de ativação em ar 55

4.6 Estimativas das energias de ativacão em nitrogênio 70

4.7 Análises complementares.....82

5 CONCLUSÕES 85

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....87

LISTA DE FIGURAS

Fig. 2.1 - (a) Reação de transesterificação; (b) Reação de transesterificação especificando as diferentes constituições dos ácidos graxos envolvidos na reação.

Fig. 2.2 - Porcentagem de oleaginosas utilizadas na produção do biodiesel no Brasil

Fig. 2.3 - Esquema representativo de um sistema termogravimétrico.

Fig. 2.4 - Vista esquemática de sistema de análises simultâneas TG e DTA

Fig. 2.5 – Detalhe esquemático da conexão da junta sensora do termopar com o cadinho do sistema

Fig. 2.6 - Esquema do banho e dispositivos do teste de oxidação pela bomba rotativa - RBOT

Fig. 2.7 - Fórmulas gerais e estruturais de diferentes classes de hidrocarbonetos

Fig. 2.8 - Processo de obtenção de óleo diesel através do refino de petróleo

Fig. 3.1 – Frascos contendo óleo lubrificante B0 e as misturas com 2 e 8% de biodiesel (B2e B8)

Fig. 3.2 - Equipamento usado para o ensaio RBOT (a) , e de partes do mesmo (b).

Fig. 3.3 - Fotos da serpentina de cobre usada como catalisador de oxidação.

Fig. 3.4 - Vista do equipamento de análise simultânea TG/DTA utilizado da TA Instruments, modelo Q600.

Fig. 4.1.1 – Gráfico pressão x tempo do B2 conforme ASTM D 2272 - RBOT

Fig. 4.1.2 – Gráfico pressão x tempo do B4 conforme ASTM D 2272 – RBOT

Fig. 4.1.3 – Gráfico pressão x tempo do B8 conforme ASTM D 2272 - RBOT

Fig. 4.1.4 – Gráfico pressão x tempo do B0 conforme ASTM D 2272 - RBOT

Fig. 4.1.5 – Gráfico pressão x tempo do B0 a B8 conforme ASTM D 2272 – RBOT.

Fig. 4.1.6– Gráfico do tempo para queda de pressão de 25 Psi em função do teor de biodiesel.

Fig. 4.2.1 – Gráfico de temperatura de *on set* ºC por razão de aquecimento do B100 e B0.

Fig. 4.2.2 – Gráfico da temperatura de *on set* do B0 a B8 em ar e N2 a 10ºC/min.

Fig. 4.2.3 – Gráfico de temperatura de *on set* do B0 a B8 em ar e N2 a 15ºC/min.

Fig. 4.2.4 – Gráfico da temperatura de *on set* do B0 a B8 em ar e N2 a 20ºC/min.

Fig. 4.4.1 – Gráfico TG e DTG do biodiesel em Ar e N2 a 10ºC/min.

Fig. 4.4.2 – Gráfico TG e DTG do óleo lubrificante em ar e nitrogênio a 10ºC/min.

Fig. 4.4.3 – Gráfico DTG e DTA do biodiesel e do lubrificante em ar a 10ºC/min.

Fig. 4.5.1 – Correlação Kissinger-Akahira-Sunose do lubrificante(B0) de 10 a 40%.

Fig. 4.5.2 – Correlação Kissinger-Akahira-Sunose do B2 de 10 a 40%.

Fig. 4.5.3 – Correlação Kissinger-Akahira-Sunose do B4 de 10 a 40%.

Fig. 4.5.4 – Correlação Kissinger-Akahira-Sunose do B8 de 10 a 40%.

Fig. 4.5.5 – Correlação Kissinger-Akahira-Sunose do biodiesel (B100) de 10 a 40%.

Fig. 4.5.6 – Correlação Osawa-Flyn-Wall para o lubrificante de 10 a 40% em ar.

Fig. 4.5.7 – Correlação Osawa–Flyn-Wall para mistura a 2% de biodiesel no lubrificante em ar.

Fig. 4.5.8 – Correlação Osawa-Flyn-Wall para mistura a 4% de biodiesel no lubrificante em ar.

Fig. 4.5.9 – Correlação Osawa-Flyn-Wall para mistura a 8% de biodiesel no lubrificante em

Fig. 4.5.10 – Correlação Osawa-Flyn-Wall para o biodiesel em ar.

Fig. 4.5.11 – Energias de ativação em ar para diferentes graus de conversão para o óleo lubrificante, biodiesel e misturas avaliadas, obtidas pelos métodos OFW e KAS.

Fig. 4.5.12 - Energias de ativação em ar em função do teor de biodiesel, segundo OFW

Fig.4.5.13 – Energias de ativação em ar em função do teor de biodiesel, segundo KAS

Fig. 4.6.1 – Correlação Osawa-Flyn-Wall em N_2 do B0 de 10 a 40% de conversão.

Fig. 4.6.2 – Correlação Osawa-Flyn-Wall em N_2 do B2 de 10 a 40% de conversão.

Fig. 4.6.3 – Correlação Osawa-Flyn-Wall em N_2 do B4 de 10 a 40% de conversão.

Fig. 4.6.4 – Correlação Osawa-Flyn-Wall em N_2 do B8 de 10 a 40% de conversão.

Fig. 4.6.5 – Correlação Osawa-Flyn-Wall em N_2 do B100 de 10 a 40% de conversão.

Fig. 4.6.6 – Energias de Ativação por OFW em N_2 a 10% de conversão em kJ/mol.

Fig. 4.6.6 - Energias de ativação em N_2 em função do teor de biodiesel, segundo OFW

Fig. 4.6.7 – Energias de Ativação por OFW em N_2 a 10% de conversão em kJ/mol

Fig. 4.6.8 – Comparação TG, DTG e DTA do B0 a B8 em N_2.

Fig. 4.6.9- Reação de éster com amina.

Fig. 4.6.10- Reação de éster com hidroxi-amina.

LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1.1- da variação de pressão em Psi por tempo em minutos do B0 ao B8 segundo método ASTM D 2272 - RBOT

Quadro 4.1.2 – Tempo em minutos para queda de pressão de 25 psi.

Quadro 4.2.1 – Temperaturas de *on set* por razão de aquecimento em ar e N_2.

Quadro 4.3.1 – Temperaturas de on set por razão de aquecimento em ar e N_2 por % de Biodiesel (determinada pela tangente no ponto da curva TG antes da ignição)

Quadro 4.5.1 – Temperaturas (ºC) por grau de conversão.

Quadro 4.5.2 – Energia de ativação em kJ por grau de conversão em ar segundo Kissinger- Akahira-Sunose.

Quadro 4.5.3 – Cálculo da energia de ativação por Osawa-Flyn-Wall em ar - Joules

Quadro 4.5.4 – Comparação da energia de ativação em kJ por OFW e KAS.

Quadro 4.6.1 – Temperaturas de conversão em ºC em função da razão de aquecimento em N_2.

Quadro 4.6.2 – Cálculo da energia de ativação em N_2 por OFW.

LISTA DE SIGLAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ANFAVEA - Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores

SINDIPEÇAS - Sindicato Nacional dos Fabricantes de Componentes Automotivos

CNPE - Conselho Nacional de Política Energética

TGA ou TG- Termogravimetria (do inglês “thermogravimetric analysis”)

DTG - Termogravimetria derivada (do inglês “derivative thermogravimetry”)

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês “Differential Scanning Calorimetry”)

RBOT – Teste de oxidação em bomba rotativa

HDT - Hidrotratamento

FCC - Craqueamento catalítico fluido (do inglês “Fluid catalytic cracking”)

UFC - Universidade Federal do Ceará

Probiodiesel - Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

DTA - Análise Térmica Diferencial (do inglês "differencial thermal analysis")

OIT - Tempo de oxidação por indução (do inglês “Oxidation induction time”)

SAE – Sociedade Americana de Engenheiros Automotivos (do inglês “American Society of Automotive Engineers”)

BHT - Butil hydroxitolueno

TBHQ - T-butildroquinona

P-DSC - Calorimetria exploratória diferencial sob Pressão (do inglês “*Pressure differential scanning calorimetry”*

Capítulo 1 – Introdução e objetivos

1.1 Introdução

As máquinas térmicas, sistemas que convertem energia térmica ou calor em trabalho mecânico, são amplamente utilizadas na sociedade atual, passíveis de serem encontradas em meios de transporte e até mesmo em eletrodomésticos. Tais sistemas necessitam de diferentes tipos de combustíveis para o seu funcionamento.

Os combustíveis líquidos a base de petróleo assumem uma grande importância no que diz respeito ao funcionamento de motores de combustão interna. Além deste, também podem ser utilizados combustíveis a base de materiais líquidos, gasosos e, com menor frequência, sólidos.

Cada tipo de combustível pode ocasionar diferentes efeitos sobre o motor, sendo possível influenciar características como potência e eficiência.

Entretanto, apesar de combustíveis fósseis serem muito utilizados em diversas áreas, o petróleo não é uma fonte de energia renovável, o que justifica certa preocupação com o fim das reservas do mesmo e o impacto ambiental e social que tal situação poderia ocasionar.

Em meio a este contexto, existe a necessidade de pesquisar novas fontes energéticas. Tais pesquisas têm resultado em avanços tecnológicos que reforçam a importância de biocombustíveis, como por exemplo, o biodiesel.

O biodiesel é um combustível de origem não fóssil, produzido a base de produtos agrícolas como mamona, soja, babaçu, entre outros. O mesmo apresenta-se como uma alternativa à tecnologia de motores de ciclo diesel, os quais são extensamente utilizados nos veículos no Brasil.

O biodiesel mais utilizado é constituido basicamente de mistura de esteres metílicos de soja e, em alguns casos, misturas com esteres metílico de sebo bovino na proporção de até 15%. Suas especificações são definidas pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), no entanto percebe-se ainda a necessidade de melhorias destas, tanto na definição dos ensaios quanto nas faixas aceitáveis, especialmente no que diz respeito as suas características de estabilidade a oxidação. Trabalhos têm sido desenvolvidos para entender o

comportamento do biodiesel puro (B100) durante um processo de combustão, utilizando-se especialmente análises térmicas. (Oliveira 2012)

Este combustível foi introduzido na matriz energética brasileira em janeiro de 2005, em conjunto com o surgimento do Programa Nacional de Biodiesel. Porém, constantemente ocorrem manifestações de desconfiança em relação aos efeitos do uso do biodiesel nos sistemas de diferentes motores ("Biodiesel B20, O Rio anda na frente" – www.Fetarnspordocs.com.br/download/47 BiodieselB20.pdf).

Instituições importantes do ramo automotivo, como, por exemplo, a Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA) e o Sindicato Nacional dos Fabricantes de Componentes Automotivos (SINDIPEÇAS), aprovaram a adição de 2% de biodiesel ao óleo diesel, em concordância com o fato de que não haveria consequências indesejáveis. Esta decisão foi obrigatória, e entrou em vigor em 2008. (ANP, 2012).

Todavia, a comercialização atual deve corresponder ao percentual mínimo de adição de 5% de biodiesel ao óleo diesel, atendendo a Resolução do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) nº 6, de 16.9.2009 - DOU 26.10.2009, a qual entrou em vigor em Janeiro de 2010.

O uso de misturas com percentuais acima de 2% de adição de biodiesel ao óleo diesel incita algumas dúvidas quanto às possíveis consequências. Portanto, é requerido o desenvolvimento de novas pesquisas e testes a fim de verificar o efeito do uso de biodiesel em altas concentrações nas misturas diesel-biodiesel no sistema de lubrificação.

Análises em lubrificantes demonstram a possibilidade de ocorrerem mudanças em fatores essenciais do sistema de lubrificação, como por exemplo, proteção anti-desgaste e anticorrosiva e a viscosidade, podendo haver redução na eficiência deste sistema("Biodiesel B20, O Rio anda na frente" – www.Fetarnspordocs.com.br/download/47 BiodieselB20.pdf).

1.2 - Objetivos

Esta dissertação teve como objetivo principal estudar a influência da presença do biodiesel em diferentes concentrações sobre a estabilidade térmica e termo-oxidativa de lubrificantes dos motores.

Objetivos específicos:

- Analisar o comportamento térmico de amostras de óleo lubrificante contaminadas com percentuais conhecidos de biodiesel industrial puro fabricado a partir de óleo de soja, através de termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA);
- Analisar por TG e DTG a estabilidade térmica de misturas biodiesel-lubrificante em função do teor de biodiesel;
- Analisar estabilidade oxidativa das misturas biodiesel-lubrificante através do teste de oxidação da Bomba Rotativa (RBOT);
- Comparar as estabilidades térmicas e oxidativas das referidas misturas através de métodos independentes de cinética (“kinetic free”), em função da razão de aquecimento e grau de conversão.

Capítulo 2 - Revisão bibliográfica.

2.1 – Matérias primas

2.1.1 Biodiesel

O biodiesel pode ser composto de misturas de ésteres alquílicos e pode ser considerado um combustível derivado de fontes renováveis.

A ANP, por intermédio do regulamento técnico n° 07/2008 define o biodiesel como um "combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos oriundos de óleos vegetais ou gorduras animais, designado por B100 (biodiesel puro)" ou também pode ser definido como "Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores de combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil". (Lei 11.097/2005).

A primeira patente[1] mundial sobre a produção de combustíveis através da transesterificação de óleos vegetais é datada de 1980, originada de uma pesquisa realizada pela Universidade Federal do Ceará (UFC), a qual resultou em uma tecnologia capaz de reduzir a viscosidade de óleos vegetais e aproximar suas características às do óleo diesel. Tais estudos referiam-se à transesterificação, ou alcoólise, de óleos vegetais, a qual os tranformavam em uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, designada "prodiesel", e posteriormente "biodiesel". (PARENTE, 2003). Esse processo de transesterificação se apresentou como uma alternativa relativamente simples para a produção de um combustível comparável ao combustível convencional, o diesel. (FERRARI, OLIVEIRA e SCABIO, 2005).

O mesmo também pode ser obtido através de transesterificação de gordura animal ou de rejeitos oleosos denominados triacilgliceróis, em conjunto com um álcool, metanol ou etanol, na

[1] UFC. Universidade Federal do Ceará (Fortaleza, CE). Expedito José de Sá Parente. Processo de produção de combustível a partir de frutos ou sementes oleaginosas. BR n. PI 8007957-1, 05 dez. 1980, 06 set. 1988. (Domínio público por tempo e desuso).

presença de um catalisador, ácido forte ou base forte, e esta reação tem como produto o biodiesel e o glicerol. (KNOTHE *et al*, 2006; GONÇALVES *et al*, 2011; PERKIN ELMER, 2012).

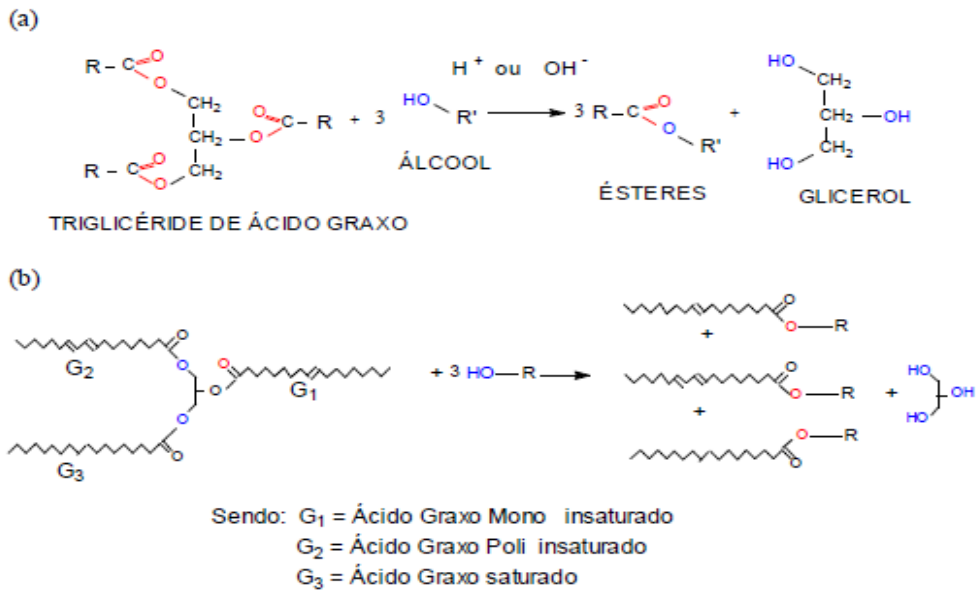

Fig. 2.1 - (a) Reação de transesterificação; (b) Reação de transesterificação especificando as diferentes constituições dos ácidos graxos envolvidos na reação

O resultado desta reação apresenta uma mistura de ésteres com viscosidade, ponto de fulgor e densidade menores do que o óleo vegetal *in natura* e semelhantes ao óleo diesel do petróleo. Dessa forma, é possível utilizar o biodiesel em sua forma pura e também misturado ao diesel, extinguindo a necessidade de alterar mecanicamente o motor.

Em conjunto com o etanol, o biodiesel compõe uma importante alternativa para a seção de combustíveis. Tanto o etanol, como o biodiesel são biocombustíveis, pois são procedentes de biomassa, isto é, matéria orgânica de origem animal ou vegetal, a qual pode ter a finalidade de produção de energia, além de serem menos poluentes e renováveis.

O uso do biodiesel diminui de forma significativa a poluição na atmosfera, de forma a reduzir a emissão de substâncias como o gás carbônico (CO_2), óxidos de enxofre (SO_X) e hidrocarbonetos aromáticos. A produção de matérias primas que originam o biodiesel capta o CO_2 da atmosfera enquanto ocorre o crescimento, entretanto, apenas uma parte deste CO_2 é

liberado para o ambiente enquanto ocorre o processo de combustão nos motores. Nesse contexto, é possível controlar a emissão de gases estufa.

A produção nacional de biodiesel utiliza por volta de 80% de soja. Isto ocorre devido à grande produção deste grão. Relatórios mensais da ANP (2013) demonstram que os outros 20% da produção deste combustível divide-se em muitas outras matérias primas. Ao longo do tempo é possível perceber que outras matérias primas do tipo oleaginosas apresentam-se cada vez mais importantes na produção deste combustível.

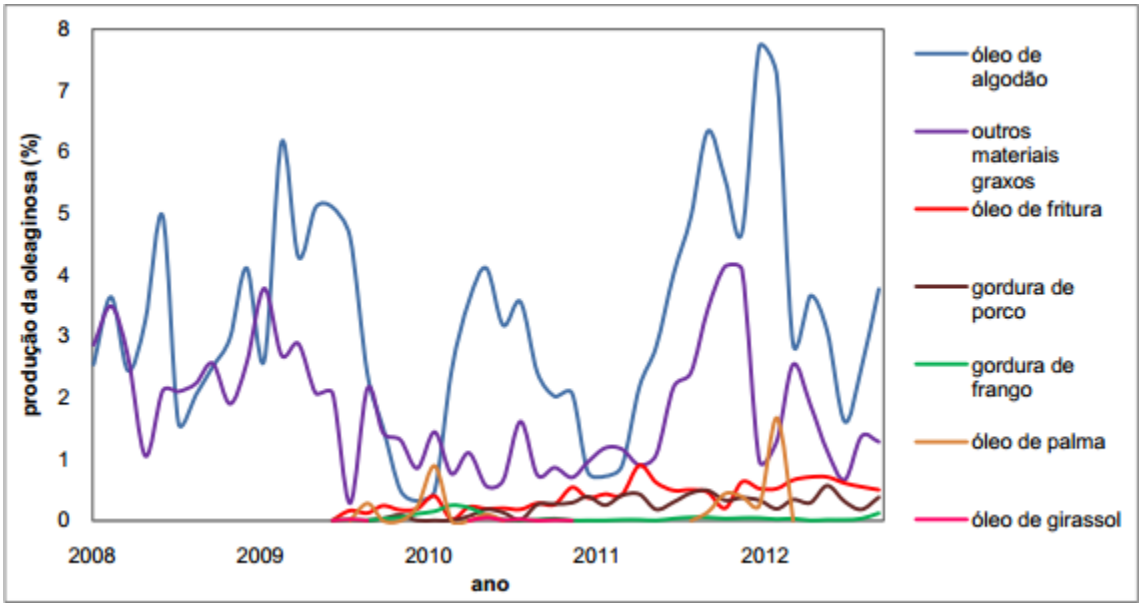

Fig. 2.2 Porcentagem de oleaginosas utilizadas na produção do biodiesel no Brasil
Fonte: ANP, 2013

A designação correta para a mistura de biodiesel-diesel deve ser representada por "BXX", em que "XX" denota a porcentagem de biodiesel presente na mistura. (NBB, 2004). Desta forma, uma mistura com presença de 2% em volume de biodiesel deve ser escrita na forma "B2", assim como "B10" refere-se a uma mistura com 10% em volume de biodiesel, e "B100" denomina o biodiesel puro. É possível observar que a miscibilidade de biodiesel em óleo diesel permite misturas em qualquer proporção.

Sob a coordenação do Ministério da Ciência e Tecnologia, criou-se o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (Probiodiesel), através da Portaria Nº 720, de 30 de outubro de 2010. O objetivo do programa seria o desenvolvimento integrado das tecnologias de produção, industrialização e uso do biodiesel e de misturas com diesel, utilizando óleos vegetais puros e residuais, de produção regional. (FREITAS; FREDO, 2005).

Os percentuais mínimos de biodiesel nas misturas com óleo diesel foram estabelecidos pela Lei 11.097/05. A partir de então, definiu-se que a adição de 2% de biodiesel ao diesel seria permitida de 2005 a 2007, e obrigatória de 2008 a 2012, definiu-se também neste período a permissão para adição de até 5%, a qual se tornaria obrigatória a partir de 2013. (DORNELLES, 2006).

É possível caracterizar o biodiesel positivamente pela sua ausência de enxofre e aromáticos, pelo seu número de cetano elevado, pela sua baixa viscosidade e seu maior ponto de fulgor em comparação com o diesel convencional.

O biodiesel possui o seu ponto de fulgor muito elevado, com a temperatura por volta de 150 ºC. Isto significa que o perigo de que ocorra sua ignição à temperatura ambiente é muito baixo.

O biodiesel pode ser utilizado de forma a substituir parcialmente o óleo diesel em motores do ciclo diesel, diminuindo então o consumo de óleo diesel no país. A produção de biodiesel puro (B100) está em constante crescimento no Brasil desde 2005, com uma capacidade de produção de cerca de 11.400 toneladas por dia desde 2010. (ANP 2012).

Atualmente, frotas veiculares, cativas ou específicas são obrigadas a utilizar diesel com a adição do percentual de 5% em volume de biodiesel. Tal como foi comentado anteriormente, a utilização de percentuais de biodiesel no óleo diesel não exige adequações ou alterações no motor, nem ocasiona a perda da garantia dada pelos fabricantes, o que torna vantajoso o uso do biodiesel misturado ao diesel assim como o aumento dos percentuais do mesmo em tal mistura.

Vários fatores influenciam a qualidade do biodiesel, como por exemplo, a qualidade da matéria prima, a composição dos óleos vegetais ou da gordura vegetal ou animal de origem em

relação aos ácidos graxos, o processo de produção, ou a utilização de materiais diferenciados neste processo. (KNOTHE *et al*, 2006).

2.1.2 Óleo lubrificante

A matéria prima mais abundande nos lubrificantes são geralmente os óleos minerais, também denominados como óleos base ou básicos. Estes podem ser obtidos através do refino do petróleo. Os óleos minerais são misturas de hidrocarbonetos que possuem entre 18 e 40 átomos de carbono, com maior percentual dos que contém 30 átomos de carbono. Esses óleos podem ser diferenciados através da fonte de petróleo ou através do processo de refino pelos quais são originados. As principais diferenças entre os óleos minerais baseiam-se em suas estruturas químicas, compostas em sua maioria por parafinas, naftenos ou aromáticos, em seu conteúdo de heteroátomos, os quais podem ser: enxofre, nitrogênio e oxigênio, e em sua viscosidade, a qual depende do grau de refinamento. (STACHOWIAK e BATCHELOR, 1993).

Os óleos lubrificantes sem aditivos eram utilizados em motores até 1930. A lubrificação adequada era garantida através de trocas de óleo em intervalos relativamente curtos, a cada 1500 km, ou até menos que isso. Em 1911 foi adotado o primeiro sistema de classificação de lubrificantes pela SAE (American Society of Automotive Engineers), nos Estados Unidos, o qual se baseava apenas na viscosidade do óleo e não em seu desempenho. (ATC, 1993). A composição atual dos óleos lubrificantes consiste em 75% a 95% de óleo base e aditivos. (TAYLOR, 2004).

A variedade de aditivos pode ser dividida em três principais grupos funcionais, os quais são: os protetores de superfície, que atuam na área de antidesgaste, como inibidores de corrosão, detergentes, dispersantes e modificadores de atrito, os aditivos de desempenho do lubrificante, que funcionam como depressores do ponto de fluidez, agentes de expansão de vedadores e melhoradores do índice de viscosidade, e por último, os protetores de lubrificante que possuem ação antiespumante, antioxidante e passivadores de metais. (TAYLOR, 2004).

As funções básicas do óleo lubrificante geralmente são realizadas pelo óleo base e as outras funções são cumpridas pelo uso de aditivos. (BORMIO, 1992). As duas funções básicas do lubrificante são: impedir danos físicos às superfícies em movimento e retirar o calor das superfícies através do fluxo. (REIN, 1978). Porém, existem outras funções, como por exemplo: vedar, limpar proteger da ferrugem e da corrosão e permitir o funcionamento do motor em temperaturas extremas.

2.2 – Métodos de caracterização

2.2.1 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

A termogravimetria é um tipo de análise térmica em que se determina a perda ou ganho de massa da amostra como uma função da temperatura e/ou do tempo durante a submissão da amostra a uma variação controlada de temperatura. (OZAWA, 2000).

Observa-se que as técnicas termoanalíticas são complementares entre si em relação à avaliação do comportamento térmico de materiais. Destacam-se os seguintes fenômenos físicos detectados através desta técnica: sublimação, dessorção, vaporização, desidratação, absorção e adsorção. Entre os fenômenos químicos, destacam-se os seguintes: decomposição, dessolvatação, degradação redutiva, degradação oxidativa, quimissorção e reações em estado sólido.

Através de uma termobalança, executam-se os experimentos a fim de observar as variações na massa de um material em função da temperatura. É preciso que esta termobalança permita os experimentos em variadas condições experimentais e com diferentes modalidades de controle de temperatura.

Na Figura 2.3 é apresentado um esquema representativo de um sistema termogravimétrico típico, onde a massa de uma amostra que fica situada em uma câmara de aquecimento está sendo medida em tempo real. Em geral há um gás de arraste que além de proteger o sistema de medida da massa, possibilita a análise do que ocorre com a amostra quando está em ambientes diversos, à medidada em que vai sendo variada sua temperatura. Em geral um sistema microprocessável de aquisição de sinais de massa e temperatura faz com que os dados

sejam registrados em tempo real em um computador. Após salvas essas informações, em geral por softwares desenvolvidos por cada fabricante, os dados de cada corrida podem ser analisados através de curvas TG e DTG.

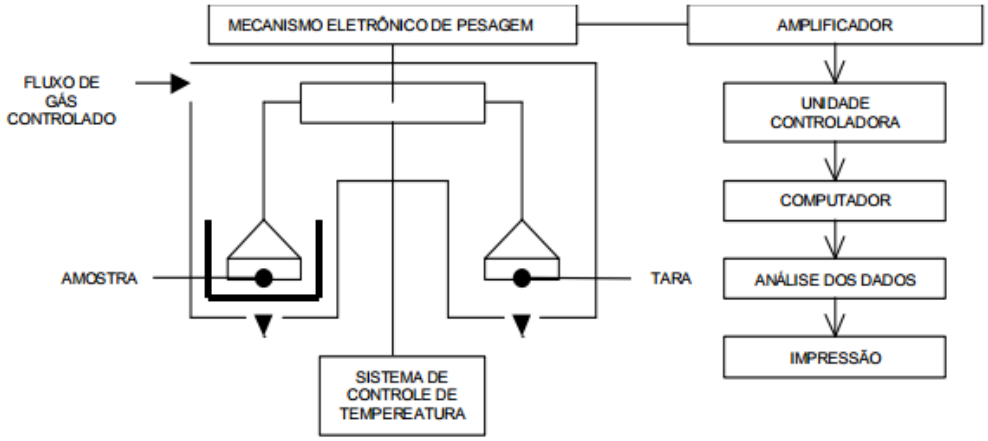

Fig. 2.3 Esquema representativo de um sistema termogravimétrico.

As curvas de massa (m) em função da temperatura (T) ou do tempo (t) são registradas mais comumente no método termogravimétrico com aquecimento dinâmico, onde a razão de aquecimento é mantida constante, podendo também ser obtidas em análises isotérmicas.

As variações de massa ocorridas nas amostras correspondem em geral à massa de gases que são liberados por dessorção, volatilização ou decomposição, no caso de perdas de massa, ou à massa de gases adsorvidos e/ou absorvidos física ou quimicamente, nos casos de ganho de massa. A partir de então, é possível a obtenção de dados os quais podem ser utilizados com finalidades quantitativas.

Na termogravimetria derivada, deriva-se a massa com relação ao tempo (dm/dt) ou temperatura (dm/dT). Desta forma, a primeira derivada da curva TG, em que são obtidos picos em função das etapas de variação de massa, é a curva resultante.

Um patamar na curva horizontal na curva TG indica etapa de massa constante, enquanto que um patamar horizontal na curva DTG indica que dm/dt = constante, que será zero no caso em que ocorre patamar de massa constante. Quando a curva TG apresenta um ponto de inflexão

em que se perde ou se aumenta a massa mais rapidamente, obtém-se um ponto de máximo ou de mínimo na curva DTG (quando a variação de massa negativa é mostrada para cima).

Na curva DTG, as variações são percebidas com maior resolução do que nas curvas TG, pois as mesma geram picos DTG. Além disso, a partir dos limites de temperatura inferior e superior dos picos DTG, é possível obter com maior precisão a variação de massa (Δm) na curva TG correspondente entre os limites assim determinados, assim também determinar a temperatura de máxima taxa de variação de massa ($T_{máx}$) prontamente, que corresponde à temperatura de máxima taxa de reação ou transformação analisada.

Em uma termobalança, destacam-se como principais características: reprodutibilidade, estabilidade eletromecânica, sensibilidade, resposta rápida as variações de massa e insensibilidade às variações de temperatura ambiente.

Nesta técnica, os perfis das curvas TG/DTG e os resultados podem ser afetados por diversos fatores relacionados com o equipamento e às amostras. Dentre eles, os mais estudados são: a natureza da atmosfera; a massa da amostra; cristalinidade, a geometria e o tamanho das partículas; a razão do aquecimento; a vazão do gás; a composição do cadinho e o calor de reação envolvido no processo (DWECK 2012).

A análise térmica diferencial mede a diferença entre a temperatura de uma amostra e a de um material de referência inerte, quando ambos estão sujeitos a um processo de aquecimento ou resfriamento. As transformações endotérmicas promovem diferenças negativas, pois, como a transformação consome parte da energia do sistema de aquecimento a amostra fica com menor temperatura que a referência durante a transformação. Já as transformações exotérmicas promovem diferenças positivas, em decorrência da maior temperatura que fica a amostra pela geração de calor oriunda da transformação que ocorre na mesma. Como consequência, tem-se durante as transformações picos em sentidos opostos que ocorrem na curva DTA resultante, que permitem identificar a faixa de temperatura de sua ocorrência e característica térmica dessas transformações. Os pontos de máximo ou de mínimo dessas transformações indicam temperaturas de máximo efeito térmico das transformações, que correspondem a pontos de máxima taxa de transformação. (DWECK, 2012).

Na figura 2.4, está mostrado esquematicamente o sistema que permite análise térmica diferencial simultânea e a análise termogravimétrica do equipamento utilizado na presente dissertação. O sistema de medida de massa à direita está ligado a dois “braços” de alumina, dentro dos quais estão os fios dos termoparaes que vão até a respectiva junta sensora que fica abaixo da cada um dos cadinhos mostrados. Um desses cadinhos é o da amostra e o outro é o da referencia. Usualmente a amostra de referência é a α-alumina. Quando os cadinhos da amostra e de referencia são de α-alumina , como os usados na presente dissertação, o cadinho de referencia pode ser usado vazio, calibrando-se o equipamento dessa forma. A vantagem do sistema mostrado na Figura 2 é que, enquanto os sinais de temperatura obtidos nos termopares são enviados em tempo real para o sistema de aquisição de dados, o mesmo é feito com o sinal de massa simultaneamente, o que garante que em um mesmo equipamento e nas mesmas condições operacionais, sejam geradas as curvas TG, DTG e DTA. O gás de purga nesse caso, vem do interior da balança para o forno onde estão os dois cadinhos, protegendo assim a balança de gases que sejam liberados durante a análise, e que saem pela extremidade à esquerda do forno

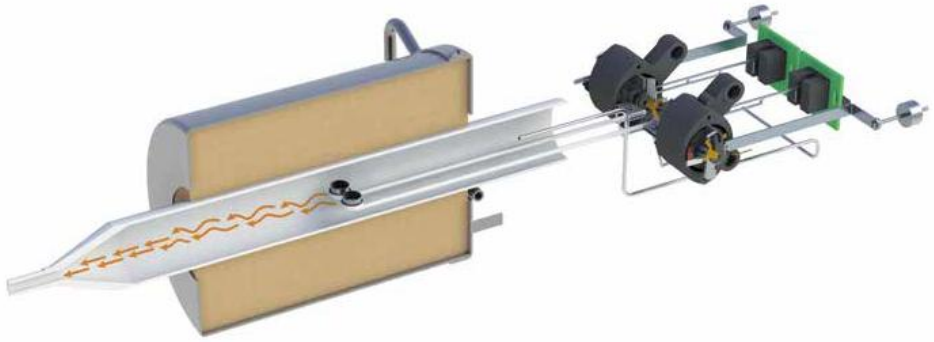

Fig. 2.4 Vista esquemática de sistema de análises simultâneas TG e DTA
(adaptado de TA Instruments 2014)

Na Figura 2.5, está apresentado detalhe da conexão junta sensora do temopar com o cadinho, na extremidade esquerda dos “braços” suporte de α-alumina da Figura 2.4 .

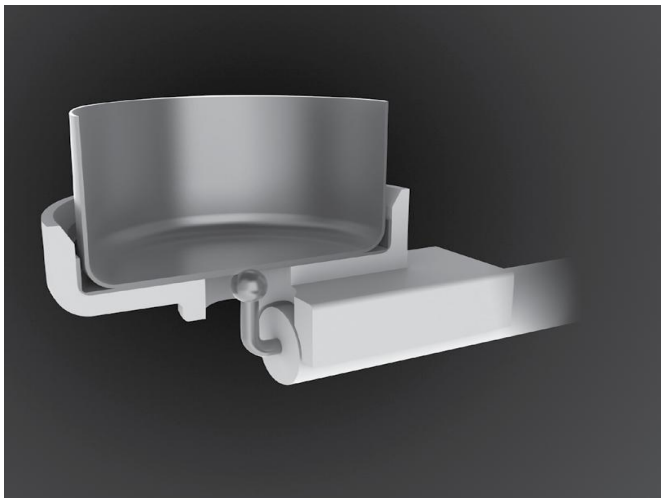

Fig. 2.5 – Detalhe esquemático da conexão da junta sensora do termopar com o cadinho do sistema mostrado na Figura 2.4 (adaptado de TA Instruments 2014)

2.2.2 Ensaio de estabilidade oxidativa em bomba rotativa (RBOT)

A estabilidade oxidativa de lubrificantes pode ser avaliada pelo método de estabilidade oxidativa em bomba rotativa RBOT – ASTM D 2272 11. A American Society for Testing and Materials – ASTM – na sua última versão (2011) da norma ASTM D 2272, descreve o método para avaliar estabilidade a oxidação de óleos novos e usados, sob condição isotérmica (150ºC), em pressão de oxigênio puro e em presença de água e catalisador de cobre. A amostra do óleo em teste, água e um catalisador de cobre são colocados em um recipiente de vidro, o qual é posto em um vaso de pressão, equipado com um manômetro e válvula de controle. O vaso de pressão é carregado com oxigênio, com pureza de 99,5%, até a pressão manométrica de 620 kPa (90 psi, 6,2 bar). Este vaso é colocado em banho com controle térmico à temperatura constante de 150ºC, que é rotacionado a 100 rpm em um ângulo de 30º com a horizontal (Fig.2.6). O número de minutos requerido para uma determinada queda de pressão manométrica é definido como estabilidade à oxidação da amostra. O teste é considerado completo após uma queda de 25,4 psi, abaixo da pressão máxima atingida no teste. Na Figura 2.6 é mostrado um desenho esquemático do banho e dispositivos do teste de oxidação pela bomba rotativa – RBOT, onde se verifica que o eixo, que manem a amostra girando dentro de um vaso-cilíndrico de

pressão durante a análise, é mantido a 30º com a horizontal. As figuras de 4.1.1(pag.30) a 4.1.5(pag.40) mostram os gráficos de queda de pressão por tempo das misturas em estudo.

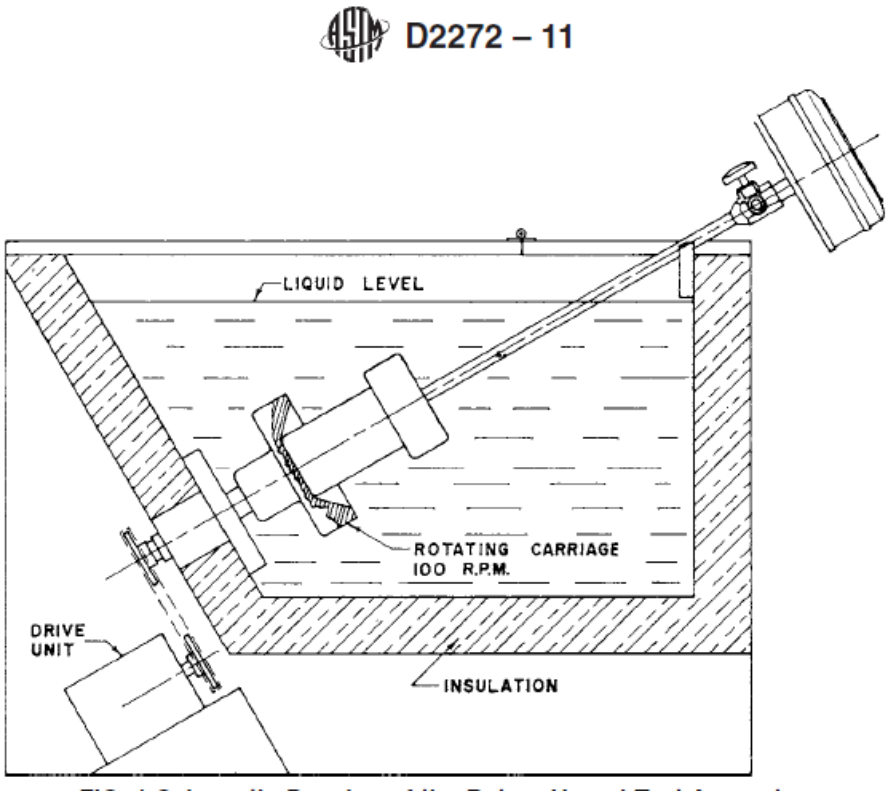

Fig.2.6 - Esquema do banho e dispositivos do teste de oxidação pela bomba rotativa - RBOT

2.3 - Trabalhos sobre estabilidade térmica e oxidativa

Okoro (2011) realizou um estudo utilizando uma bomba calorimétrica a fim de avaliar o poder calorífico de misturas de ésteres metílicos de ácidos graxos com diesel de petróleo em concentrações de 2%, 5%, 10%, 20% e 30% em volume. Os resultados encontrados demonstram que o poder calorífico dessas misturas se reduz à medida que aumenta a concentração de biodiesel.

Dweck e Sampaio (2004) realizaram um estudo a respeito da decomposição térmica de óleos vegetais comerciais em presença de ar com equipamentos simultâneos TGA/DTA **(**Análise Térmica Diferencial). Os resultados obtidos apresentaram uma boa correlação entre os

calores de combustão relativos aos óleos de oliva, canola, girassol e soja em função do "$T_{on\ set}$" da temperatura de decomposição. Concluiu-se que à medida que a temperatura de "*on set*" cresce, o calor de combustão do óleo se reduz. O fato foi comprovado através da correlação linear referente a estabilidade térmica e o poder calorífico dos óleos, com exceção do óleo de milho, que não demonstrou o mesmo comportamento. Determinou-se o poder calorífico por meio de análises de DTA simultâneas, utilizando hidróxido de cálcio P.A (analisado por DTA e DSC) a fim de transformar as áreas dos picos exotérmicos de combustão do DTA em relação às respectivas energias liberadas na combustão de cada óleo analisado.

Vasconcelos *et al* (2009) realizaram estudo por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), no qual avaliavam-se as consequências da secagem sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel de milho. A secagem ocorreu através de processos químicos e térmicos. A eficiência desses processos foi analisada por metodologia de absorção em infravermelho. De forma geral, o grau de aquecimento pode diminuir o tempo de indução oxidativa, com exceção do aquecimento por micro-ondas, pois a mesma é seletiva para a água e apresenta menor sensibilidade para a insaturação do biodiesel. A metodologia de DSC se apresentou como uma boa forma de avaliar a influência de processos de secagem sobre a estabilidade oxidativa do biodiesel, demonstrando um alto grau de diferenciação. A quantidade de umidade remanescente se apresenta de forma crescente na seguinte ordem: Bio_{HM} (aquecimento em forno micro-ondas a 105ºC por 1h) , Bio_{C} (secagem química com sulfato de sódio anidro a 25ºC), Bio_{H} (aquecimento por 1h a 105ºC em mufla), e Bio_{HV} (aquecimento a 60ºC e 0,8bar por 1h em mufla). As curvas obtidas por DSC apresentaram a eficiência e a influência dos processos de secagem e indicaram que os tempos de oxidação por indução (OIT's) são diferentes de forma considerável em cada processo. Os valores de tempo de oxidação por indução aumentam na proporção que a temperatura de secagem diminui. Além disso, esses valores de OIT demonstram que ocorreu uma alta pré indução oxidativa em Bio_{H} e Bio_{HM} em comparação ao Bio_{HV}, o qual apresenta um valor de OIT três vezes maior em relação a secagem por método convencional (Bio_{H}), entretanto, já o Bio_{C} originou um impacto menor. O valor de OIT de Bio_{HM} demonstrou um resultado inesperado, pois o mesmo se apresentou como 27% maior em relação ao do Bio_{H}, sendo ambos aquecidos a 105ºC por uma hora. Conclui-se então que a irradiação proveniente de micro-ondas ocasiona um impacto pequeno nos ésteres

insaturados, além de ser muito mais ativo nas moléculas de água em razão do efeito magnético acoplado.

Jain e Sharma (2011) revisaram metodologias utilizadas para fins de determinação da estabilidade a oxidação e térmica do biodiesel. Este, assim como suas blendas, está passível de sofrer deterioração quando estocados por um longo tempo. Isto ocorre em virtude de vários fatores e torna questionável a qualidade do mesmo. Neste estudo foi possível concluir que em relação aos métodos de TGA/DTA, estes são efetivos para verificar a deterioração de óleos em razão da temperatura a que são submetidos, utilizando como parâmetros as energias de ativação obtidas nas curvas de TGA/DTA em diferentes razões de aquecimento na presença de ar.

Tavares *et al* (2011) estudaram as consequências da insaturação de uma cadeia de éster de biodiesel sobre sua estabilidade oxidativa. O biodiesel derivado do girassol apresenta uma grande quantidade de gorduras provenientes de ácidos insaturados, especialmente de ácidos oleicos (C18:1) e de ácidos linoleicos (C18:2), os quais são mais propícios ao processo de oxidação. Isto ocorre em razão da estrutura molecular original do óleo. Em alguns países, assim como no Brasil, ocorre a adição de aditivos antioxidantes, naturais e/ou sintéticos, ao biocombustível, a fim de atender a legislação e prevenir a oxidação de produtos derivados dos ácidos. Foi estudada a estabilidade oxidativa do biodiesel de girassol procedente da rota etílica e aditivado com diversos percentuais dos antioxidantes butil hydroxitolueno (BHT) e t-butilhidroquinona (TBHQ), definindo a sua ação através de análise por calorimetria exploratória diferencial sob Pressão – P-DSC (*Pressure differential scanning calorimetry*) e pelo método Rancimat, isto é, uma análise de estabilidade oxidativa acelerado determinado pela Norma Europeia EN14112. Os resultados apresentaram a mesma tendência a oxidação, portanto, conclui-se que é possível utilizar o P-DSC como uma opção a metodologia Rancimat para determinar a estabilidade oxidativa do biodiesel. Foi possível observar que a adição do antioxidante TBHQ ao biodiesel, em concentrações de 2000 e 2500 $mg.kg^{-1}$, aumenta o tempo de indução a oxidação (a Resolução ANP 7/2008 estipulou 6 horas como limite mínimo na utilização deste método), além de obter o melhor desempenho entre os antioxidantes analisados. A utilização do antioxidante BHT adicionado ao biodiesel de Girassol, nas concentrações de até 2500 $mg.kg^{-1}$, não satisfez os parâmetros da ANP.

Santos *et al* (2012) realizaram um estudo sobre a síntese de biodiesel de dendê e sua estabilidade térmica através dos modelos cinéticos de isoconversão fundamentado em metodologias integrais e de aproximação, como por exemplo: Fynn-Wall-Ozawa e o modelo livre de Vyazovkin, assim como o processo termoxidativo do biodiesel de dendê através de termogravimetria. Obtiveram-se curvas termogravimétricas através de amostras, as quais foram sujeitas a temperaturas entre 25ºC e 6000ºC, com uma rampa de aquecimento de 10ºC.min^{-1}, sob uma atmosfera dinâmica com um fluxo de 25mL.min^{-1} de nitrogênio. Utilizaram-se amostras com aproximadamente 5mg. Um ano após o processo de armazenamento de 0, 24, 48, 72, 96, 120, 144 e 168 h na estufa a 70ºC, ocorreram as medidas. O óleo de dendê e seu biodiesel foram submetidos a estudos cinéticos através dos resultados apresentados pela análise termogravimétrica nas condições indicadas. Foi possível observar através das curvas de TG que ocorreu 99,1% de perda de massa do biodiesel de dendê na faixa de temperatura entre 200ºC e 350ºC. Ocorreram duas perdas de massa referentes ao óleo de dendê, sendo que a maior delas se sucedeu entre 325ºC e 486ºC. Os métodos citados apresentaram, para o óleo, um valor de energia de ativação médio de 184,6 kJ.mol^{-1} e 191,3 kJ.mol-1, e para o biodiesel, de 64,1kJ.mol^{-1} e 65,3 kJ.mol^{-1}. Essa diferença entre os valores de energia de ativação do óleo e do biodiesel está relacionada ao tratamento matemático de cada modelo, já que as curvas obtiveram comportamentos semelhantes.

Castelló et al. (2011), determinaram dados cinéticos de termoprocessamento de glicerol utilizando métodos iso-conversionais de Ozawa–Flynn–Wall e Blazejowski , utilizado análises termogravimétricas a diferentes razões de aquecimento. Os resultados mostraram que o glicerol, quando aquecido de 30 a 600 ^{o}C à pressão atmosférica não apresenta apenas volatilização. As energias de ativação calculadas a diferentes graus de conversão mostram que quando a perda de massa é inferior a 40% há apenas volatilização. Para conversões maiores ocorre também parcial decomposição térmica ou dissociação do glicerol.

Leonardo et al (2012), desenvolveram um método alternativo de estudo de estabilidade à oxidação de biodesel etílico e metílico de soja. O método usa análise por DSC utilizando atmosfera de oxigênio estática a baixa pressão (80 psi) a 110°C. que favoreceu a melhor diferenciação de tempo de oxidação no estudo da ação de diversos antioxidantes utilisados em concentrações de 250, 500, e 1000 mg.kg^{-1}. Os resultados foram comparados com os obtidos

aplicando método por Rancimat, observando-se que o método desenvolvido, usa menores massas de amostra, e fornece resultados em menor tempo. O DSC de baixa pressão detecta e mede o tempo de ocorrência de qualquer processo oxidativo que ocorre na fase líquida, independentemente de se formarem produtos gasosos, condição necessária para a determinação do tempo de indução de oxidação pelo método Rancimat. Este tem como base de medida o tempo necessário para gases formados por oxidação modificarem a condutividade elétrica da fase aquosa da célula principal de medida do equipamento Rancimat, quando por ela são conduzidos por uma corrente de ar.

2.4 Óleo diesel

O óleo diesel apresenta este nome em referência ao engenheiro Rudolf Christian Karl Diesel, nascido em 1958, na cidade de Paris, França, sendo ele o primeiro a utilizar óleo de amendoim como forma de combustível para motores de combustão interna a pistões. (MOTHÉ *et al*, 2005; ANDRADE, 2009).

O óleo diesel é composto por uma complexa mistura de hidrocarbonetos, compostos orgânicos constituídos por átomos de carbono e hidrogênio. Os hidrocarbonetos dividem-se em classes, e a partir destas, pelo tamanho das moléculas. Estas classes diferem-se entre si pela razão entre os átomos de hidrogênio e de carbono, e também pelo arranjo dos átomos. Uma família de hidrocarbonetos é composta por uma classe que compartilha entre si características estruturais. As principais classes de hidrocarbonetos são: parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos (OBERT, 1971). A Figura 2.7 apresenta as fórmulas gerais e as fórmulas estruturais de cada classe de hidrocarbonetos.

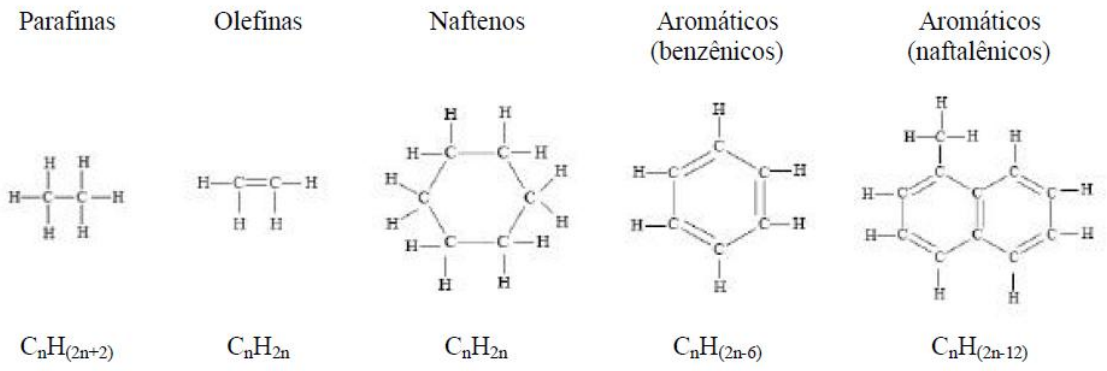

Fig. 2.7 - Fórmulas gerais e estruturais de diferentes classes de hidrocarbonetos (adaptado de OBERT, 1971)

O óleo diesel é basicamente uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, constituídos em sua maioria por moléculas contendo de 8 a 40 átomos de carbono. A mistura de diferentes proporções destas três classes de hidrocarbonetos presentes no diesel determina as propriedades físicas do combustível final.

É constituído também por outras substâncias as quais possuem átomos de enxofre, nitrogênio, metais, oxigênio, entre outros, em sua fórmula química, porém em menor quantidade. Essas substâncias exercem influência sobre algumas propriedades do combustível, como por exemplo: viscosidade, densidade e ponto de fulgor. (CHEVRON, 2012; ANP, 2012)

É um produto de comportamento inflamável, tóxico, volátil, e de odor característico. É ligeiramente mais denso que o querosene e pode ser destilado na faixa de temperatura entre 250ºC e 400ºC.

O óleo diesel pode ser obtido através de três processamentos de refino de petróleo, os quais se referem à destilação atmosférica, à destilação a vácuo e o coqueamento retardado, conforme diagrama da Figura 2.8. Após esses processos, o óleo diesel produzido encaminha-se para a unidade de hidrotratamento (HDT). Nesta unidade de hidrotratamento, o óleo diesel submete-se a hidrogênio sob pressão, que reage com alguns compostos que contém enxofre, nitrogênio, oxigênio, olefinas e metais. O produto resultante é um combustível de alta pureza.

Este por sua vez pode misturar-se a frações de derivados não tratados, porém é necessário que o combustível final esteja de acordo com as especificações estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP).

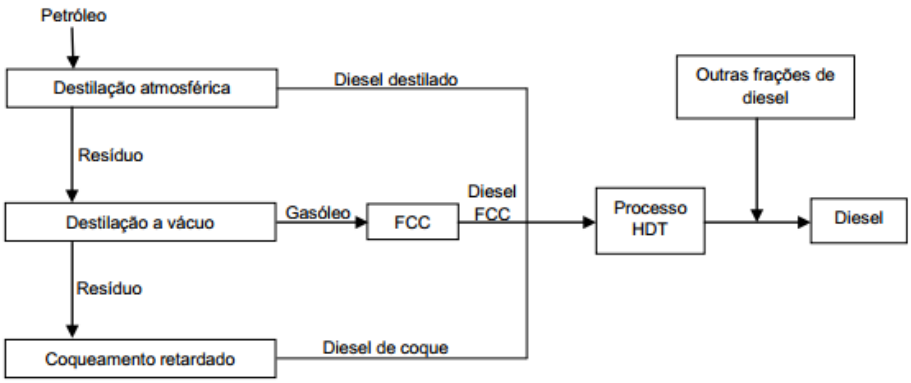

Fig. 2.8 - Processo de obtenção de óleo diesel através do refino de petróleo.

A comercialização de óleo diesel automotivo em território nacional foi determinada através das especificações publicadas na Portaria ANP Nº 310, de 27/12/2001. A Resolução ANP Nº 12, de 22/03/2005 estabeleceu alterações, tais como a instituição de dois tipos de óleo diesel: o tipo metropolitano e o tipo interior. A Resolução ANP Nº50 de 23/12/2013 instituiu o disel tipo A e diesel tipo B, e teores de enxofre máximos de 10ppm e 500ppm para ambos em função das regiões e características da frota.

Oliveira (2012) desenvolveu uma pesquisa sobre a influência da presença de biodiesel no comportaqmento térmico do diesel. Verificou que a estabilidade térmica das misturas analisadas (B 2,5, B 5, B 10 e B 20), diminui quanto menor a temperatura do seu ponto de fulgor. Esse estudo, visando sua aplicação prática para escolha de combustíveis alternativos para motores diesel, foi feito em sua grande parte utilizando análises por termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizando diferentes razões de aquecimento constantes em presença de ar. A partir de métodos isoconversionais que não dependem do modelo cinético das transformações, foram obtidas as energias de ativação em função dos graus de conversão a partir das análises TG e DTG. Os resultados indicaram ser a mistura B5 a de menor energia de ativação inicial, portanto a que

apresentará, entre as misturas estudadas e em relação ao próprio diesel usado nas mesmas, o menor atraso de ignição em seu uso em motores diesel.

2.5 Sistema de lubrificação

O sistema de lubrificação sofre diversas exigências. Desta forma o mesmo pode sofrer influência da presença de biodiesel no combustível, com efeitos de magnitudes diferentes.

Os veículos comerciais, os quais representam o maior mercado de motores de ciclo diesel, assim como seus consumidores, necessitam de produtos confiáveis, que não interfiram nas características de potência do motor, e da mesma forma de produtos duráveis, que garantam a economia de combustível. (ODAJIMA, 1994).

É de suma importância garantir a efetividade do sistema de lubrificação em todas as partes móveis do motor nas circunstâncias de operação nas quais o motor deve funcionar. Desta forma, existe certa preocupação com os possíveis efeitos do biodiesel, parte integrante da matriz energética, sobre o atrito e desgaste do motor. (TUNG e McMILLAN, 2004).

É possível definir um lubrificante como uma substância em forma gasosa, líquida ou sólida, a qual tem a capacidade de diminuir o atrito, calor e/ou desgaste que possa existir entre duas superfícies sólidas em movimento relativo entre si. (SCHILLING e BRIGHT, 1977).

Por sua vez, o verbo lubrificar significa, por definição, impedir a união de duas superfícies em movimento relativo entre si fazendo uso de uma camada de material de baixo atrito. A lubrificação existe de forma a reduzir o atrito ou outra possível deterioração superficial, utilizando um lubrificante entre duas superfícies, a fim de que estas deslizem ou movimentem-se entre si, com baixo atrito, evitando sua deterioração. (PURQUÉRIO, 1983 apud BORMIO, 1992).

O sistema de lubrificação é constituído por um reservatório, denominado “cárter”, uma bomba de óleo, um filtro de óleo, mancais, tubulações, canais, galerias e óleo lubrificante. O óleo

presente no reservatório, ou cárter, é bombeado de forma constante para o filtro de óleo, onde parte de suas impurezas ficam retidas, e de forma sequencial para várias partes do motor.

O contato existente entre os cames e os tuchos precisa ser lubrificado de forma a impedir o desgaste excessivo e garantir o bom funcionamento do motor. É necessário que se forme uma camada de óleo entre o pistão, os anéis e a parede dos cilindros com o objetivo de prevenir o desgaste, confinar os gases da câmara de combustão e minimizar o atrito. Por fim, um filme de lubrificante deve evitar o contato das superfícies metálicas presentes no mancais. (TAYLOR, 2004).

Lubrificantes típicos fabricados para motor devem proteger o comando de válvulas, mancais e pistão, apesar de existirem diferentes necessidades de lubrificação nesses componentes. O coeficiente de atrito e a distinção entre os regimes de lubrificação pela espessura da camada de óleo necessária determinam as características do lubrificante a ser utilizado.

Existem três regimes de lubrificação: a lubrificação limite, a lubrificação mista e a lubrificação hidrodinâmica.

Denomina-se lubrificação limite como aquela em que a espessura do óleo é muito pequena em relação a rugosidade das superfícies, além disso, o contato entre essas superfícies ocorre de maneira repetida. Assim, neste tipo de lubrificação ocorre o efeito de desgaste das superfícies, sendo necessária a adição de aditivos ao lubrificante, a fim de reduzir o desgaste a níveis aceitáveis. (OLIVER, REUTER e SENDRA, 1982).

Por sua vez, o regime misto de lubrificação está relacionado à ocorrência de contato intermitente entre as superfícies metálicas. A espessura da camada de óleo lubrificante se assemelha a rugosidade das superfícies. (TAYLOR, 2004).

A lubrificação hidrodinâmica refere-se às condições em que as superfícies móveis não se encostam, pois estas são totalmente separadas por um filme de óleo. Desta forma, a espessura desta camada de óleo é maior em relação à rugosidade das superfícies ($d > R$). O único atrito existente neste regime de lubrificação ocorre devido à viscosidade do fluído. (OLIVER,

REUTER e SENDRA, 1982). As funções principais de um lubrificante de uso automotivo estão no Quadro 2.1

Quadro 2.1 Lista das funções principais de um lubrificante de uso automotivo

Função	Comentários
Redução de Atrito	Reduz a perda de energia para movimentar o mecanismo e a geração de calor local.
Redução de Desgaste	Necessidade óbvia de aumentar a vida útil e diminuir os custos com manutenção.
Arrefecimento	No motor, o lubrificante é o primeiro agente de transferência de calor entre as partes expostas ao calor da combustão (pistão) e o sistema de lubrificação (cárter, camisas de cilindro dentre outras).
Anti-corrosão	Pela própria degradação ou por contaminação de produtos da combustão, o lubrificante pode se tornar ácido e corroer metais. Ambientes úmidos e pouco uso também podem causar oxidação de componentes ferrosos. O lubrificante deve conter todos esses efeitos.
Ação Detergente	O óleo deve prevenir a aderência de resíduos nas partes mecânicas oriundas de sua própria degradação e contaminação por combustível. Depósitos, tais como carvão, verniz ou borra, podem interferir na correta e eficiente operação do motor. Nos casos extremos, os anéis de êmbolo podem se tornar"stuck" (travar), e as passagens de óleo bloqueadas, se o óleo não prevenir esses efeitos. Prevenção de depósitos e dispersão de contaminantes estão incluídos neste tópico.
Vedação	O óleo deve ajudar a formar o selo entre êmbolo, anéis e parede dos cilindros.

(adaptado de Carreteiro e Moura (1998); Tung e McMillan (2004) e Taylor (2004))

A redução do atrito recorrente aos efeitos relativos à composição do óleo lubrificante em relação a seus aditivos aparece apenas nos regimes de lubrificação limite e lubrificação mista. A lubrificação hidrodinâmica não permite que haja efeitos dos aditivos do óleo sobre o atrito. Isto poderá ocorrer somente se a viscosidade do lubrificante for alterada. (OLIVER, REUTER e SENDRA, 1982).

O desempenho das funções de um lubrificante no motor é determinado pela qualidade do mesmo, e está relacionado à composição química resultante da origem do petróleo, do processo de refino e do balanceamento da formulação. (CARRETEIRO e MOURA, 1998).

As propriedades químicas e físicas do lubrificante são responsáveis por realizar a lubrificação. As características físicas são determinantes para a capacidade do lubrificante de

operar sob o regime de lubrificação hidrodinâmica. Já as características químicas são importantes para o bom funcionamento do sistema de lubrificação limite. Essas características estão relacionadas em parte a composição química do óleo base e em parte a composição química dos aditivos. (HSU, 2004).

Algumas das propriedades físicas e químicas que distinguem os óleos lubrificantes são: viscosidade, densidade, propriedades térmicas como calor específico, condutividade e difusidade, temperaturas características como o ponto de fulgor, ponto de ebulição, ponto de fluidez, ponto de inflamação, volatilidade e evaporação, estabilidade a oxidação, estabilidade térmica, tensão superficial, número de neutralização e resíduo de carbono, propriedades óticas, como o índice de refração, compatibilidade e solubilidade de aditivos, impurezas e contaminantes, como água, enxofre, cinzas e cloro, e solubilidade de gases em óleo.

Outra característica importante relacionada à qualidade do óleo é a sua resistência a degradação em serviço, que se refere a sua vida útil. Esse aspecto é tão considerável quanto o desempenho inicial, pois existe o risco de causar dano a algum componente mecânico. (STACHOWIAK e BATCHELOR, 1993).

A comprovação da qualidade de um lubrificante se dá somente através da aplicação e avaliação de sua performance em funcionamento. (CARRETEIRO e MOURA, 1998).

O funcionamento do óleo lubrificante em condições extremas de temperatura e pressão e sua tolerância a substâncias contaminantes devem ser considerados durante sua formulação. É importante também que o desempenho do óleo mantenha suas funções enquanto durar o período recomendado pelo fabricante do veículo. (TAYLOR, 2004).

A vida útil dos óleos lubrificantes é finita, apesar de terem aumentado de forma considerável ultimamente. O óleo lubrificante pode sofrer um processo de degradação, tornar-se oxidado, e contaminar-se com combustível, fuligem e outros produtos resultantes da combustão, ou até mesmo com o líquido de arrefecimento. Esta ação de contaminantes pode ocasionar a desativação ou o esgotamento dos componentes aditivos. (CAINES e HAYCOCK, 1996).

Entre as principais fontes de contaminação, podem ser destacados a poeira, partículas metálicas derivadas de desgastes das peças e subprodutos gerados pela combustão, como por exemplo: água, ácidos, fuligem e a diluição por combustível. (BORMIO, 1995).

Uma quantidade representativa de substâncias produzidas através da combustão pode fluir através dos anéis de pistão, contaminando o óleo do reservatório (cárter), e ocasionar efeitos variados. Essas substâncias provenientes da combustão são: dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio, componentes ácidos e resíduos de hidrocarbonetos. (CAINES e HAYCOCK, 1996).

Nwafor e Rice (1995) realizaram uma análise comparativa da utilização de éster metílico de colza em substituição ao óleo diesel em um motor em que não ocorreram modificações. Dados indicam que o éster metílico de colza apresenta uma viscosidade alta, com um valor de 55, 2 cP, em relação a viscosidade do óleo diesel, com um valor de 4,5 cP. Concluiu-se que a utilização do biodiesel originou uma diluição maior do óleo lubrificante ocasionada por combustível, em razão de sua baixa volatilidade.

Capítulo 3 – Materiais e métodos

3.1. Materiais

3.1.1. Biodiesel

O biodiesel industrial puro utilizado nas análises, fabricado a partir de óleo de soja, obteve sua análise, assim como a caracterização de suas propriedades físico-químicas de acordo com os parâmetros especificados na Resolução ANP Nº 7, de 19.03.2008 - DOU 20.03.2008. As análises apresentaram resultados demonstrados no Quadro 3.1.

Quadro 3.1 - Características físico-químicas do biodiesel utilizado

Ensaio	Unidade	Resultado	Especificação (1)	Métodos
Aspecto a 20ºC	-	LII	Límpido e Isento de Impurezas	Visual
Massa Específica a 20°C	kg/m³	880,85	850 - 900	ASTM D 4052
Viscosidade Cinemática a 40°C (2)	mm²/s	4,166	3,0 - 6,0	ASTM D 445
Teor de água	mg/kg	197,4	Máximo 500	ASTM D 6304
Contaminação Total	mg/kg	3,18	Máximo 24	EN 12662
Ponto de Fulgor	°C	146	Mínimo 100,0	ASTM D 93
Teor de Éster (2)	% massa	96,7	Mínimo 96,5	EN 14103
Resíduo de Carbono (100% da amostra)	% massa	0,0019	Máximo 0,050	ASTM D 4530
Cinzas Sulfatadas	% massa	0,0021	Máximo 0,020	ASTM D 874
Enxofre Total (2)	mg/kg	0,4	Máximo 50	ASTM D 5453
Sódio + Potássio	mg/kg	<0,0125	Máximo 5	EN 14538
Cálcio + Magnésio	mg/kg	0,12	Máximo 5	EN 14538
Fósforo	mg/kg	<0,0046	Máximo 10	ASTM D 4951
Corrosividade ao Cobre	-	1b	Máximo 1	ASTM D 130
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	°C	-1	Máximo 19	ASTM D 6371
Índice de Acidez	mg/g	0,337	Máximo 0,50	EN 14104
Glicerina Livre	% massa	0,006	Máximo 0,02	ASTM D 6584
Glicerina Total	% massa	0,216	Máximo 0,25	ASTM D 6584
Monoglicerídeos	% massa	0,684	Anotar	ASTM D 6584
Diglicerídeos	% massa	0,185	Anotar	ASTM D 6584
Triglicerídeos	% massa	0,044	Anotar	ASTM D 6584
Metanol (2)	% massa	0,07	Máximo 0,20	EN 14110
Índice de Iodo	g/100 g	130,72	Anotar	EN 14111
Estabilidade à Oxidação a 110°C	horas	11,89	Mínimo 6	EN 14112

Dados reportados do certificado de análise nº 020 / 2012.
Notas: (1) Conforme Resolução ANP Nº 7, de 19.03.2008 - DOU 20.03.2008.
(2) Análise realizada no Laboratório BSBIOS Marialva
(3) Os Resultados apresentados valem única e exclusivamente para a amostra ensaiada.

3.1.2 Óleo lubrificante

O óleo lubrificante utilizado no estudo para motores diesel que operam em condições severas, de classificação SAE 15W40 e categoria de serviço API CI-4, ACEA E-7. Suas características estão descritas no Quadro 3.2.

Quadro 3.2 Características do óleo lubrificante utilizado nas análises.

Propriedades:	**Unidade:**	**Método:**	**Valor:**
Ponto de fluidez	^{o}C	ASTM D97	-36
Ponto de fulgor COC	^{o}C	ASTM D92	230
Densidade	Kg/L	ASTM D4052	0,888
Cinzas sulfatadas	%	ASTM D874	1,45
Número básico total	mgKOH/g	ASTM D2896	10,5
Índice de viscosidade		ASTM D2270	139
Viscosidade dinâmica (-20°C)	mPas	ASTM D5293	6700
Viscosidade cinemática (100°C)	mm^2/s	ASTM D445	14,7
Viscosidade cinemática (40°C)	mm^2/s	ASTM D445	109

Fonte: Dados do fabricante.

3.1.3 Amostras analisadas

As análises foram feitas em amostras de óleo lubrificante com adição de biodiesel em diferentes proporções. Prepararam-se amostras contendo 0%, 2%, 4% e 8% em massa de biodiesel em óleo lubrificante, denominadas B0 (lubrificante puro), B2, B4 e B8 respectivamente. Foi analisado também o biodiesel puro, denominado B100.

Como exemplos são mostradas na figura 3.1 frascos com o lubrificante e as misturas dos casos B2 e B8, cabendo ressaltar a homogeneidade observada das misturas face à total miscibilidade dos dois líquidos em todos os casos estudados.

Fig. 3.1 – Frascos contendo õleo lubrificante B0 e as misturas com 2 e 8% de biodiesel (B2e B8)

3.2 - Metodologia analítica

3.2.1 Teste de oxidação térmica com bomba rotativa

O Lubrificante puro (B0), o biodiesel puro (B100), e as misturas B2, B4 e B8 foram testadas conforme método ASTM D 2272, descrito sumariamente no capítulo 2 (ítem 2.2.2). O teste foi realizado em temperatura constante de 150ºC e pressão inicial de 90 Psi, em presença de

água e catalizador de Cobre. As variações de pressão e respectivas temperaturas foram registradas em quadro e gráfico. A queda de pressão se dá pela transferência de Oxigênio da fase gasosa para fase líquida, devido ao processo de oxidação do lubrificante. O tempo em minutos, para uma queda de 25,4 psi abaixo da pressão máxima atingida, foi observado para cada amostra. Quanto menor for este tempo, menor é a estabilidade oxidativa da amostra.

O equipamento utilizado, fabricado conforme especificado pelo método método ASTM D 2272, está mostrado na Figura 3.2 a. O mesmo tem um sistema de controle analógico de temperatura. Na parte b pode se ver o medidor de pressão com registrador circular onde o valor pressão é gravada em tempo real, a bomba de pressão aberta, a tampa da bomba acoplada ao eixo de rotação e o copo de vidro contendo a amostra que é colocado no vaso de pressão. Conforme pode-se ver na parte superior do eixo de rotação oco de aço inox, há uma entrada em "T", à qual é adaptada uma vávula, para admissão e pressurização inicial da bomba com oxigênio, após o copo com amostra e serpentina de cobre estarem inseridos na bomba tampada.

(a)

(b)

Figura 3.2 - Equipamento usado para o ensaio RBOT (a), e de partes do mesmo (b).

.

A serpentina de cobre, que age como catalisador da oxidação é mostrada na Figura 3.3 a, após seu uso. Também é mostrada a amostra oxidada, que fica opaca e escurecida face aos produtos de oxidação que precipitam dentro da mesma, conforme pode-se ver na parte b da figura 3.3b.

(a)

(b)

Fig. 3.3 - Fotos da serpentina de cobre usada como catalisador de oxidação e de duas amostras oxidadas após uso no ensaio RBOT.

3.2.2 Análises termogravimétricas

Amostras das misturas (B2, B4 e B8), do óleo lubrificante puro (B0) e do biodiesel puro (B100) foram analisadas por termogravimetria (TG). As análises foram realizadas em equipamento de análise termogravimétrica simultânea à análise termica diferencial , modelo Q 600, da TA Instruments (Figura 3.4). A faixa de aquecimento utilizada variou entre 25ºC e 600ºC.

À direita da Figura 3.4 fica a balança fixa e à esquerda fica o forno que é movel na direção horizontal para abrir e fechar o sistema na hora de respectivamente, retirar ou colocar

uma amostra. Na foto aparece a ponta de saida de gases do forno cujo detalhamento, assim como o dos termopares e do sistema de medida de massa da balança foi mostrado na Figura 2.4.

Fig. 3.4 - Vista do equipamento de análise simultânea TG/DTA utilizado da TA Instruments, modelo Q600. (adaptado de TA Instruments 2014)

Com o objetivo de obter as energias de ativação por termogravimetria, realizaram-se análises cinéticas com razões de aquecimento de 10ºC.min^{-1}, 15ºC.min^{-1} e 20ºC.min^{-1}. Foram adicionados amostras da ordem de 5mg em cadinhos abertos de alumínio. Utilizou-se um cadinho novo para cada análise, a fim de evitar a interferência de possíveis resíduos de uma análise em uma análise subsequente. Os cadinhos foram apoiados sobre o suporte de amostras de alumina do equipamento, internamente recoberto por platina. Usou-se como referência o mesmo tipo de cadinho de alumínio aberto e vazio.

Para as análises de estabilidade térmica foi utilizada uma vazão de 100 mL.min^{-1} de nitrogênio como gás de arraste. Para as análises de estabilidade oxidadtiva foi utilizada uma vazão de 100mL.min^{-1} de ar sintético.

Obtiveram-se as curvas de termogravimetria e termogravimetria derivada (DTG) pelo software de tratamento de dados denominado Universal Analysis do fabricante. As mesmas foram utilizadas com o objetivo de visualizar melhor a ocorrência de perda de massa em função do tempo em cada temperatura.

3.2.3 Análises Térmicas Diferenciais

Realizaram-se as análises térmicas diferenciais (DTA) das misturas (B2, B4 e B8), do óleo Lubrificante puro (B0) e do biodiesel puro (B100) no mesmo equipamento, nas mesmas condições de gases de arraste e razões de aquecimento e simultaneamente ás análises termogravimétricas e termogravimétricas derivadas, a fim de se observar os efeitos térmicos em função da temperatura e tipo de mistura, em cada razão de aquecimento.

3.2.4 Determinação de estabilidade térmica

É possível obter a estabilidade térmica de uma substância através da temperatura de "onset" (Tonset) de perda de massa, a qual é determinada pela curva TG em atmosfera inerte. A determinação desta temperatura é medida pela intersecção das tangentes à curva TG tomadas em pontos da curva TG antes e depois da ocorrência de perda de massa. Após a perda de massa, o ponto através do qual se tira uma tangente é em geral o ponto referente ao máximo do pico DTG dessa perda de massa.

Na temperatura de onset a volatilização da substância já está bem estabelecida, em geral iniciando-se a temperatura inferior. Se a substância for um combustível orgânico, e o ambiente onde é aquecida for ar, há a possibilidade de os vapores gerados entrarem em ignição, dependendo das condições de temperatura, pressão, concentração dos mesmos e concentração do comburente (oxigênio). Por outro lado, a estabilidade de combustíveis orgânicos em ambiente oxidante (estabilidade termo-oxidativa) ocorre em geral a menores temperaturas que em ambientes inertes, face à possibilidade de nesse ambiente serem formados produtos oxidados mais voláteis.

3.2.5 Métodos para determinação de energias de ativação

Uma transformação a certa conversão possui uma energia de ativação (E_α), a qual pode ser determinada através de métodos isoconvercionais. Tais métodos utilizam informações provenientes de análises termogravimétricas, não isotérmicas e com razões de aquecimento constantes, como por exemplo, os métodos desenvolvidos por Osawa Flynn-Wall e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). Os mesmos não dependem de um modelo cinético de transformação ("free-kinetics").

É possível determinar a energia de ativação (E_α) das transformações através desses métodos isoconvercionais aplicados, em função do grau de conversão, o que possibilita observar uma possível mudança no mecanismo da transformação de acordo com o grau de conversão de cada produto, enquanto providencia dados sobre uma maior ou menor dificuldade na ocorrência da transformação.

A fim de verificar a influência do biodiesel na estabilidade termo-oxidativa do lubrificante, utiliza-se a enegia de ativação (E_α), a qual permite tal verificação em função do grau de conversão α. A energia de ativação também pode ser utilizada como parâmetro para avaliar um combustível em relação direta com o atraso da ignição do mesmo pela da Equação 1. (LEIVA *et al*, 2006).

$$\tau = f\,(e^{-E\alpha/RT} / p^{b}) \qquad \text{(Eq 1)}$$

Onde:

τ = atraso de ignição;

p = pressão;

T = temperatura;

R = constante universal dos gases;

Eα = energia de ativação;

b = coeficiente cinético.

3.2.5.1 Método de Ozawa Flynn-Wall com aproximação de Doyle

O método isoconversional de Ozawa-Flynn-Wall com aproximação de Doyle foi aplicado com objetivo de observar se o mecanismo de transformação era o mesmo enquanto ocorria o processo de aquecimento dos produtos estudados, para tal foi feita a análise da energia de ativação (E_α) em função do grau de conversão α. (DOYLE, 1962; SBIRRAZZUOLI *et al*, 2004).

Um método isoconversional já havia sido desenvolvido por Ozawa, Flynn e Wall. Tal método calcula o valor da energia de ativação (E_α) em função do grau de conversão α pela Equação 2, tal que o parâmetro $C(\alpha)$ é função de α. (OZAWA, 1965; OZAWA, 1970; FLYNN e WALL, 1966).

$$\ln(\beta) = C(\alpha) - E_\alpha /(RT) \qquad \text{(Eq. 2)}$$

Sendo:

β = Razão de aquecimento(ºK min^{-1}); $C(\alpha)$ = Função do grau de conversão(α); E_α = Energia de ativação (J); R = Constante universal dos gases(8,314 J K^{-1}mol^{-1}); T = Temperatura absoluta(ºK).

Utilizando-se a metodologia de Ozawa, Flynn e Wall, a energia de ativação (E_α) com a aproximação de Doyle foi aplicada segundo a Equação 3.

$$\ln(\beta) = \ln [AE_a / Rg(\alpha)] -5{,}331 -1{,}052\, E_\alpha /(RT) \qquad \text{(Eq. 3)}$$

Sendo: *A = Constante de Arrhenius; $g(\alpha)$ = Função do grau de conversão (α).*

É possível estimar a energia de ativação através do gráfico $\ln(\beta)$ em função de $1/T$, segundo a equação 3, tal que obtém-se uma reta cujos coeficientes angular (a) e linear (b) são descritos a seguir:

$$a = -1{,}052\, E_\alpha /R$$

$$b = \ln [A\, E_\alpha / Rg(\alpha)] -5{,}331$$

Para os dados de análises termogravimétricas de cada produto, provenientes de três razões de aquecimento *(β)* (10, 15 e 20 ºC.min^{-1}), aplicou-se este método, assim como para os mesmos valores e os valores diferentes de *α*, desde 0,1 a 0,4.

Desenvolveu-se um gráfico de ln*(β)* em função de 1/T para cada grau de conversão, de forma a obter as respectivas energias de ativação através do coeficiente angular da reta obtida.

3.2.5.2 Método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

Através deste modelo é possível calcular a energia de ativação com razão de aquecimento (β = dT/dt) constante. A Equação 4 representa a relação presente entre o grau da conversão, energia de ativação e a temperatura.

$$d\alpha/dt = A \text{ Exp } (-E_a/(RT)) \text{ f } (\alpha) \qquad \text{(Eq. 4)}$$

Desta forma, obtém-se a Equação 5 reordenando os termos da Equação 4:

$$\beta \, d\alpha/dT = A \text{ Exp } (-E_a/(RT)) \text{ f } (\alpha) \qquad \text{(Eq. 5)}$$

Integrando a Equação 5 a fim de usá-la em método isoconversional, obtem-se:

$$g(\alpha) = A/\beta \int \text{Exp } (-E_a/(RT))dT \qquad \text{(Eq. 6)}$$

Fazendo-se $x = -E_a/(RT)$, a equação 6 se tornaria:

$$g(\alpha) = AE_a/\beta \, (RT) \int (\text{Exp } (-x)/x^2) \, dx \qquad \text{(Eq. 7)}$$

$$\text{Fazendo-se: } p(x) = \int (\text{Exp } (-x)/x^2) \, dx \qquad \text{(Eq. 8)}$$

É possível calcular a expressão de p(x) na Equação 7 através da metodologia de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (AKAHIRA e JUNOSE, 1971), a qual tem como base o método original de Kissinger (KISSINGER, 1957), utilizando a aproximação de Coats-Redfern (COATS e REDFERN, 1964), aplicada à Equação 8.

Aplicando logarítmo neperiano e substituindo o termo p(x) definido pela Eq. 8 na Eq. 7:

$$\ln(\beta/T^2) = \ln (AR/E_\alpha\, g(\alpha)) - E_\alpha /(RT) \qquad \text{(Eq. 9)}$$

Pelo gráfico de ln (β/T^2) em função de *1/T* através da Equação 9, para um grau de conversão α constante, com dados de análises feitas com pelo menos 3 razões de aquecimento obtem-se o valor da energia de ativação (E_α) pelo coeficiente angular a da reta assim resultante, pela equação 10.

$$E_\alpha = -(a \,.\, R) \qquad \text{(Eq. 10)}$$

Sendo:

β = Razão de aquecimento(ºK min^{-1}); $g(\alpha)$ = Função do grau de conversão(α);

E_α = Energia de ativação (J); R = Constante universal dos gases(8,314 J $K^{-1}mol^{-1}$);

T = Temperatura absoluta(ºK); A = Constante de Arrhenius.

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

4.1 Análises de estabilidade termo-oxidativa por RBOT

Os resultados das análises de estabilidade termo-oxidativa do lubrificante e das misturas com biodiesel, segundo Método RBOT – ASTM D 2272 estão mostrados no Quadro 4.1.1, estando as curvas de variação de pressão apresentadas nas figuras 4.1.1 a 4.1.5.

Quadro 4.1.1- Medidas de pressão em psi por tempo em minutos do B0 ao B8 segundo método ASTM D 2272 - RBOT

Tempo (minutos)	Pressão B0 (psi)	Pressão B2 (psi)	Pressão B4 (psi)	Pressão B8 (psi)
0	80	80	80	80
5	135	135	130	135
10	182	175	176,5	182
15	192	181	185	182,5
20	191,5	182,5	185	182,5
25	190	182	185	182,5
30	190	181,5	185	182,5
35	189	180	185	181,5
40	188	179	185	180
45	187,5	178,7	185	179
50	187,5	177	185	177,5
55	186	177,5	184	177,5
60	185	176	182,5	176
65	185	175	180	174
70	185	175	177,5	173
75	185	174	177,5	172,5

Quadro 4.1.1- Medidas de pressão em psi por tempo em minutos do B0 ao B8 segundo método ASTM D 2272 – RBOT (continuação)

Tempo(minutos)	Pressão psi B0	Pressão psi B2	Pressão psi B4	Pressão psi B8
80	185	173	177,5	171,5
85	182,5	172,5	176	170
90	182,5	171,5	175	166,5
95	182	170	175	165
100	180	170	174	163,5
105	177,5	169,5	173	162,5
110	176	169	172	161,5
115	176	168	170	160,5
120	175	167,5	168,5	159
125	175	166,5	167,5	158,5
130	175	166	166	157,5
135	175	165,5	165	155
140	175	165	165	154
145	175	164,5	165	152,5
150	174	163	165	150
155	173,5	162,5	162,5	148
160	172,5	161	160	147
165	172	160	160	142,5
170	170	159,5	160	141
175	170	159	160	139
180	170	157,5	159	137,5
185	170	156,5	157,5	136

Quadro 4.1.1- Medidas de pressão em psi por tempo em minutos do B0 ao B8 segundo método ASTM D 2272 – RBOT (continuação)

Tempo(minutos)	Pressão psi B0	Pressão psi B2	Pressão psi B4	Pressão psi B8
190	168	156	155	133
195	167	155	154	131,5
200	166	154,5	153,5	129
205	165	153,5	152	127
210	164,5	153	150	125
215	164	152,5	150	124
220	162,5	151,5	149	122,5
225	162,5	151	147,5	121
230	161	150	145	119

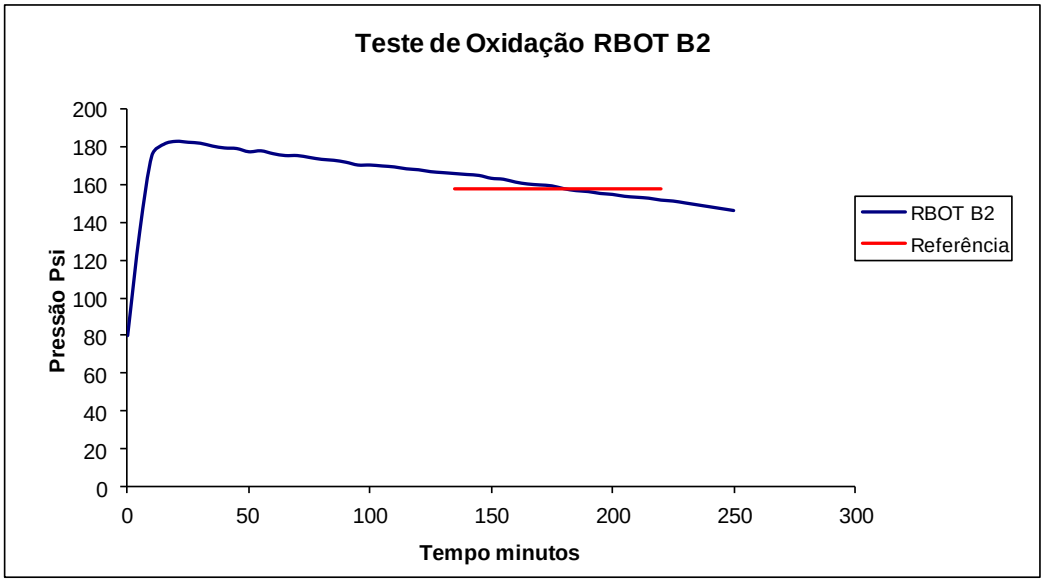

Figura 4.1.1 – Curva pressão x tempo do B2 conforme ASTM D 2272 - RBOT

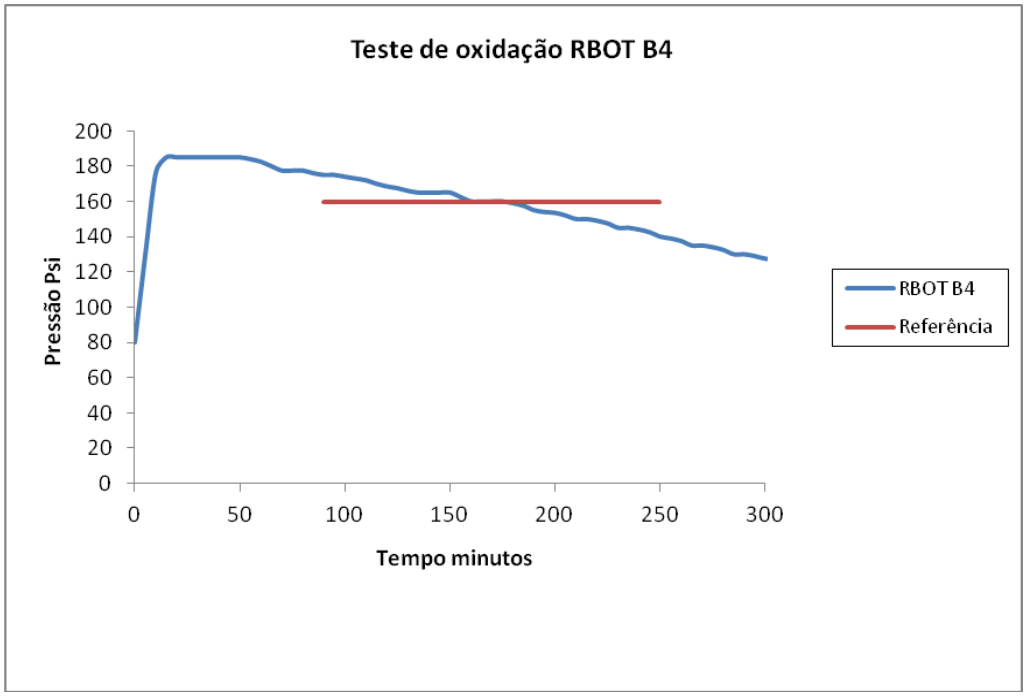

Figura 4.1.2 – Curva pressão x tempo do B4 conforme ASTM D 2272 – RBOT

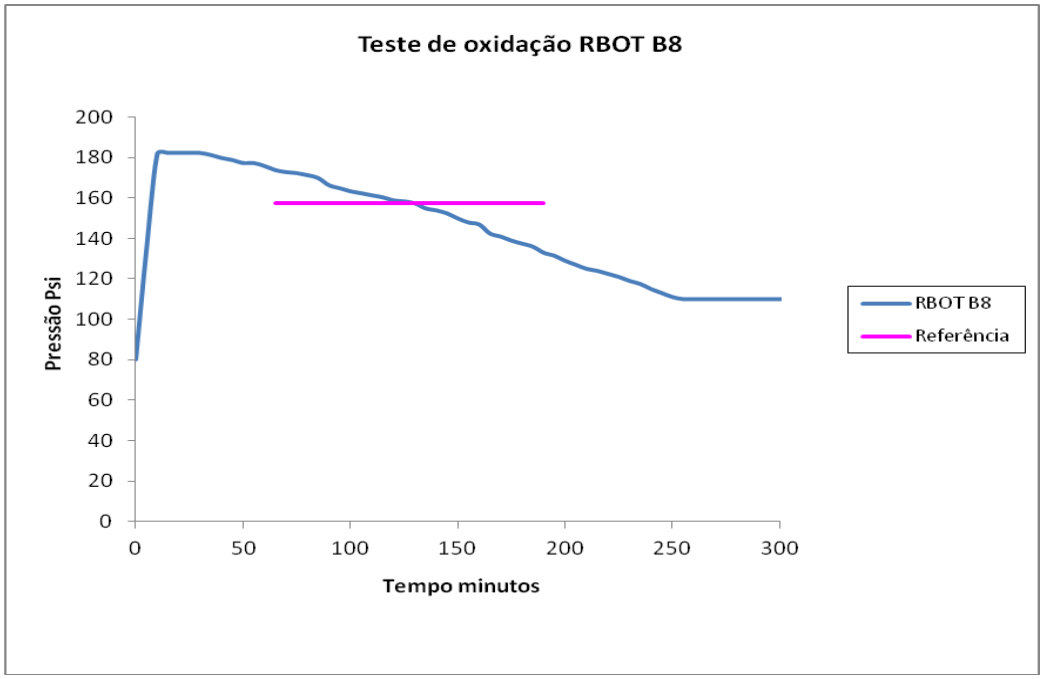

Figura 4.1.3 – Curva pressão x tempo do B8 conforme ASTM D 2272 - RBOT

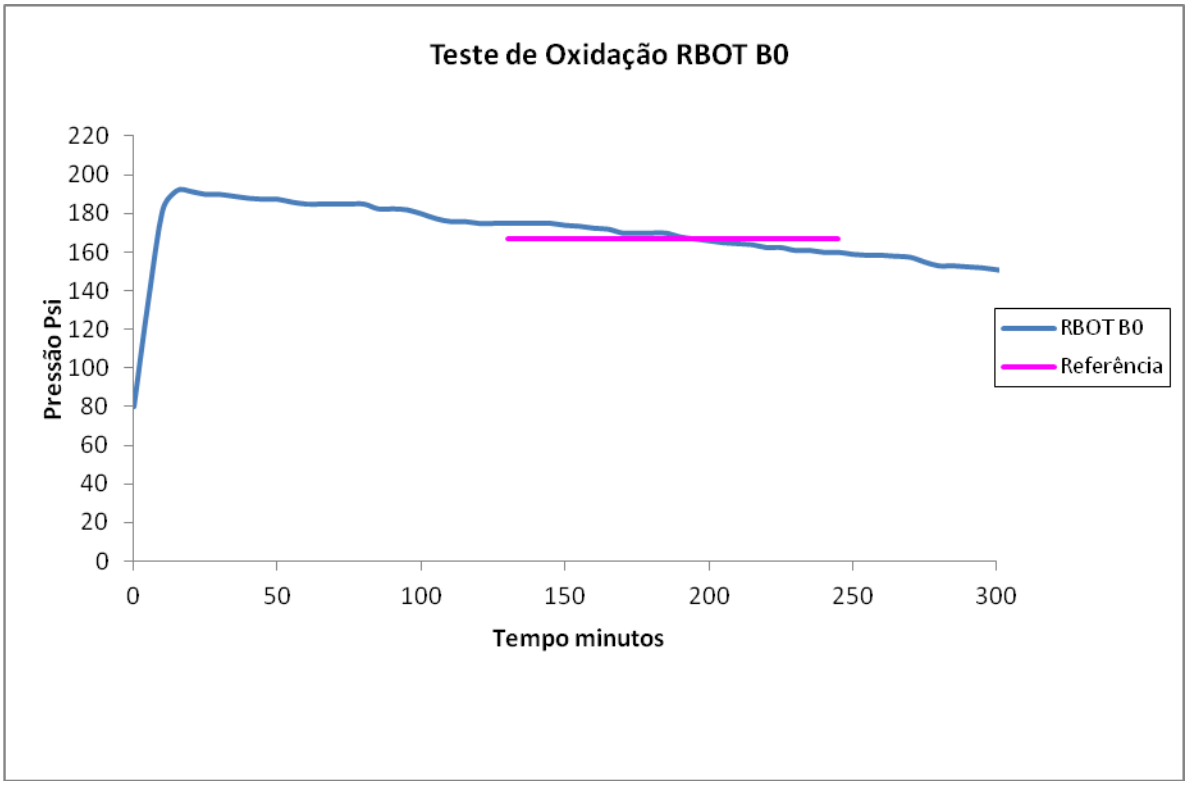

Figura 4.1.4 – Curva pressão x tempo do B0 conforme ASTM D 2272 - RBOT

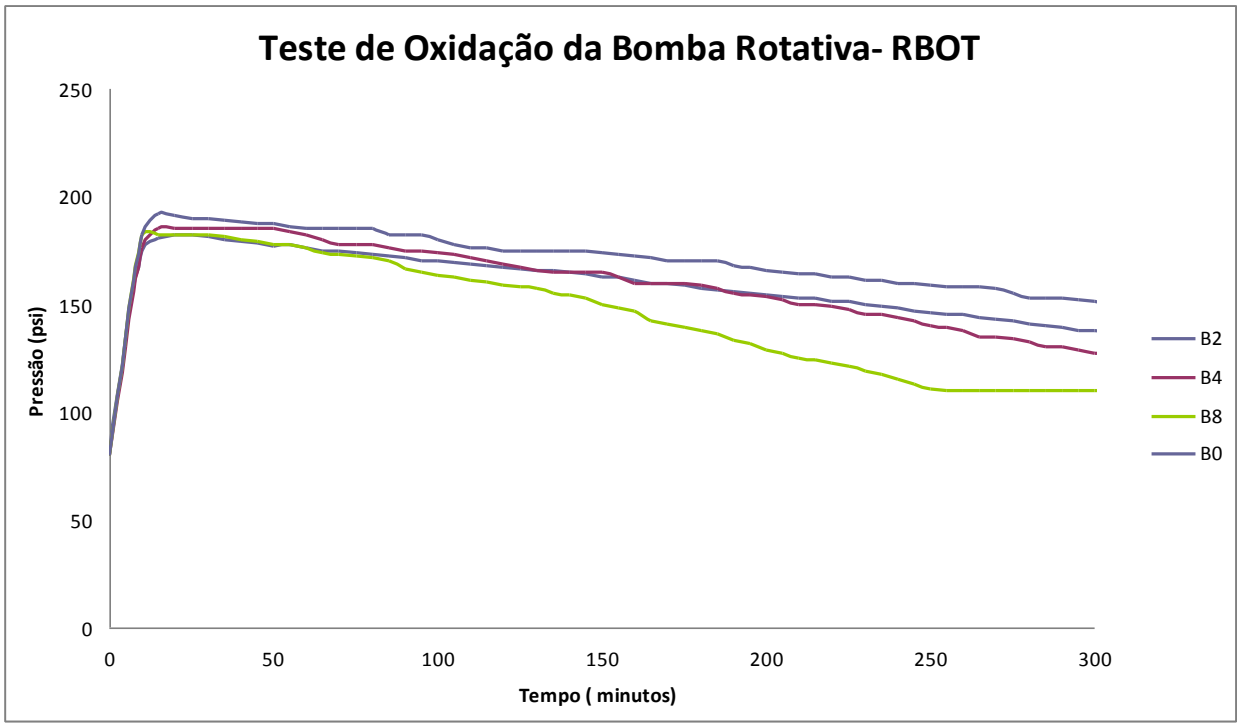

Figura 4.1.5 – Curva pressão x tempo do B0 a B8 conforme ASTM D 2272 – RBOT.

Embora os tempos totais de teste utilizados para cada amostra tenham sido diferentes, o mais importante é o tempo para uma queda de pressão aproximada de 25 psi a partir da pressão máxima, para cada caso, definido no método como um valor de referência para caracterizar um nível limite de oxidação. Desta forma as misturas apresentaram valores decrescentes do B0 ao B8, conforme quadro 4.1.2, mostrando que a estabilidade a oxidação decresce com o aumento do teor de biodiesel no lubrificante. Como mostrado na Figura 4.1.6, se admitirmos uma correlação linear, o coeficiente de correlação fica em torno de 0,95. Quando se admite um polinômio de segundo grau, o coeficiente de correlação apresenta valor de aproximadamente 0,98, o que indica um comportamento mais próximo a uma parábola com concavidade para baixo. Este comportamento aponta para velocidades cada vez maiores de degradação oxidativa na medida que o teor de biodiesel aumenta no lubrificante, ou seja, o processo de oxidação é acelerado pelo aumento do teor de biodiesel.

Quadro 4.1.2 – Tempo em minutos para queda de pressão de 25 psi.

Amostra	B0	B2	B4	B8
Tempo (minutos)	195	180	175	130

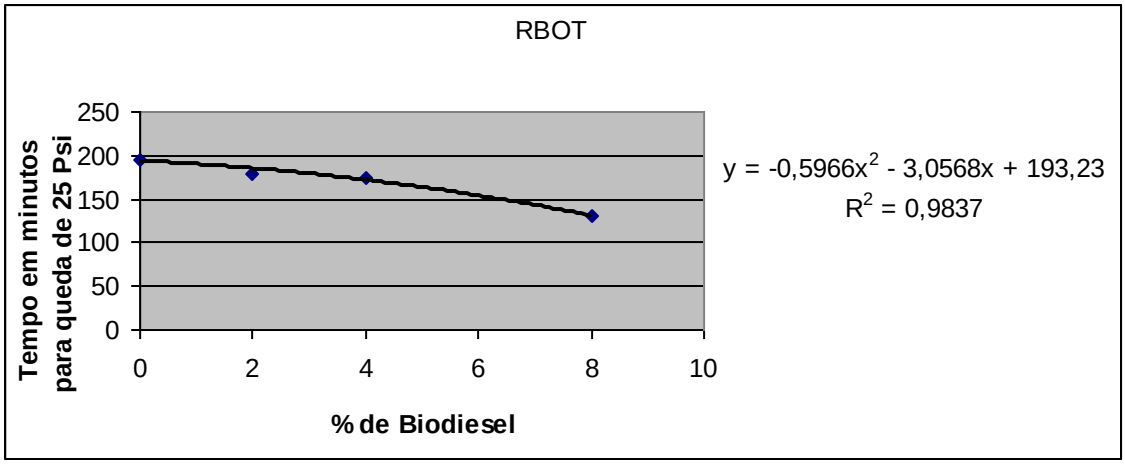

Figura 4.1.6– Curva do tempo para queda de pressão de 25 psi em função do teor de biodiesel.

4.2 Análises de estabilidade térmica e oxidativa via curvas TG/DTG

A estabilidade térmica das amostras foi avaliada pelas curvas TG /DTG em presença de nitrogênio e nas diferentes razões de aquecimento pela temperatura extrapolada de perda de massa *(onset temperature*). Para esse fim usou-se o método convencional de determinação dessa temperatura, pela interseção das tangentes à curva TG, antes e depois de estabelecida a perda de massa usando como limite superior, para traçado da tangente de perda de massa a temperatura do pico DTG correspondente. Já a estabilidade oxidativa foi avaliada da mesma forma, porém a partir de curvas TG/DTG obtidas nas diversas razões de aquecimento em presença de ar. Os resultados são mostrados no Quadro 4.2.1.

Quadro 4.2.1 – Temperaturas de *on set* por razão de aquecimento em ar e N_2.

% Biodiesel	ar a 10C/min	ar a 15C/min	ar a 20C/min	N2 a 10C/min	N2 a 15C/min	N2 a 20C/min
0	245,29	250,15	261,6	248,30	257,05	268,87
2	244,25	259,52	262,94	237,21	255,09	263,96
4	239,50	260,50	260,07	243,01	252,30	262,83
8	237,27	248,96	255,12	232,57	251,87	257,47
100	200,54	211,27	221,29	206,56	214,99	220,31

Esses resultados também foram mostrados na forma de gráficos e são apresentados nas Figuras 4.21. a 4.2.4.

Na maioria dos casos registrados no quadro 4.2.1, observa-se que a presença de ar (oxigênio) diminui a temperatura de *on set*, em relação à obtida nas mesmas condições operacionais em nitrogênio. Atribuimos este fenômeno a oxidação promovida em ar, gerando produtos oxidados menos estáveis. Por outro lado, como o aumento da razão de aquecimento promove de modo geral a ocorrência dos fenômenos térmicos em maiores níveis e faixas de temperatura, as temperaturas de estabilidade térmica e oxidativa por TG/DTG aumentam com o aumento da razão de aquecimento.

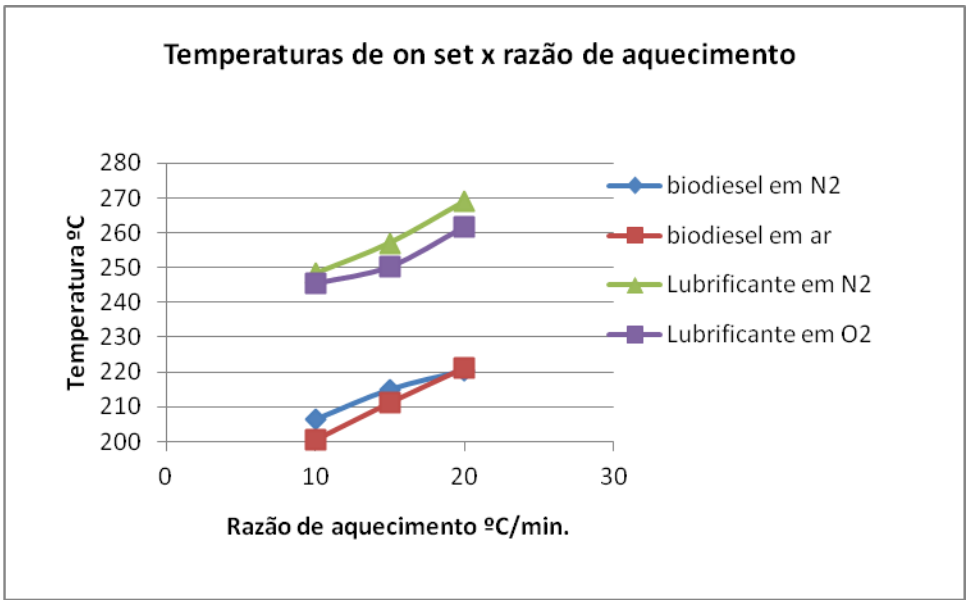

Figura 4.2.1 –Temperaturas de *on set* ºC do biodiesel (B100) e do lubrificante (B0) em ar e nitrogênio em função da razão de aquecimento utilizada.

Pela Figura 4.2.1 observa-se a maior estabilidade térmica e oxidativa do lubrificante frente ao biodiesel.

Nas comparações seguintes (Fig. 4.2.2 a 4.2.4) feitas a diferentes razões de aquecimento, para as diversas misturas lubrificante-biodiesel, nota-se que, de forma geral, a temperatura de estabilidade térmica das mesmas (em nitrogênio) diminui à medida que o teor de biodiesel aumenta, visto que este possui menor estabilidade térmica.

Já nas determinações de estabilidade oxidativa nas corridas em ar, observa-se uma oscilação na tendência de variação da temperatura de *on set*, o que pode ser explicado por uma ação oxidante do ar, aliada à ação oxidante do próprio biodiesel. Cabe observar que essas oscilações dependem da razão de aquecimento utilizadas.

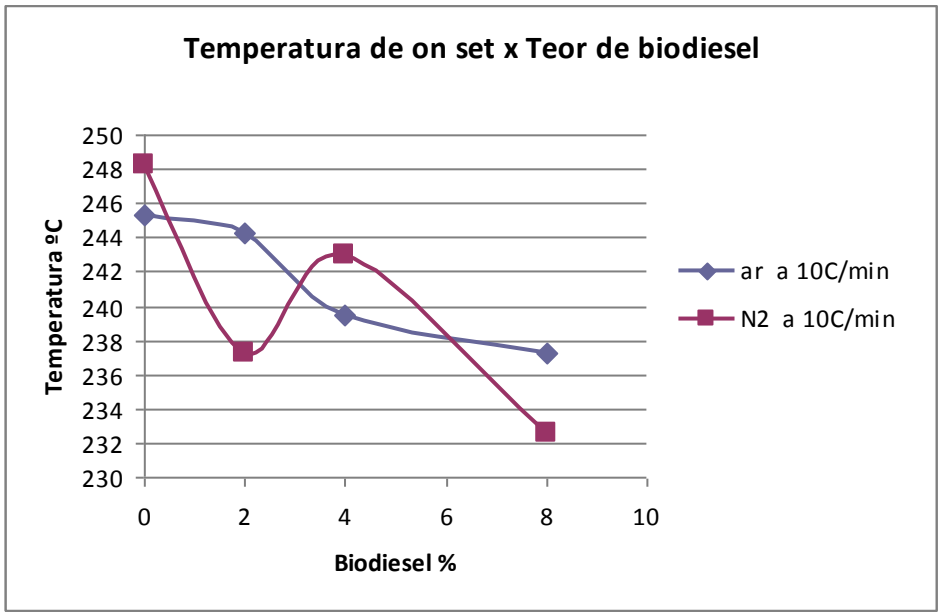

Figura 4.2.2 – Temperaturas de *on set* do B0 a B8 em ar e N2 a 10ºC/min.

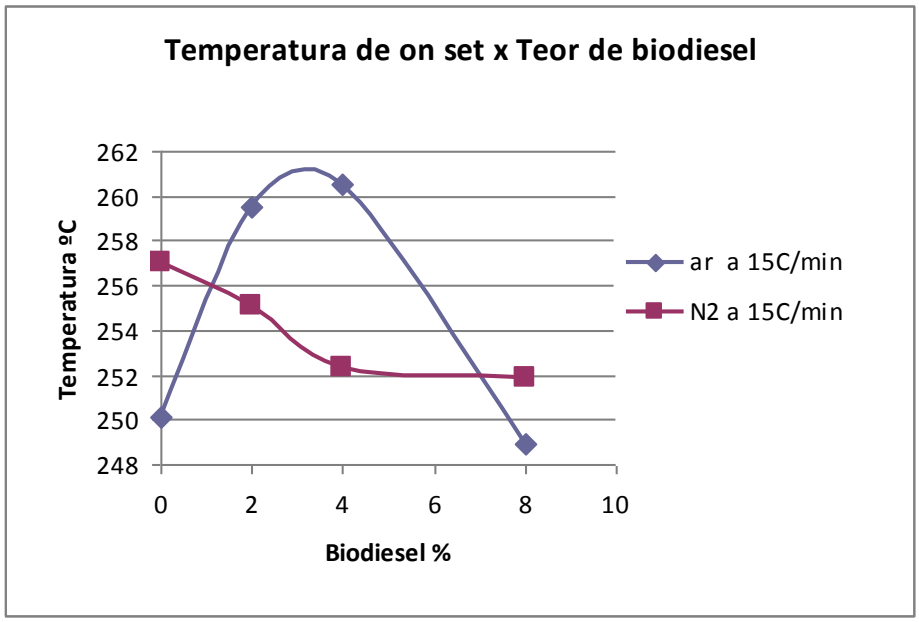

Figura 4.2.3 – Temperaturas de *on set* do B0 a B8 em ar e N2 a 15ºC/min.

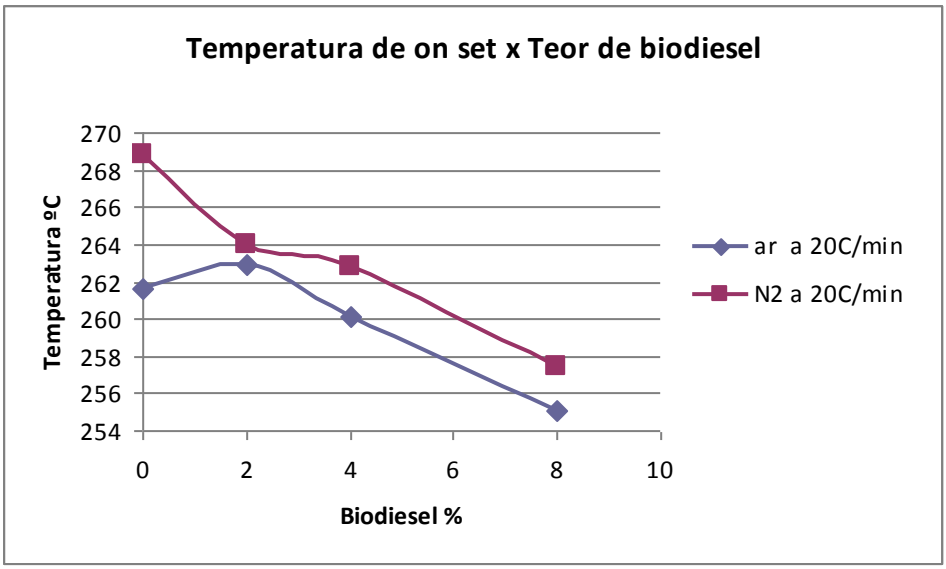

Figura 4.2.4 – Temperaturas de *on set* do B0 a B8 em ar e N2 a 20ºC/min.

4.3 Análises de temperaturas de *on set* em ar pelo pico DTA

O método mais usado para determinação da temperatura de *on set* define como sendo esta a temperatura no ponto de interseção entre a tangente da parte inicial da curva TG (quase horizontal) e a tangente ao ponto da curva TG cuja temperatura coincide com o pico da curva DTG, conforme foi feito no ítem anterior. Entretanto os processos de conversão registrados na misturas biodiesel-lubrificante sofrem significativa influência exotérmica pela presença do oxigênio do ar, ou seja, pela reação de oxidação do lubrificante e biodiesel, que culminam em um fenômeno de auto-ignição para os casos do Lubrificante (B0) e misturas deste com biodiesel, claramente mostrado nas respectiva curvas DTA das figuras 4.3.1 e 4.3.3, de tal forma que a variação de massa assume comportamento substancialmente diferente ao se aproximar dos picos exotérmicos, em virtude do calor e das substâncias geradas nestes processos exotérmicos, que contribuirem com a taxa de conversão. Isto posto, constatou-se a importância de definir outra tangente tomando-se, na curva TG, o ponto coincidente a temperatura do primeiro pico exotérmico da curva DTA. Utilizando o cruzamento entre a nova tangente e a tangente a direção horizontal da curva TG, foram determinadas novas temperaturas de onset. Esta defasagem de

onset pode ser atribuída então ao fenômeno exotérmico pela presença do ar, e nos mostra que, sob condições exotérmicas, o processo de conversão com perda de massa é acelerado. Observa-se que a curva DTG sofre influência nas região de temperaturas de picos exotérmicos da curva DTA, mudando sua tendência.

Quando as curvas do biodiesel puro são observadas (Figura 4.3.2), não se constata a existência do pico típico de auto-ignição. Entretanto a curva DTA mostra a ocorrência de fenômeno exotérmico, que se intensifica na mesma região de temperatura da parte ascendente da curva DTG, portanto as considerações feitas sobre a influência dos fenômenos exotérmicos também se aplicam ao biodiesel puro.

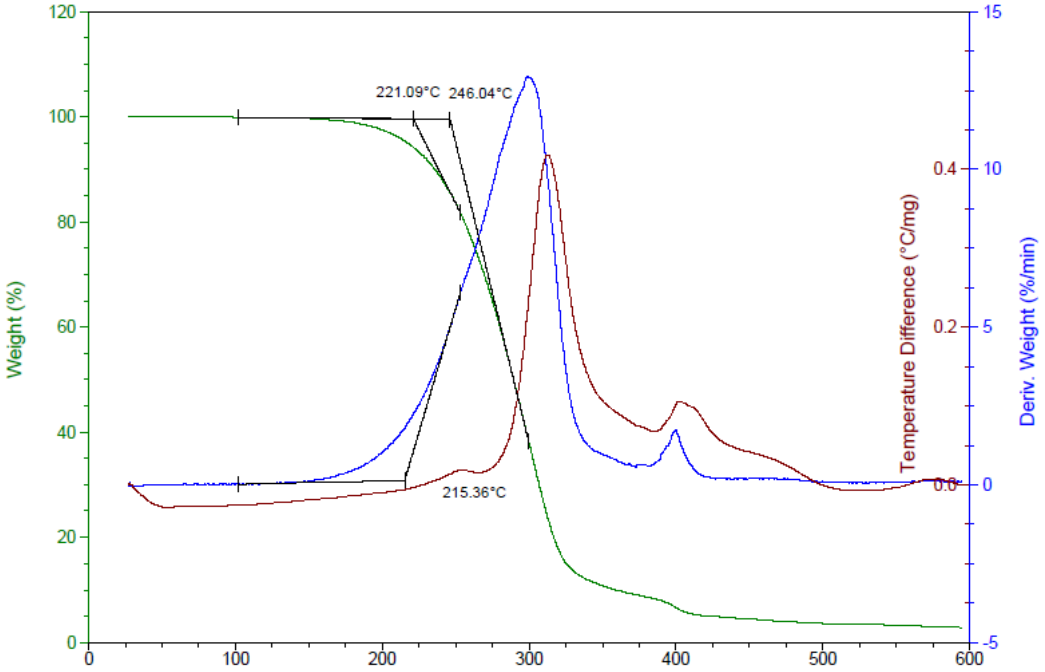

Figura 4.3.1 – Curvas TG DTG e DTA com temperaturas de *on set* do óleo lubrificante em ar a 10ºC/min.

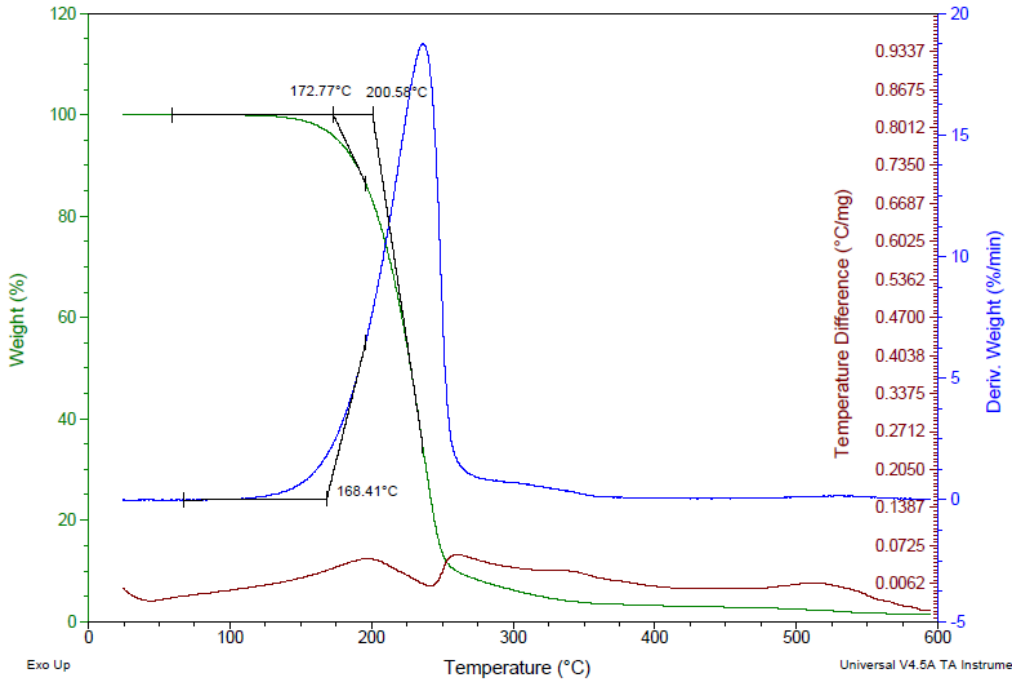

Figura 4.3.2 – Curva TG DTG e DTA com temperaturas de *on set* do biodiesel em ar a 10ºC/min.

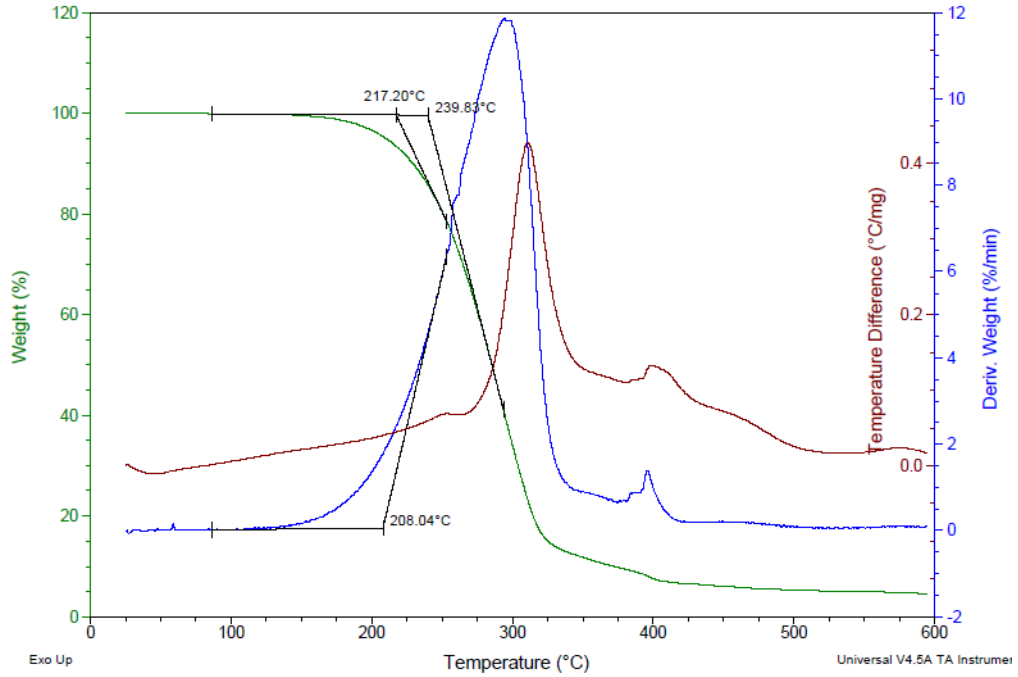

Figura 4.3.3 – Curvas TG DTG e DTA com temperaturas de *on set* mostradas como exemplo típico para o caso B4 em ar a 10ºC/min.

No Quadro 4.3.1 são mostradas as temperaturas de *on set* dessa forma estimadas no caso das análises em ar , repetindo-se os valores de *on set* dos casos das corridas em nitrogênio, para mais fácil comparação. Seguem-se as figuras 4.3.4 a 4.3.8, que são comparativas desses valores, através das quais observa-se que essa nova forma de estimar as temperaturas de *on set* nas curvas obtidas em ar é mais representativa, trazendo resultados mais coerentes de diminuição de temperaturas de *on set* em função do aumento do teor de biodiesel nas misturas.

Quadro 4.3.1 – Temperaturas de onset em função da razão de aquecimento e do teor de biodiesel, determinada pela tangente no ponto da curva TG antes da ignição para os casos em ar e pelo método convencional para os caso em N2.

% Biodiesel	ar a 10C/min	ar a 15C/min	ar a 20C/min	N2 a 10C/min	N2 a 15C/min	N2 a 20C/min
0	221,09	223,93	231,74	248,30	257,05	268,87
2	218,77	220,75	226,74	237,21	255,09	263,96
4	217,2	220,48	226,92	243,01	252,3	262,83
8	213,43	216,78	224,97	232,57	251,87	257,47
100	172,77	178,59	183,23	206,56	214,99	220,31

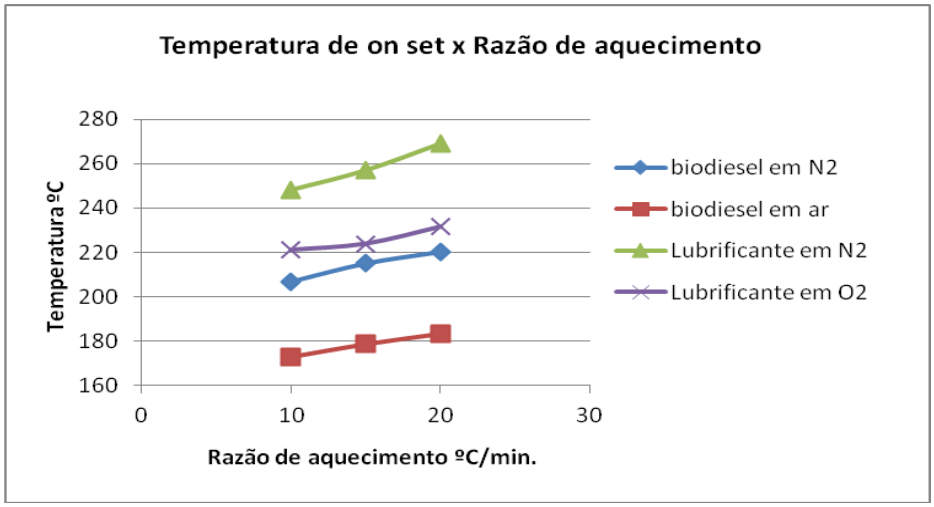

Figura 4.3.4 – Temperaturas modificadas de onset em ar em função da razão de aquecimento para o biodiesel (B100) e óleo lubrificante (B0) comparadas com as de *on set* em N2

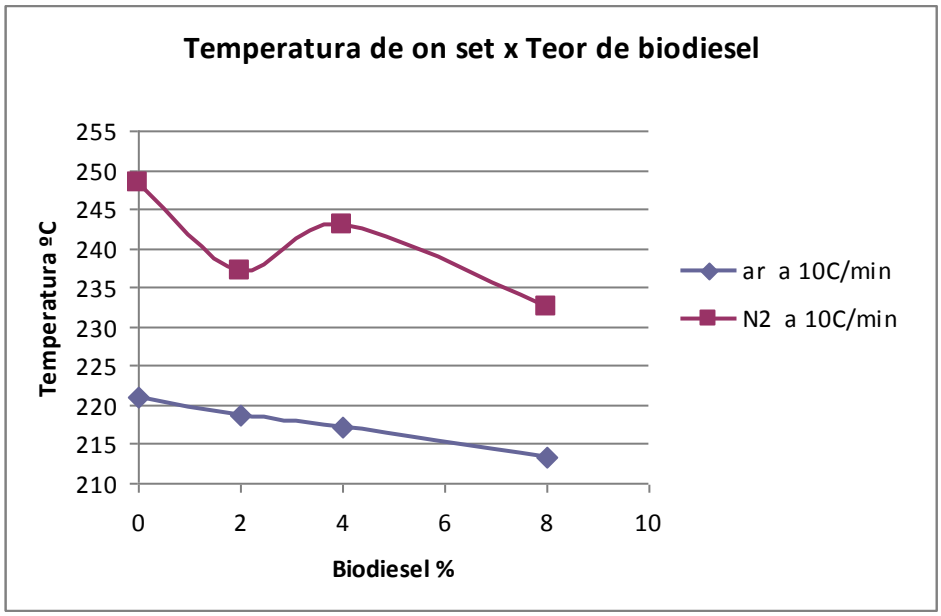

Figura 4.3.5 – Temperaturas modificadas de *on set* em ar em função do teor de biodiesel comparadas com as de *on set* em N2 para razão de aquecimento de 10C/min.

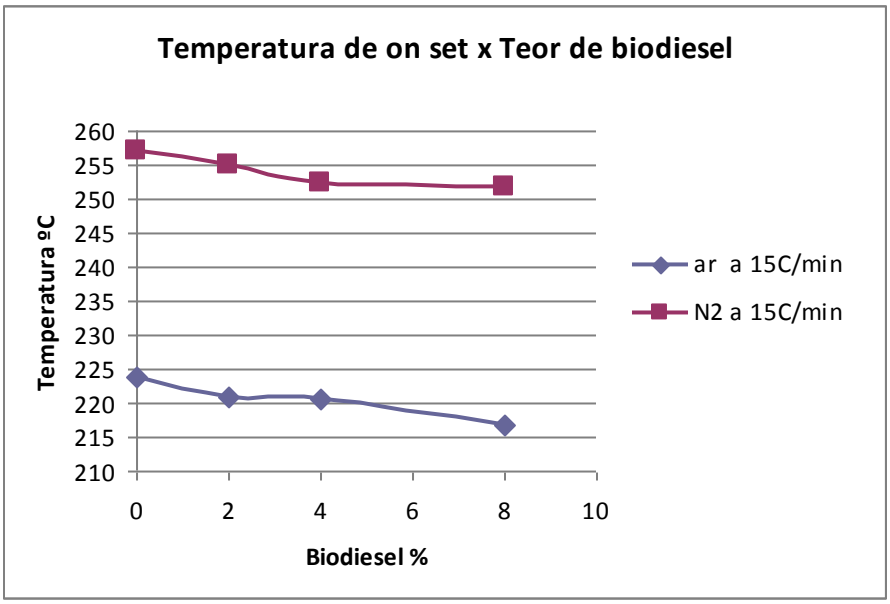

Figura 4.3.6 – Temperaturas modificadas de *on set* em ar em função do teor de biodiesel comparadas com as de *on set* em N2 para razão de aquecimento de 15C/min.

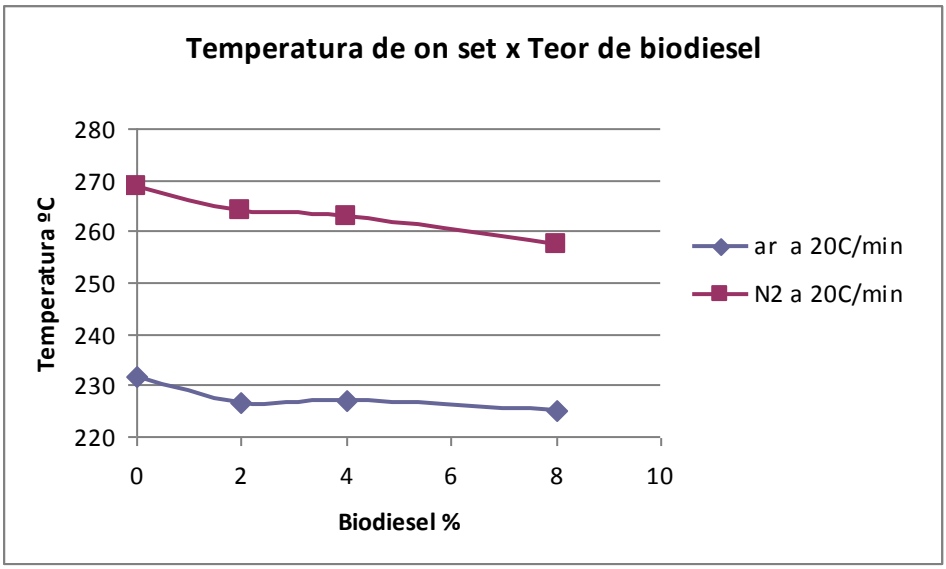

Figura 4.3.7 Temperaturas modificadas de *on set* em ar em função do teor de biodiesel comparadas com as de onset em N2 para razão de aquecimento de 20C/min.

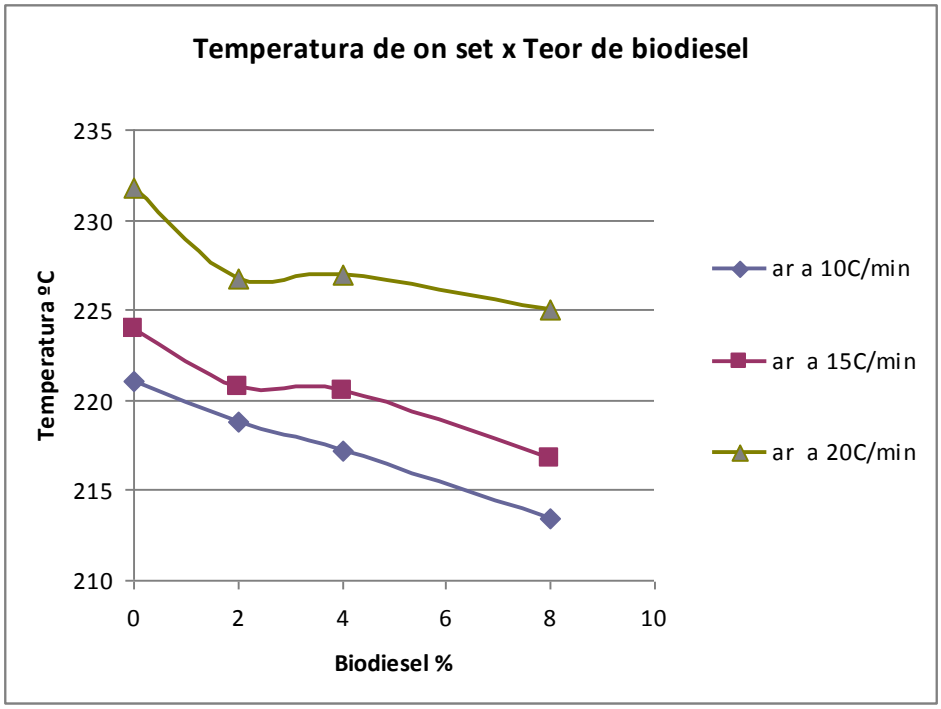

Figura 4.3.8 – Temperaturas modificadas de *on set* das misturas em função do percentual de biodiesel em ar.

4.4 Análises comparativas TG, DTG e DTA

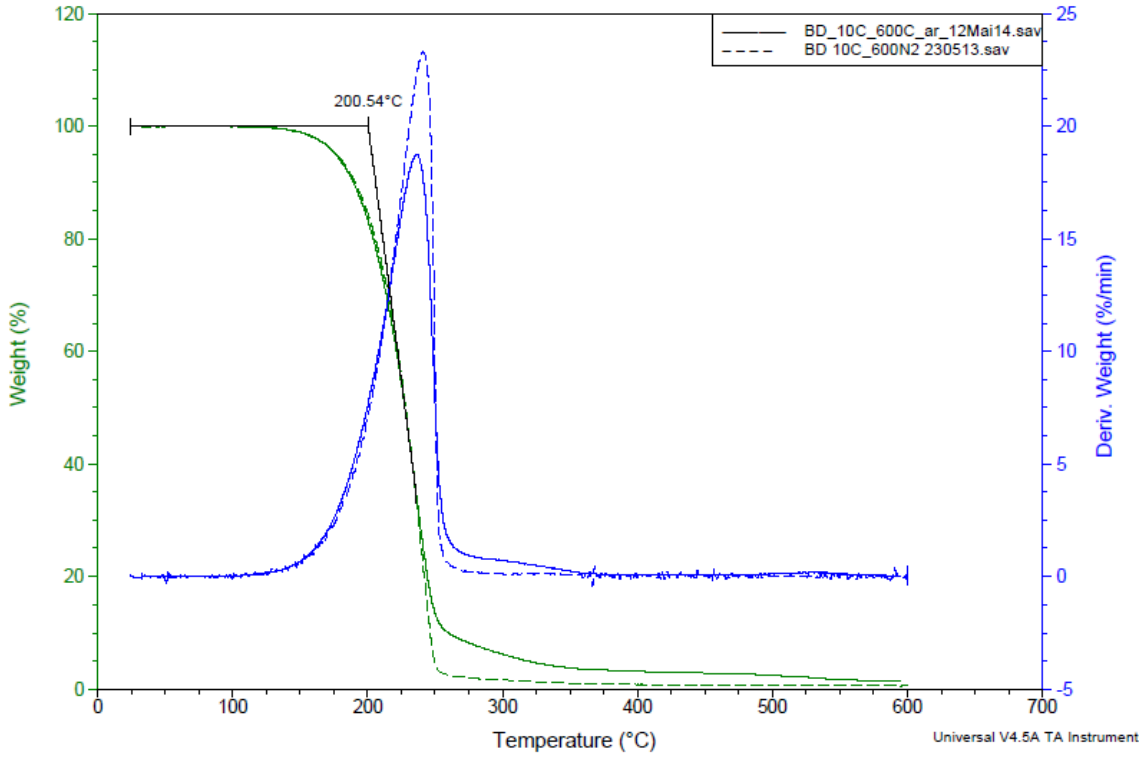

Figura 4.4.1 – Curvas TG e DTG do biodiesel em ar e N2 a 10ºC/min.

Observa-se na figura 4.4.1, em ambas as curvas (TG e DTG) comportamentos distintos quando comparamos o processo de aquecimento em ar em relação e em nitrogênio. Constata-se que o a curva TG com nitrogênio apresenta uma descida até bem próximo do 0% de massa residual, ao passo que a curva com ar apresenta uma mudança de comportamento com desvio a aproximadamente 10% de massa residual, o que pode indicar o surgimento de uma nova espécie química com características de vaporização diferentes da presentes no biodiesel. Levando-se em conta que este fenômeno aconteceu na presença do gás de arraste ar, o qual contém aproximadamente 21% de oxigênio, podemos atribuir esta diferença ao surgimento de uma espécie química diversa do conteúdo original da amostra, como o produto de reação química entre o biodiesel e o oxigênio. Ocorre portanto, reação de oxidação com formação de produtos

mais pesados, mais estáveis termicamente e que se decompõem em faixas de temperaturas superiores.

Na Figura 4.4.2 abaixo, estão mostradas as curvas TG e DTG do óleo lubrificante em ar e nitrogênio a 10ºC/min. Embora com comportamentos levemente distintos, ambas as curvas TG mostram uma inclinação maior quando comparadas ao biodiesel. Ambas mostram também um desvio ocorrendo próximo aos 10% de massa residual. A inclinação maior e os desvios próximos aos 10% de massa residual indicam presença de espécies químicas diversas nas duas atmosferas, que é de se esperar, considerando que o lubrificante é uma mistura de hidrocarbonetos. Nota-se, contudo, na cuva TG em ar um desvio de comportamento em massa residual mais alta (entre 10 e 15%) do que em N_2, e menos intenso quando comparado às curvas TG do biodiesel, indicando também surgimento, em ar, de espécies diferentes da mistura original de hidrocarbonetos do lubrificante, pela presença e ação do oxigênio.

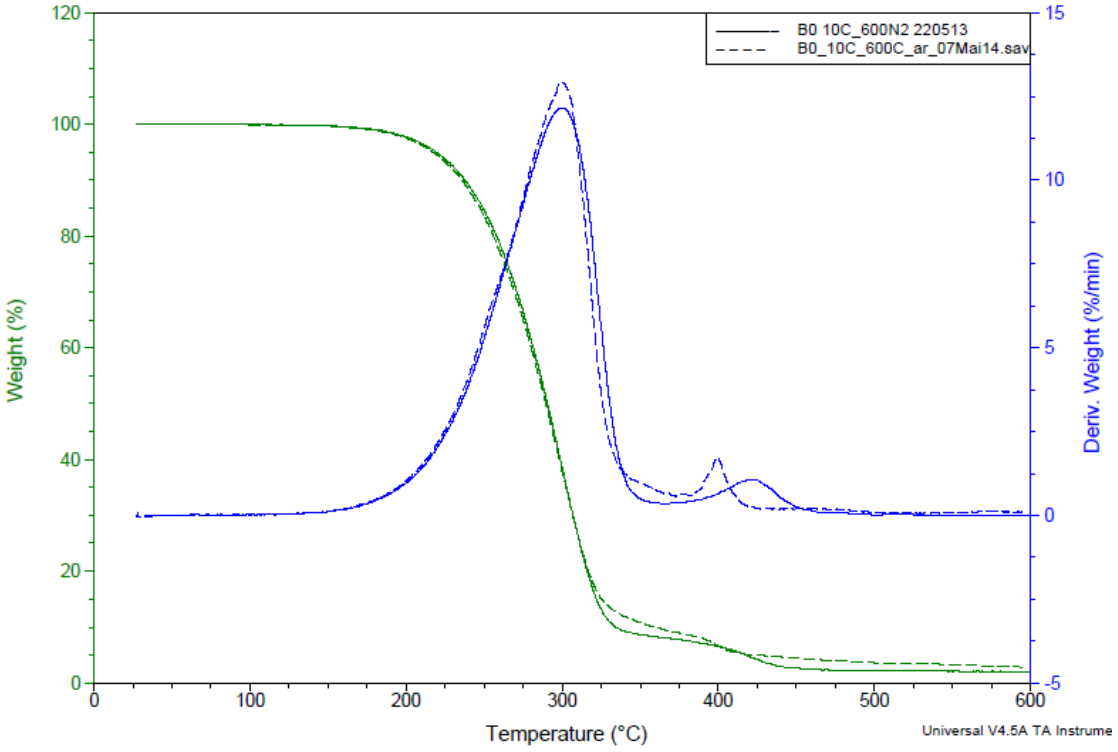

Figura 4.4.2 – Curvas TG e DTG do óleo lubrificante em ar e nitrogênio a 10ºC/min.

Quando comparamos as curvas DTG do lubrificante e do biodiesel na figura 4.4.3(abaixo), verifica-se que o biodiesel vaporiza-se quase totalmente antes do pico de vaporização do lubrificante.

Observa-se, que embora a vaporização do lubrificante comece por volta de 150ºC, conforme início do pico DTG correspondente, a sua auto-ignição ocorre, conforme mostrado pelo intenso pico exotérmico em sua curva DTA entre 300 e 350ºC. Essa ignição promove a queima dos gases que continuam a se formar, visto que o efeito exotérmico se mantém durante todo o restante da perda de massa, evidenciada pelos respectivos picos DTG.

Cabe lembrar que, em curvas DTA (ou DSC), quando dois fenômenos de efeitos térmicos opostos (exo e endo) ocorrem simultaneamente, os picos que são observados representam o efeito térmico resultante, que evidenciam mais as transformações de maior efeito térmico.

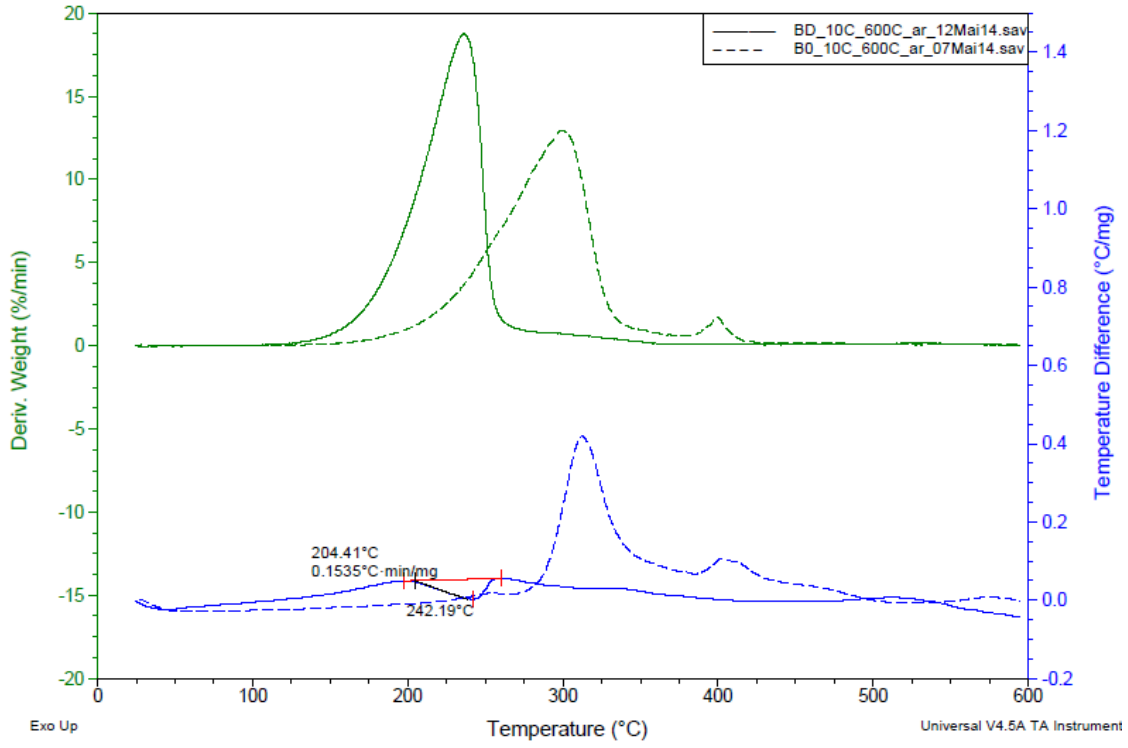

Figura 4.4.3 – Curvas DTG e DTA do biodiesel e do lubrificante em ar a 10ºC/min.

Conforme observado na Figura 4.4.3, não são constatadas evidências claras de ocorrência de ignição na curva DTA do biodiesel. Tudo indica pelo seu formato, que apresenta dois pequenos picos DTA exotérmicos sequenciais na faixa de temperatura entre 150 e 300°C, que nas condições operacionais da análise, embora haja um início de efeito exotérmico por oxidação parcial do mesmo, o biodiesel não consegue entrar em plena combustão.

Portanto pode-se inferir que o biodiesel puro, nas condições analisadas, vaporiza-se majoritariamente sem entrar em combustão, sendo transportado pelo ar (gás de arraste). Ocorre apenas queima parcial dos gases formados, face à elevada demanda de energia para sua vaporização simultânea, que esfria o sistema, o que o impede atingir a temperatura de ignição, não conseguindo também atingir a estequiometria adequada à auto-ignição na temperatura apropriada.

4.5 - Estimativas de energias de ativação em ar

Para uma avaliação mais detalhada dos processos de aquecimento do biodiesel, do lubrificante e das misturas em estudo, foram estimadas as energias de ativação a diversos graus de conversão. Nesse ítem são apresentados os dados relativos às análises térmicas feitas em presença de ar nas diferentes razões de aquecimento.

No quadro 4.5.1, estão mostradas as temperaturas obtidas para diferentes graus de conversão (10, 20, 30 e 40% de perda de massa), obtidas das curvas TG em atmosfera de ar, para o biodiesel, o lubrificante e as misturas em estudo. As corridas foram realizadas a diferentes razões de aquecimento, visando sua utilização na determinação de energia de ativação utilizando os modelos de Kissinger-Akahira-Sunose e Osawa-Flyn-Wall.

Seguem-se os comentários, quadros e figuras das correlações lineares assim obtidas e as respectivas determinações das energias de ativação pelos coeficientes angulares dessas correlações.

O quadro 4.5.2 mostra as energias de ativação em ar calculadas segundo o modelo de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), para os referidos graus de conversão.

As figuras de 4.5.1 a 4.5.5 mostram os gráficos das correlações lineares em ar, segundo o modelo KAS, do lubrificante puro (B0), das misturas a 2, 4 e 8% de biodiesel no lubrificante (respectivamente B2, B4 e B8) e do biodiesel puro, cujos coeficientes angulares foram utilizados para os cálculos das energias de ativação reportadas no quadro 4.5.2.

O quadro 4.5.3 mostra as energias de ativação em ar calculadas segundo o modelo de Osawa-Flyn-Wall (OFW), para os referidos graus de conversão.

As figuras de 4.5.6 a 4.5.10 mostram os gráficos das correlações lineares em ar, segundo o modelo OFW, do lubrificante puro (B0), das misturas a 2, 4 e 8% de biodiesel no lubrificante (respectivamente B2, B4 e B8) e do biodiesel puro, cujos coeficientes angulares foram utilizados para os cálculos das energias de ativação reportadas no quadro 4.5.3.

O quadro 4.5.4 mostra as comparações das energias de ativação em ar, calculadas segundo os modelos KAS e OFW para o Lubricante puro, as referidas misturas em estudo e o biodiesel puro.

Quadro 4.5.1 – Temperaturas a diferentes graus de conversão nas análises em ar.

AMOSTRA	RAZÃO DE AQUECIMENTO	T(ºC) NOS GRAUS DE CONVERSÃO			
		10%	20%	30%	40%
B0	10C/min	235,87	254,67	269,4	280,14
	15C/min	244,67	263,33	278,42	289,55
	20C/min	257,72	277,85	295,14	308,1
B2	10C/min	235,42	256,75	271,06	282,43
	15C/min	244,72	266,09	280,9	292,73
	20C/min	247,39	268,95	283,65	295,7
B4	10C/min	229,32	250,98	264,78	275,7
	15C/min	244,25	266,17	281,37	293,64
	20C/min	249,61	272,05	287,61	300,57
B8	10C/min	224,22	246,41	261,45	273,44
	15C/min	236,34	258,69	273,95	286,3
	20C/min	245,61	268,52	284,55	297,86
B100	10C/min	190	205	213	222
	15C/min	195	213	223	231
	20C/min	205	222	233	240

Quadro 4.5.2 – Energias de ativação em kJ por grau de conversão em ar segundo Kissinger-Akahira-Sunose.

Amostra	Razão de aquecimento β ºC/min	Ln β /T²	1/T (ºK) para	Ln β /T²	1/T (ºK) para	Ln β /T²	1/T (ºK) para	Ln β /T²	1/T (ºK) para
		α=10%	α=10%	α=20%	α=20%	α=30%	α=30%	α=40%	α=40%
	10	-10,16	0,001965	-10,23	0,001895	-10,29	0,001843	-10,33	0,001807
	15	-9,79	0,001931	-9,86	0,001864	-9,92	0,001813	-9,96	0,001777
	20	-9,55	0,001884	-9,63	0,001815	-9,69	0,00176	-9,73	0,00172
	Coef. Ang.		-7362,5		-7350,7		-6855,5		-6464,5
B0	Ea KJ/mol		61,22		61,12		57,00		53,75
	10	-10,16	0,001966	-10,24	0,001887	-10,30	0,001838	-10,34	0,0018
	15	-9,79	0,001931	-9,87	0,001854	-9,93	0,001805	-9,97	0,001767
	20	-9,51	0,001921	-9,60	0,001845	-9,65	0,001796	-9,69	0,001758
	Coef. Ang.		-13283		-14262		-14434		-14294
B2	Ea KJ/mol		110,44		118,58		120,01		118,85

Quadro 4.5.2 – Energias de ativação em kJ por grau de conversão em ar segundo Kissinger-Akahira-Sunose. (continuação)

Amostra	β ºC/min.	Ln β /T²	1/T (ºK) para	Ln β /T²	1/T (ºK) para	Ln β /T²	1/T (ºK) para	Ln β /T²	1/T (ºK) para
		α=10%	α=10%	α=20%	α=20%	α=30%	α=30%	α=40%	α=40%
	10	-10,14		-10,22	0,001908	-10,27	0,001859	-10,31	0,001822
	15	-9,79	0,001933	-9,87	0,001854	-9,93	0,001803	-9,97	0,001764
	20	-9,52	0,001913	-9,61	0,001834	-9,66	0,001783	-9,71	0,001743
	Coef. Ang.		-7521,7		-7947,2		-7661		-7290,1
B4	Ea KJ/mol		62,54		66,08		63,7		60,61
	10	-10,12	0,002011	-10,2	0,001925	-10,26	0,001871	-10,3	0,00183
	15	-9,76	0,001963	-9,84	0,00188	-9,9	0,001828	-9,95	0,001787
	20	-9,51	0,001928	-9,59	0,001846	-9,65	0,001793	-9,7	0,001751
	Coef. Ang.		-7352,6		-7777,2		-7875,2		-7763,1
B8	Ea KJ/mol		61,13		64,66		65,48		64,55
	10	-9,97	0,002159	-10,04	0,002091	-10,07	0,002057	-10,11	0,00202
	15	-9,59	0,002136	-9,66	0,002057	-9,71	0,002016	-9,74	0,001984
	20	-9,34	0,002091	-9,41	0,00202	-9,46	0,001976	-9,49	0,001949
	Coef. Ang.		-8776,8		-8652		-7544,6		-8785,2
B100	Ea KJ/mol		72,97		71,94		62,73		73,04

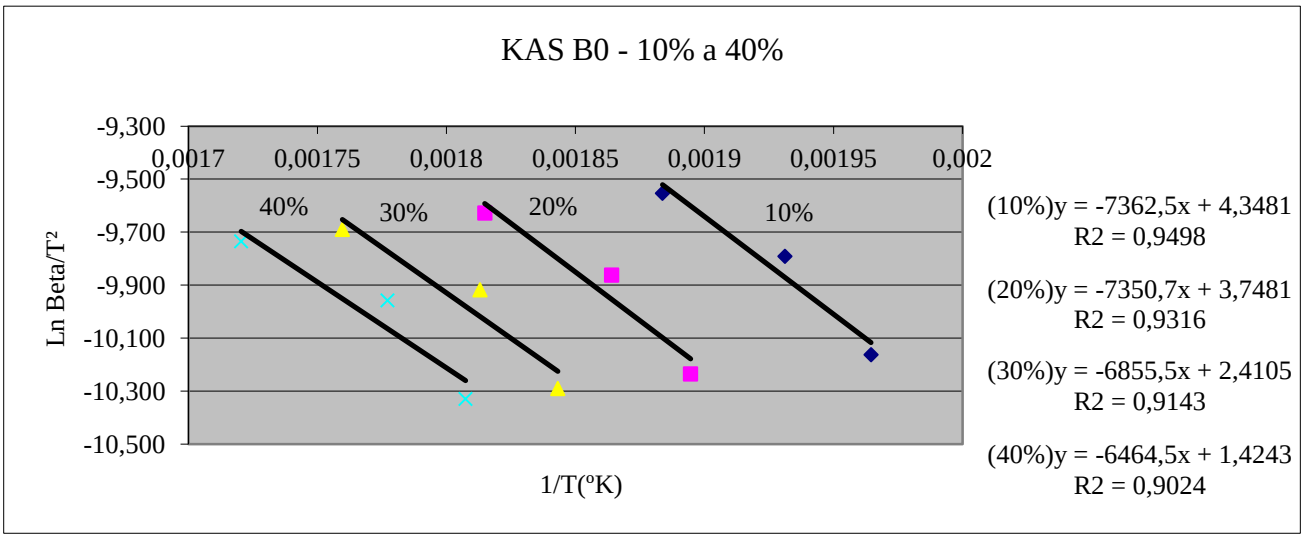

Figura 4.5.1 – Correlações Kissinger-Akahira-Sunose do lubrificante (B0) de 10 a 40% em ar.

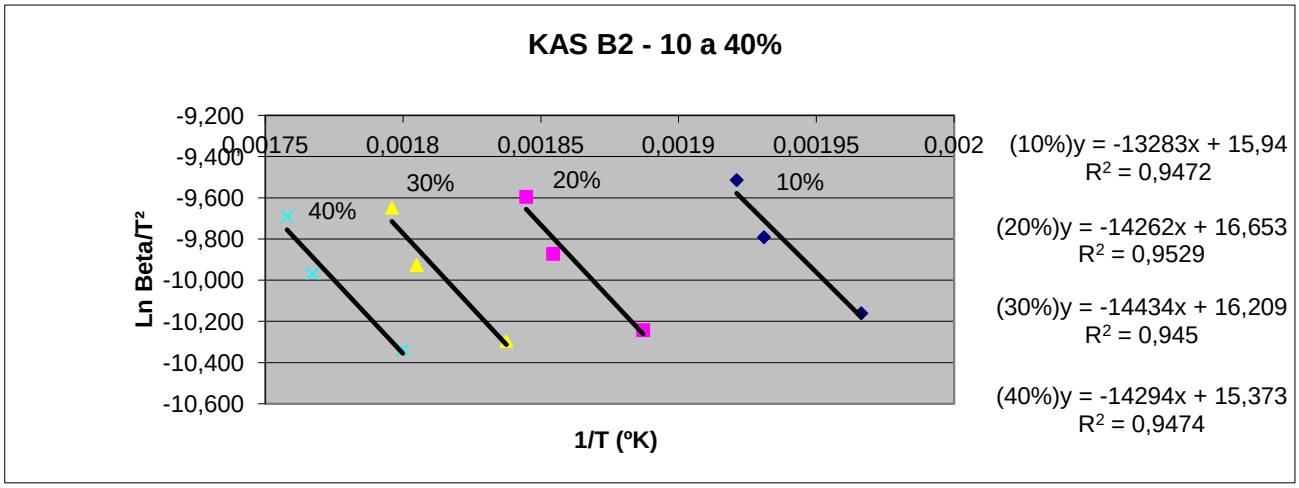

Figura 4.5.2 – Correlações Kissinger-Akahira-Sunose do B2 de 10 a 40% em ar.

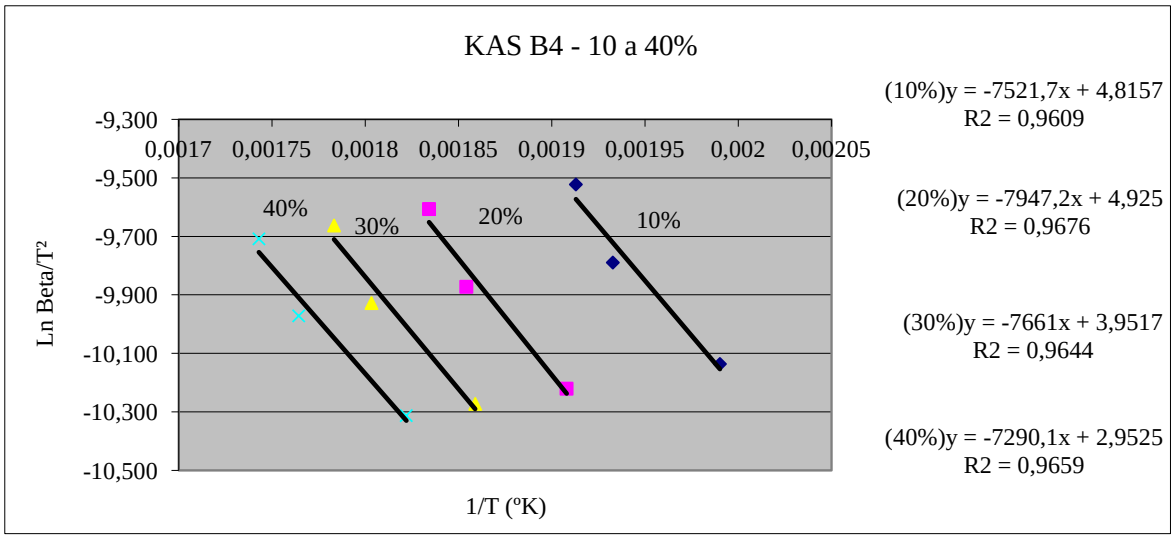

Figura 4.5.3 – Correlações Kissinger-Akahira-Sunose do B4 de 10 a 40% em ar.

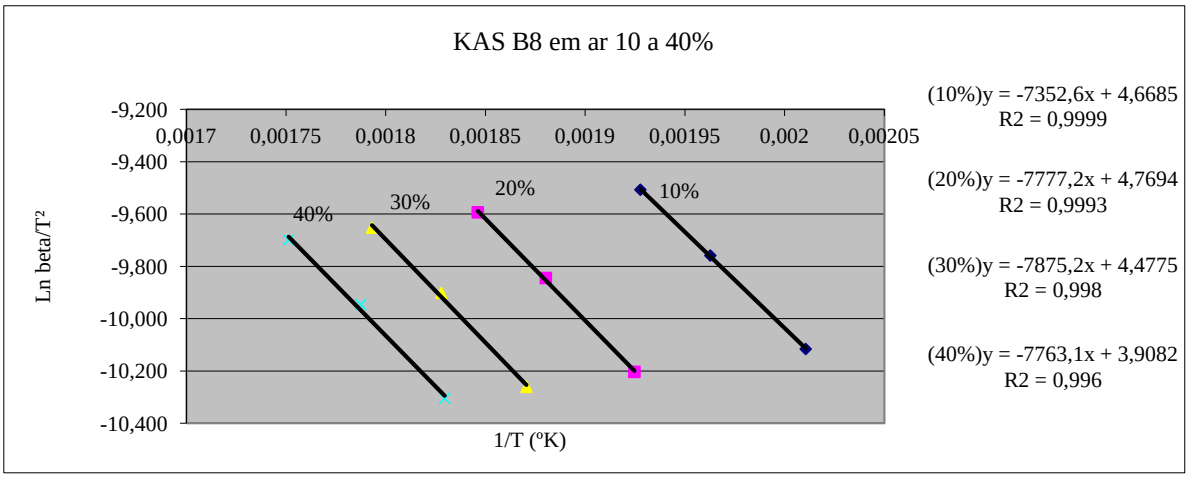

Figura 4.5.4 – Correlações Kissinger-Akahira-Sunose do B8 de 10 a 40% em ar.

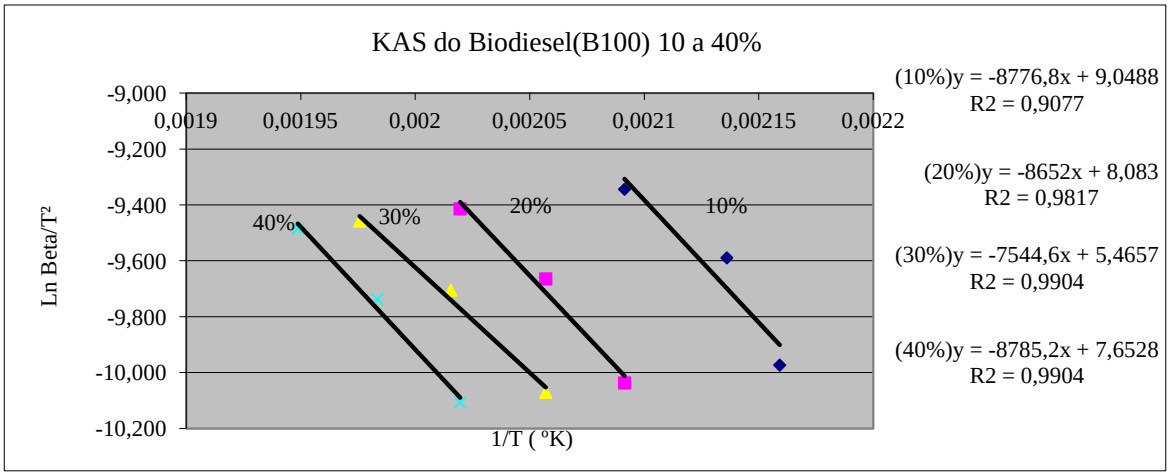

Figura 4.5.5 – Correlações Kissinger-Akahira-Sunose do biodiesel (B100) de 10 a 40% em ar.

Quadro 4.5.3 – Cálculo da energia de ativação por Osawa-Flyn-Wall em ar.

Amostras	Razão de aquecim β		Grau de conversão α			
	ºC/min.	Ln β	10%	20%	30%	40%
BO			1/T (K)			
	10	2,303	0,001964559	0,001894585	0,001843148	0,00180737
	15	2,708	0,001931173	0,001864002	0,001813007	0,001777146
	20	2,996	0,0018837	0,001814882	0,001759665	0,00172043
	Coef. Ang.		-8402,700	-8430	-7967,1	-7599,9
	Ea KJ/mol		66,41	66,62	62,96	60,06
B2			1/T (K)			
	10	2,303	0,001966298	0,001887149	0,001837526	0,001799921
	15	2,708	0,001930987	0,001854462	0,001804891	0,001767159
	20	2,996	0,001921082	0,001844678	0,001795977	0,001757933
	Coef. Ang.		-14312	-15333	-15534	-15418
	Ea KJ/mol		113,11	121,18	122,77	121,85

Quadro 4.5.3 – Cálculo da energia de ativação por Osawa-Flyn-Wall em ar. (continuação)

Amostras	Razão de aquecim β		Grau de conversão α			
	ºC/min.	Ln β	10%	20%	30%	40%
B4			1/T (K)			
	10	2,303	0,001990169	0,001907924	0,001858978	0,001821991
	15	2,708	0,001932741	0,001854187	0,001803361	0,001764322
	20	2,996	0,001912924	0,001834189	0,001783294	0,001743011
	Coef. Ang.		-8545,5	-9015,1	-8758	-8410,8
	Ea KJ/mol		67,53	71,25	69,21	66,47
B8			1/T (K)			
	10	2,303	0,002010576	0,001924706	0,001870557	0,001829525
	15	2,708	0,001962747	0,001880265	0,001827819	0,00178747
	20	2,996	0,001927674	0,001846142	0,001793079	0,001751283
	Coef. Ang.		-8367,9	-8837,6	-8966,8	-8880
	Ea KJ/mol		66,14	69,85	70,87	70,18
B100			1/T (K)			
	10	2,303	0,002159128	0,002091394	0,002056978	0,00201959
	15	2,708	0,002136067	0,002056978	0,00201552	0,001983537
	20	2,996	0,002091394	0,00201959	0,001975699	0,001948748
	Coef. Ang.		-9718,60	-9625,2	-8536,5	-9793,3
	Ea KJ/mol		76,81	76,07	67,47	77,40

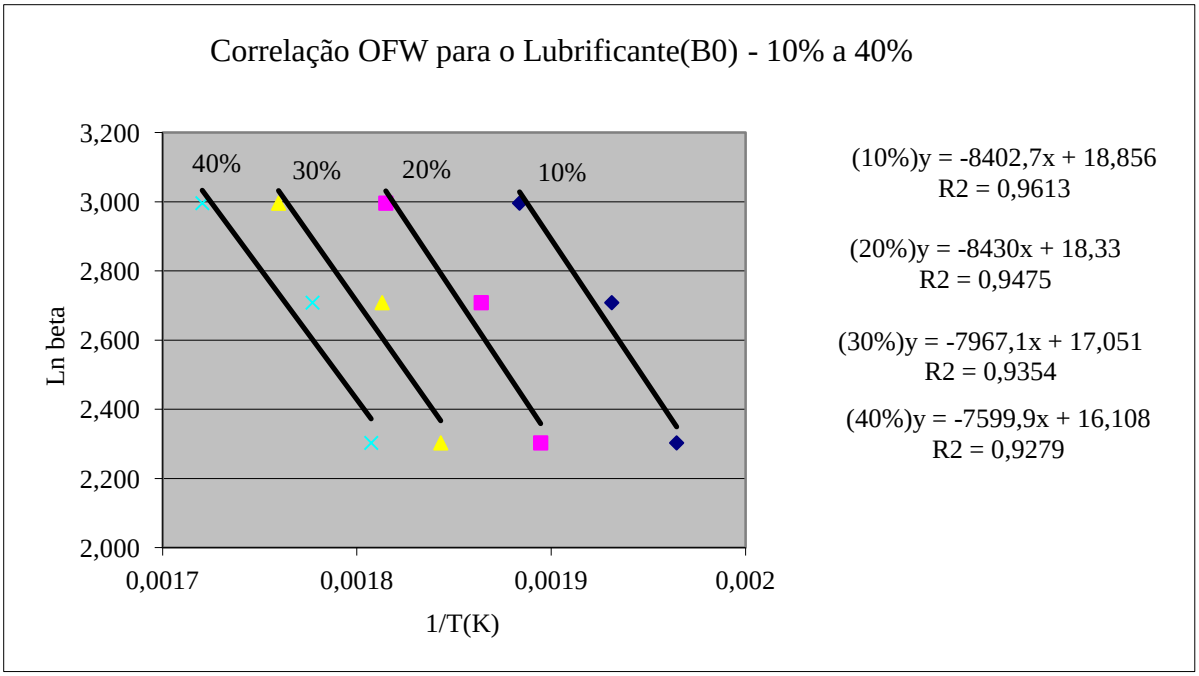

Figura 4.5.6 – Correlações Osawa-Flyn-Wall para o lubrificante de 10 a 40% em ar.

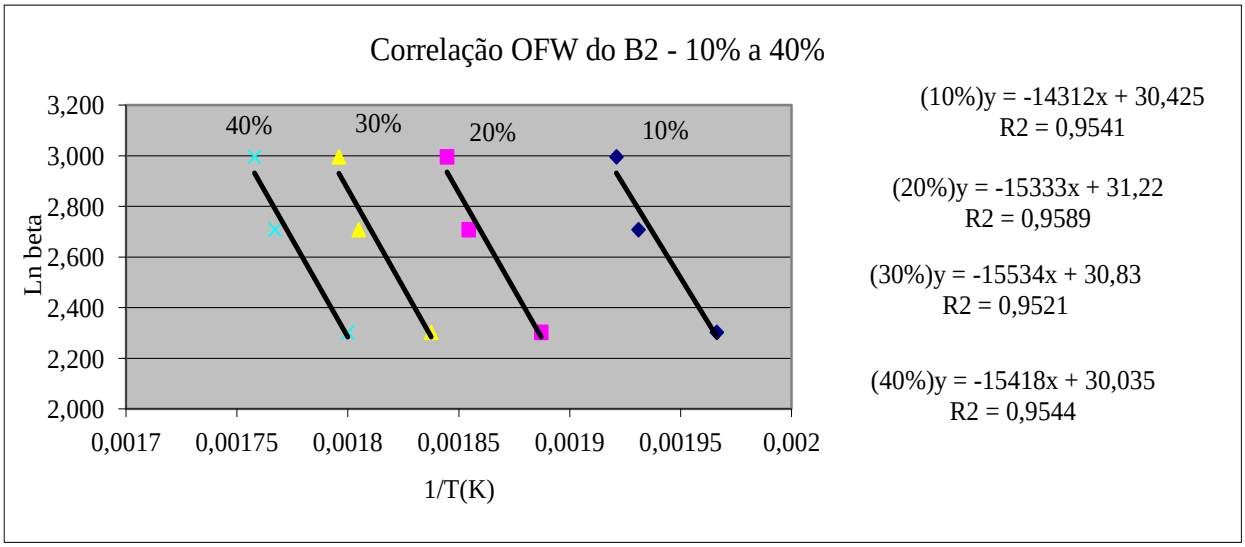

Figura 4.5.7 – Correlações Osawa–Flyn-Wall para mistura a 2% de biodiesel no lubrificante em ar.

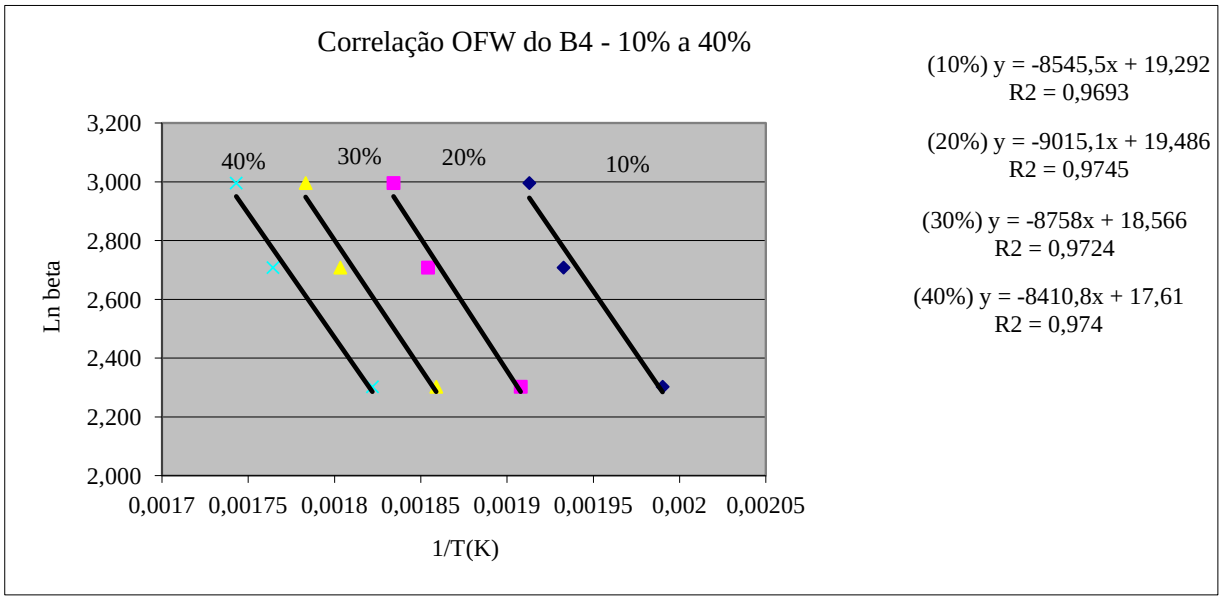

Figura 4.5.8 – Correlações Osawa-Flyn-Wall para mistura a 4% de biodiesel no lubrificante em ar.

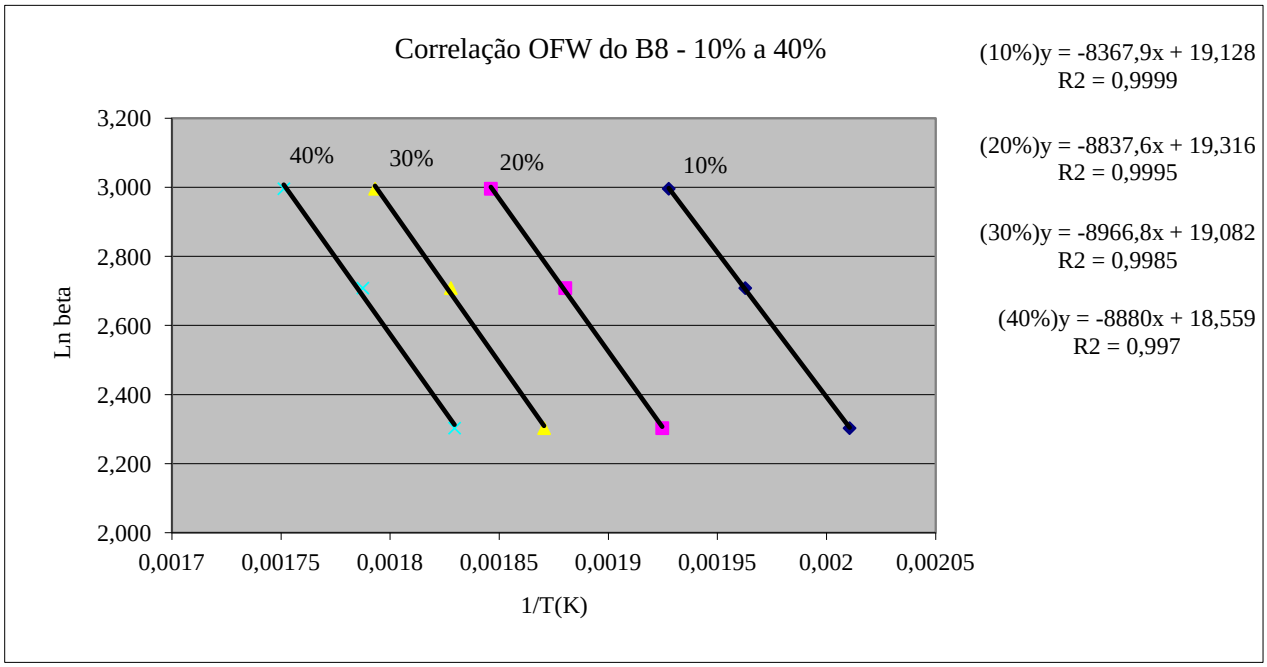

Figura 4.5.9 – Correlações Osawa-Flyn-Wall para mistura a 8% de biodiesel no lubrificante em ar.

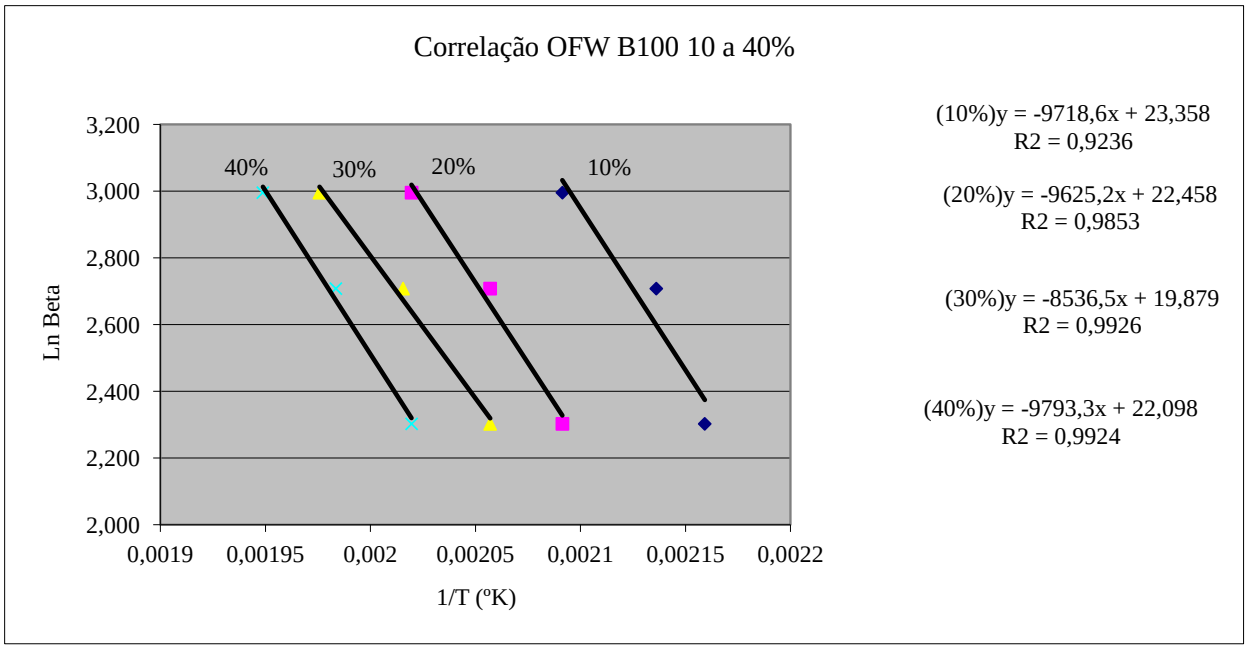

Figura 4.5.10 – Correlações Osawa-Flyn-Wall para o biodiesel em ar.

Quadro 4.5.4 – Energias de ativação em ar em kJ/mol, obtidas pelos métodos OFW e KAS para os graus de conversão analisados.

Amostra	Grau de conversão	OFW	KAS
B0	0,1	66,41	61,22
	0,2	66,62	61,12
	0,3	62,96	57,00
	0,4	60,06	53,75
B2	0,1	113,11	110,44
	0,2	121,18	118,58
	0,3	122,77	120,01
	0,4	121,85	118,85
B4	0,1	67,53	62,54
	0,2	71,25	66,08
	0,3	69,21	63,70
	0,4	66,47	60,61
B8	0,1	66,14	61,13
	0,2	69,85	64,66
	0,3	70,87	65,48
	0,4	70,18	64,55
B100	0,1	76,81	72,97
	0,2	76,07	71,94
	0,3	67,47	62,73
	0,4	77,40	73,04

As temperaturas utilizadas para cálculos de energia de ativação foram tomadas na faixa entre 10 e 40% de conversão, pois ao se aproximar dos 50 % de conversão, a razão de aquecimento (Beta) começou a variar substancialmente, em virtude dos fenômenos de oxidação e combustão. Pela Figura 4.5.11 observa-se a mesma tendência nos dois métodos (OFW e KAS), embora os valores para grau de conversão tenham variado um pouco. De uma forma geral, os valores obtidos são de mesma ordem de grandeza, sendo que pelo método KAS são um pouco menores que os correspondentes por OFW.

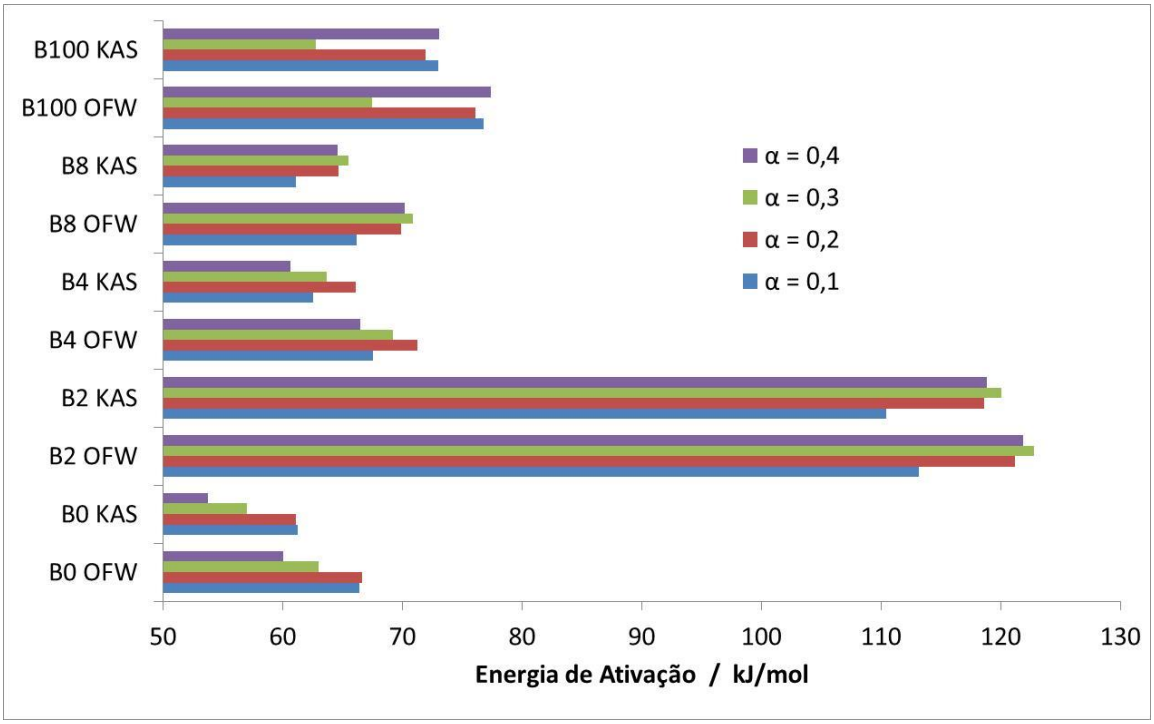

Fig. 4.5.11 – Energias de ativação em ar para diferentes graus de conversão para o óleo lubrificante, biodiesel e misturas avaliadas, obtidas pelos métodos OFW e KAS.

É importante observar que para os mesmos graus de conversão o biodiesel puro apresenta valores de energia de ativação maiores que para o óleo lubrificante puro. Por outro lado nota-se que enquanto no caso do lubrificante a energia de ativação decresce com o aumento do grau de conversão, no caso do biodiesel a energia de ativação tem uma tendência diferente, voltando a 40% de conversão a valores praticamente iguais do que a 10 e 20%, ordem de grandeza maior do que a observada para o caso de 40% de conversão para o óleo lubrificante.

As Figuras 4.5.12 e 4.5.13 apresentam respectivamente a tendência de variação da energia de ativação em ar em função do teor de biodiesel, segundo os métodos de OFW e KAS.

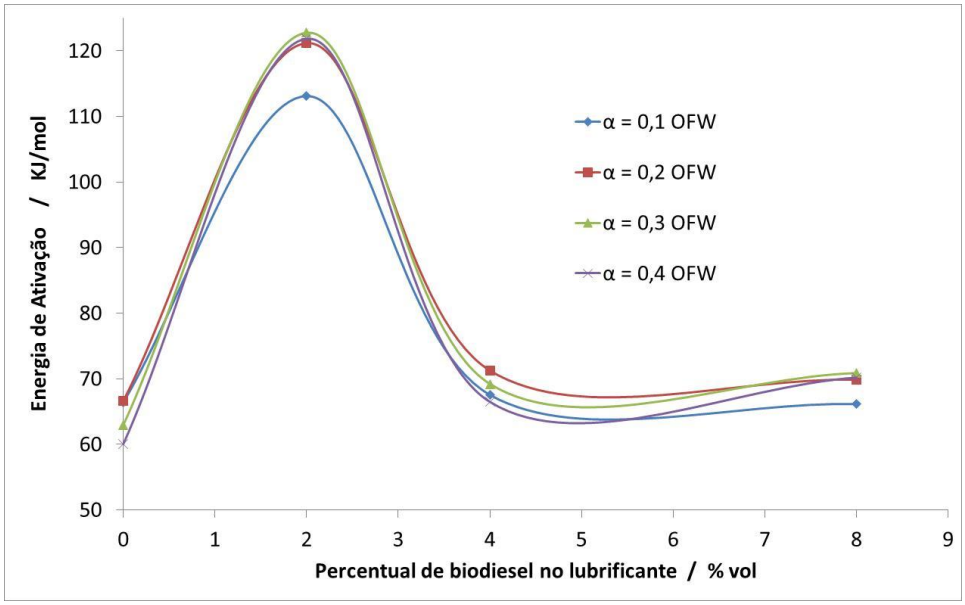

Fig. 4.5.12 - Energias de ativação em ar em função do teor de biodiesel, segundo OFW.

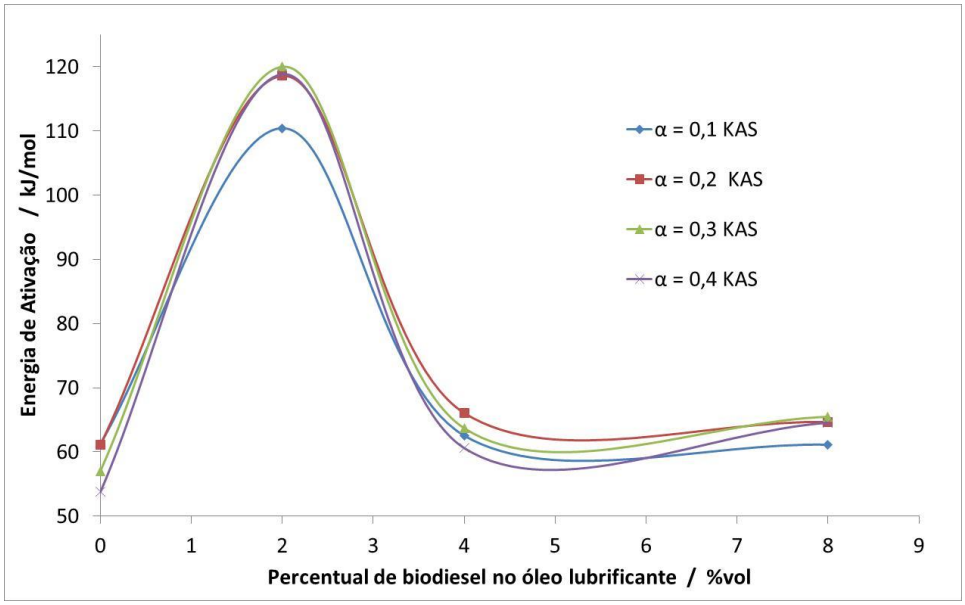

Fig.4.5.13 – Energias de ativação em ar em função do teor de biodiesel, segundo KAS.

Observa-se que os casos com 2% de biodiesel em ar apresentam a maior energia de ativação segundo modelos de Osawa-Flyn-Wall e Kissinger-Akahira-Sunose, possivelmente porque estamos avaliando um processo de conversão que alia processo de oxidação com o de mudança da fase líquida para a fase gasosa.

É importante notar que os casos B2 foram os mais sensíveis à variação da temperatura, ou seja, suas temperaturas de conversão para 10, 15 e 20ºC/min ficaram mais próximas entre si e mais altas nas conversões de 10 a 40%, significando que grande parte da energia cedida pelo equipamento foi utilizada para conversão e sobrou menos energia para promover a variação da temperatura. Este fato pode ser explicado pela formação de produtos mais estáveis termicamente em virtude da oxidação.

Nos demais casos, B4, B8 e B100, o processo oxidativo do biodiesel contribui mais para geração de calor na amostra, tornando a mudança de fases menos dependente da variação de temperatura do equipamento e principalmente o excesso de biodiesel promove a redução do onset, tornando a inclinação da curva TG mais suave, reduzindo assim a energia de ativação calculada.

As energias de ativação dos casos B4 e B8 mostraram-se muito proximas. Embora a adição de 4 e 8% não tenham alterado significativamente a temperatura de auto-ignição, alteraram de forma um pouco mais substancial o primeiro pico exotérmico e as temperaturas de onset, o que consubstancia a hipótese da menor energia de ativação de B4 e B8 estar relacionada a um deslocamento da curva TG (menores on set) para temperaturas mais baixas, em vitude do excesso de biodiesel.

4. 6 Estimativas de energias de ativação em nitrogênio

A seguir estão mostradas no Quadro 4.6.1 as temperaturas a diferentes graus de conversão (10, 20, 30 e 40% de perda de massa), medidas em atmosfera de nitrogênio, via curvas TG representativas dos processos de aquecimento do biodiesel, do lubrificante e das misturas em estudo, nas corridas realizadas a diferentes razões de aquecimento. Estas estimativas foram

realizadas para verificarmos a possibilidade de reações químicas entre compostos do lubrificante e compostos do biodiesel, sem a interferência do gás de arraste, razão pela qual utilizamos o N_2, que é um gás inerte nas condições do ensaio.

Como os dois métodos de análise de energia de ativação (OZW e KAS) dão resultados de mesma ordem de grandeza e tendência de variação com o grau de conversão, os dados do Quadro 4.6.1 foram utilizados apenas para sua aplicação na determinação de energia de ativação utilizando o modelo de Osawa-Flyn-Wall.

Seguem-se as correlações lineares assim obtidas e as respectivas determinações das energias de ativação pelos coeficientes angulares dessas correlações.

O quadro 4.6.2 mostra as energias de ativação em N_2 calculadas segundo o modelo de Osawa-Flyn-Wall (OFW), para os referidos graus de conversão.

As figuras de 4.5.6 a 4.5.10 mostram os gráficos das correlações lineares em N_2, segundo o modelo OFW, do lubrificante puro (B0), das misturas a 2, 4 e 8% de biodiesel no lubrificante (respectivamente B2, B4 e B8) e do biodiesel puro, cujos coeficientes angulares foram utilizados para os cálculos das energias de ativação reportadas no quadro 4.6.2.

Quadro 4.6.1 – Temperaturas a diferentes graus de conversão das análises em N_2

AMOSTRA	RAZÃO DE AQUECIMENTO	T (ºC) NOS GRAUS DE CONVERSÃO			
		10%	20%	30%	40%
B0	10C/min	237,75	257,95	271,11	281,5
	15C/min	244,94	265,52	279,2	289,96
	20C/min	253,97	275,09	289,12	300,02
B2	10C/min	223,84	244,72	258,27	268,75
	15C/min	241,99	263,32	277,52	288,68
	20C/min	249,83	271,66	286,01	297,23
B4	10C/min	231,98	253,61	267,85	279,07
	15C/min	239,18	261,02	275,57	287,02
	20C/min	246,45	269,09	283,98	295,67
B8	10C/min	217,56	238,91	253,84	265,35
	15C/min	237,09	259,18	274,68	286,97
	20C/min	242,44	264,47	279,66	291,97
B100	10C/min	190,86	205,96	215,46	222,5
	15C/min	198,15	213,91	223,9	231,41
	20C/min	207,47	224,04	234,65	242,64

Quadro 4.6.2 – Cálculo da energia de ativação em N_2 por OFW.

Amostras	Beta		Grau de conversão α			
			10%	20%	30%	40%
	ºC/min.	Ln beta	1/T (K)			
B0	10	2,303	0,00195733	0,001882885	0,001837357	0,001802939
	15	2,708	0,001930167	0,001856424	0,001810446	0,001775852
	20	2,996	0,001897101	0,001824019	0,001778505	0,001744683
	Coef. Ang.		-11408,000	-11668	-11692	-11832
	Ea (KJ)		90,16	92,22	92,41	93,51
B2	10	2,303	0,002012113	0,001930987	0,001881751	0,001845359
	15	2,708	0,00194122	0,001864037	0,00181597	0,001779898
	20	2,996	0,001912119	0,001835502	0,001788397	0,001753217
	Coef. Ang.		-6705,6	-7044,6	-7195,3	-7272,5
	Ea (KJ)		53,00	55,68	56,87	57,48
B4	10	2,303	0,001979688	0,001898398	0,001848429	0,001810872
	15	2,708	0,001951867	0,001872063	0,001822423	0,001785172
	20	2,996	0,001924557	0,001844202	0,001794913	0,001758025
	Coef. Ang.		-12579	-12766	-12928	-13092
	Ea (KJ)		99,42	100,90	102,18	103,47

Quadro 4.6.2 – Cálculo da energia de ativação em N_2 por OFW. (continuação)

Amostras	Beta		Grau de conversão α			
			10%	20%	30%	40%
	ºC/min.	Ln beta	1/T (K)			
B8	10	2,303	0,0020378	0,0019528	0,0018975	0,00185701
	15	2,708	0,0019598	0,0018785	0,0018253	0,0017853
	20	2,996	0,0019395	0,00186005	0,0018089	0,00176953
	Coef. Ang.		-6533,8	-6888,4	-7155,8	-7227,5
	Ea (KJ)		51,64	54,44	56,56	57,12
B100	10	2,303	0,0021551	0,00208720	0,0020466	0,00201755
	15	2,708	0,0021217	0,00205313	0,0020118	0,00198192
	20	2,996	0,0020806	0,0020113	0,0019692	0,0019387
	Coef. Ang.		-9217,40	-9047,9	-8880,2	-8724,5
	Ea (KJ)		72,85	71,51	70,18	68,95

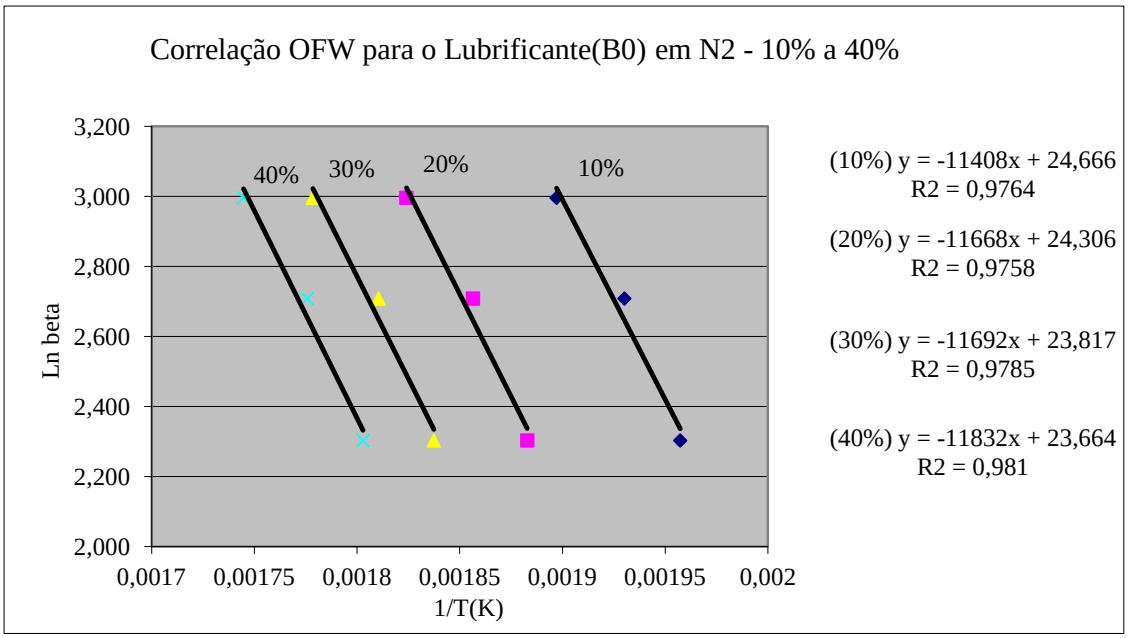

Figura 4.6.1 – Correlação Osawa-Flyn-Wall em N_2 do B0 de 10 a 40% de conversão.

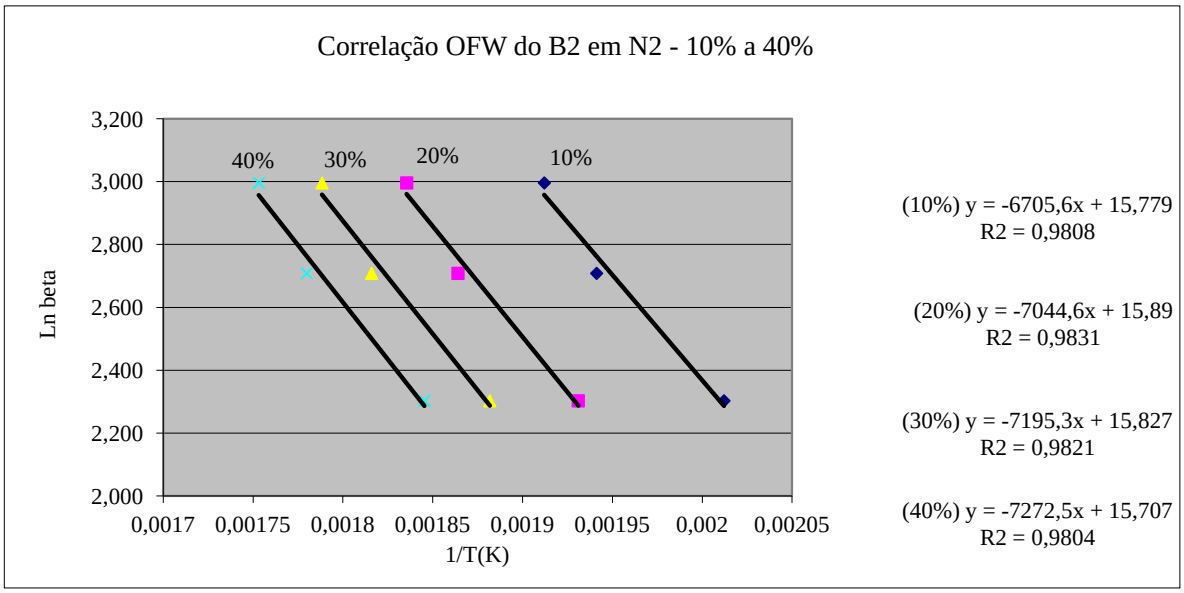

Figura 4.6.2 – Correlação Osawa-Flyn-Wall em N_2 do B2 de 10 a 40% de conversão.

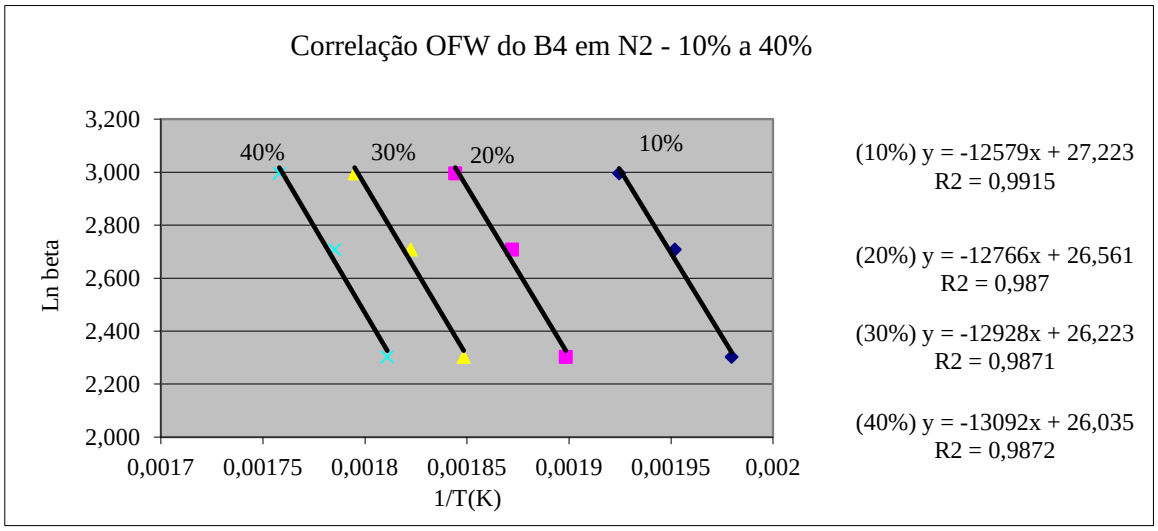

Figura 4.6.3 – Correlação Osawa-Flyn-Wall em N_2 do B4 de 10 a 40% de conversão.

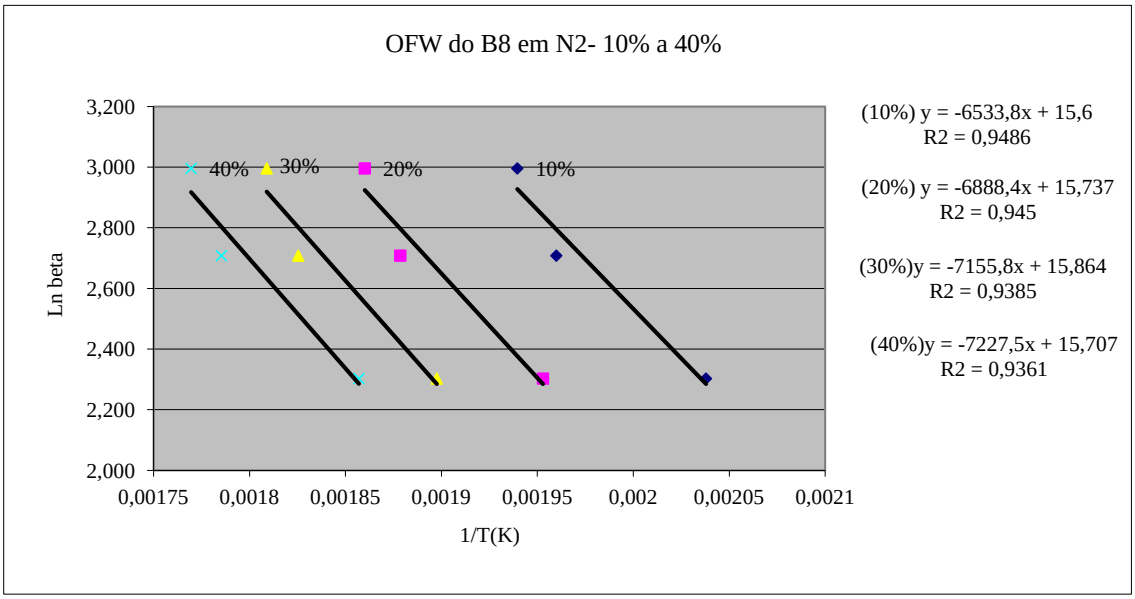

Figura 4.6.4 – Correlação Osawa-Flyn-Wall em N_2 do B8 de 10 a 40% de conversão.

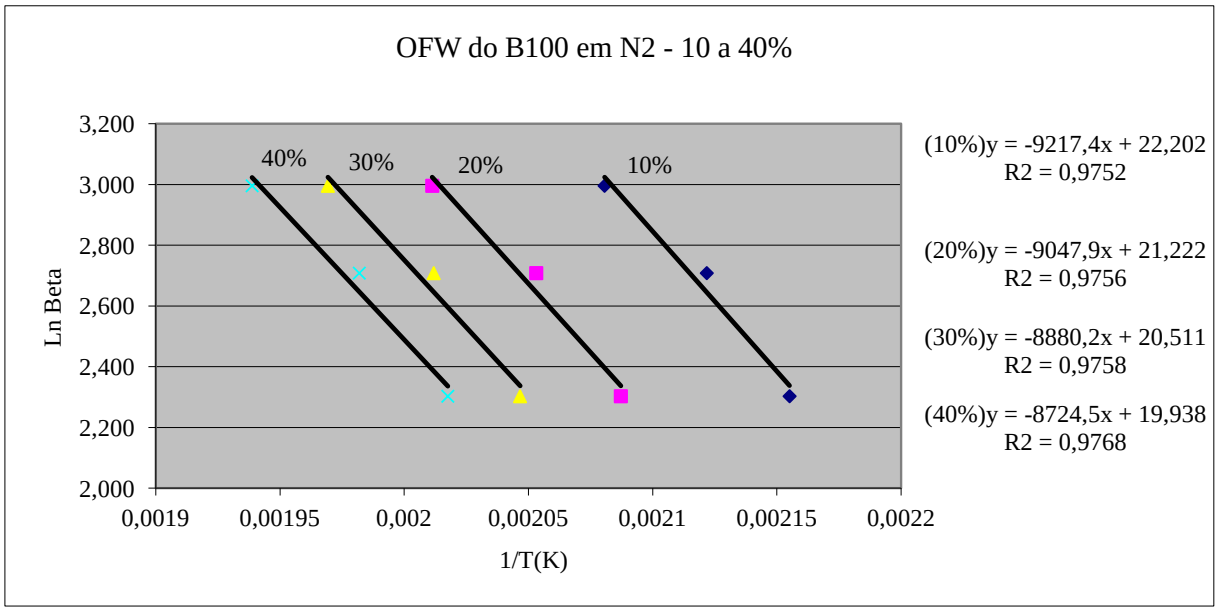

Figura 4.6.5 – Correlação Osawa-Flyn-Wall em N_2 do B100 de 10 a 40% de conversão

Observa-se na figura 4.6.6 um comportamento aparentemente irregular, se considerássemos apenas o fenômeno físico de mudança de fase. Contudo tal comportamento aponta para existência de transformações químicas, em ausência de ar (atmosfera inerte), cujo processo interfere na mudança de fase, diminuindo a energia de ativação para a mistura com 2% (B2) de biodiesel, aumentando para a de 4%(B4) e diminuindo novamente para 8% (B8). Podemos dizer que a energia de ativação para mudança de fase é uma função do peso molecular e das interações físicas entre as moléculas (Eletrostáticas, Van Der Waals e outras) e é suprida pela energia cedida pelo processo de aquecimento (função da razão de aquecimento) do equipamento e também pela energia gerada por processos exotérmicos, os quais devem ocorrer por reações entre as próprias substâncias das misturas e destas com gases de arraste.

Considerando que não há oxigênio sendo cedido ao meio e que o gás de arraste é inerte, podemos admitir que as reações estejam apenas ocorrendo entre os componentes do lubrificante e o biodiesel. A energia de ativação mais baixa do B2 pode ser atribuída predominantemente a um desvio de *on set* para baixo em relação ao lubrificante puro (B0), em virtude do menor ponto inicial de volatilização do biodiesel, que neste caso não teria a presença de ar oxidando-o a produtos mais pesados, como mostrado na Figura 4.6.7 para o caso da razão de aquecimento de $10^{o}C.min^{-1}$, além do fato de sua energia de ativação não ser tão influenciada pela geração de calor nos processos auto-oxidativos ou de decomposição que ocorrem no meio.

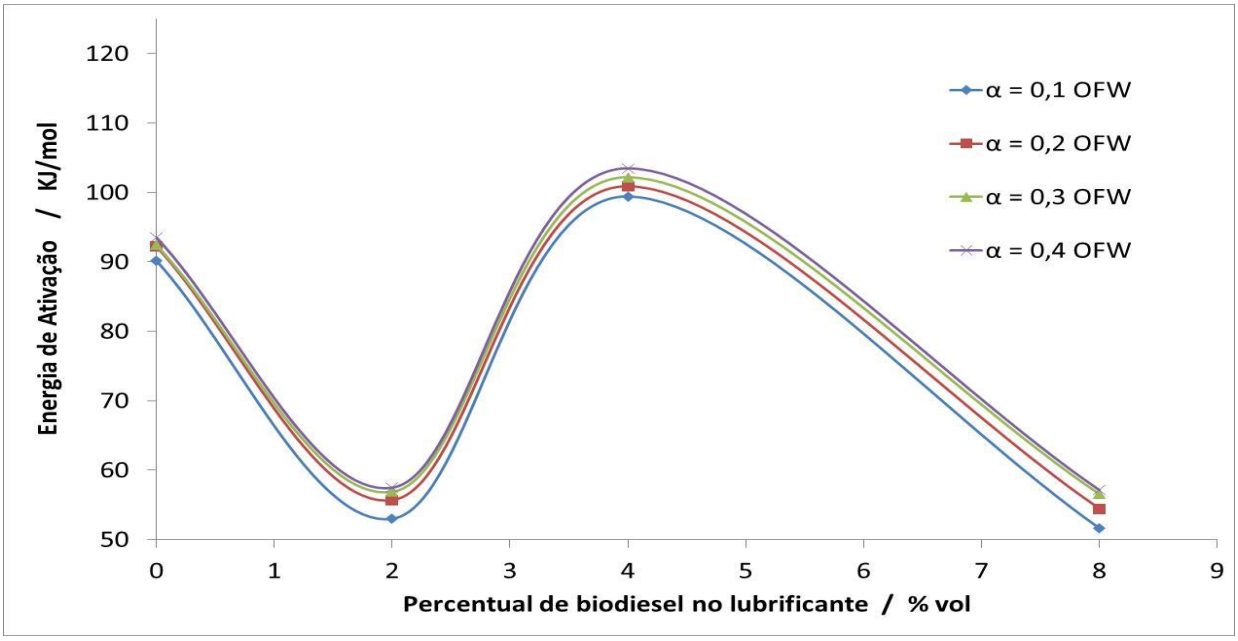

Fig. 4.6.6 - Energias de ativação em N_2 em função do teor de biodiesel, segundo OFW.

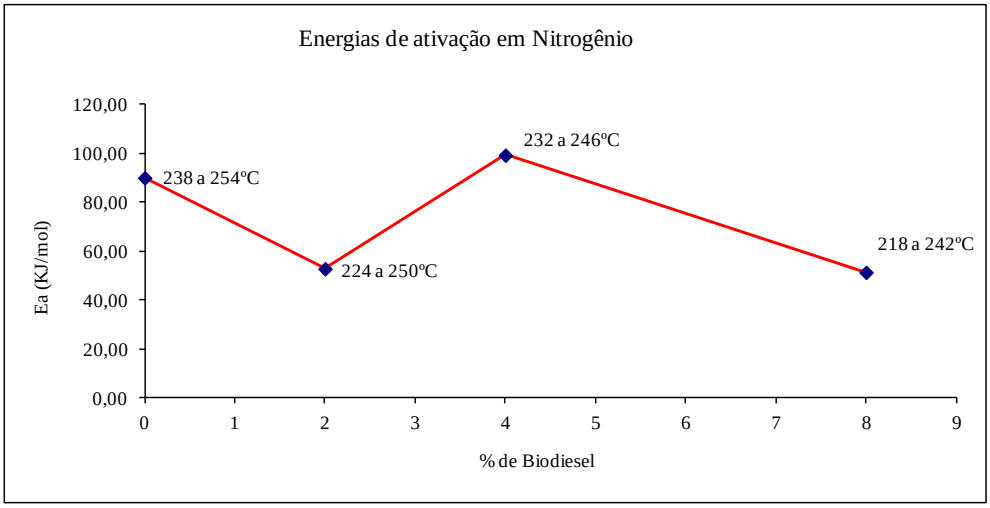

Figura 4.6.7 – Energias de ativação por OFW em N_2 a 10% de conversão em kJ/mol.

A energia de ativação do B4, por outro lado, sofre um aumento, o qual podemos atribuir a ocorrência de mais reações internas entre o biodiesel e o lubrificante, possivelmente com o antioxidante contido neste, em virtude de uma concentração de biodiesel que é o dobro do B2, ocasionando a formação de produtos mais pesados (vide Figura 4.6.8), fato que não é proporcionalmente compensado pelos processos exotérmicos internos.

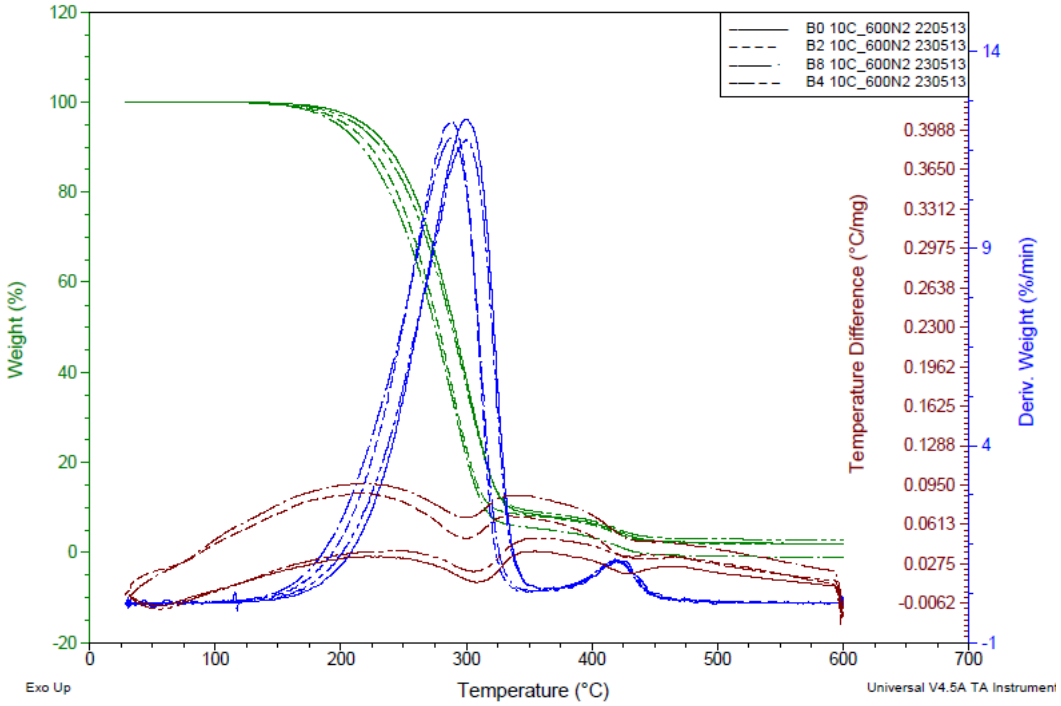

Figura 4.6.8 – Curvas TG, DTG e DTA do B0 a B8 em N_2 obtidas a $10^oC.min^{-1}$.

Para o B8 podemos esperar a formação de mais produtos de maior peso molecular, contudo também podemos esperar bastante mais energia sendo gerada nos processos exotérmicos internos das reações do biodiesel e lubrificante, e também maior desvio para menos, do *on set*, pelo menor ponto inicial de volatilização de componentes do biodiesel, que estaria aparentemente em excesso à quantidade que poderia até interagir com o anti-oxidante presente no óleo lubrificante não formando os novos compostos. Para corroborar as considerações acima, cabe enfatizar que já são bem conhecidas algumas reações entre esteres e compostos tipicamente usados como anti-oxidantes e dispersantes nos lubrificantes, como reações entre aminas e hidroxi aminas com esteres, conforme ilustradas nas figuras 4.6.9 e 4.6.10:

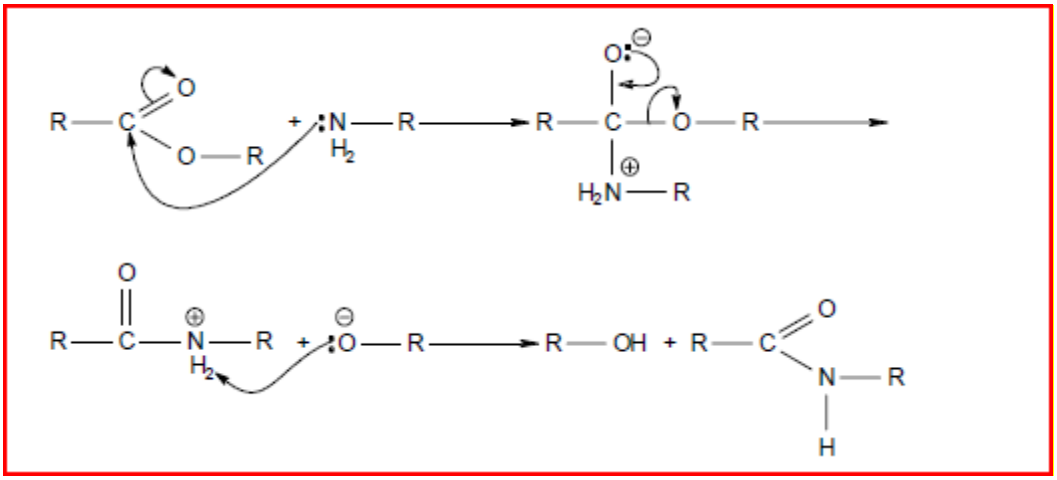

Figura 4.6.9- Reação de éster com amina.

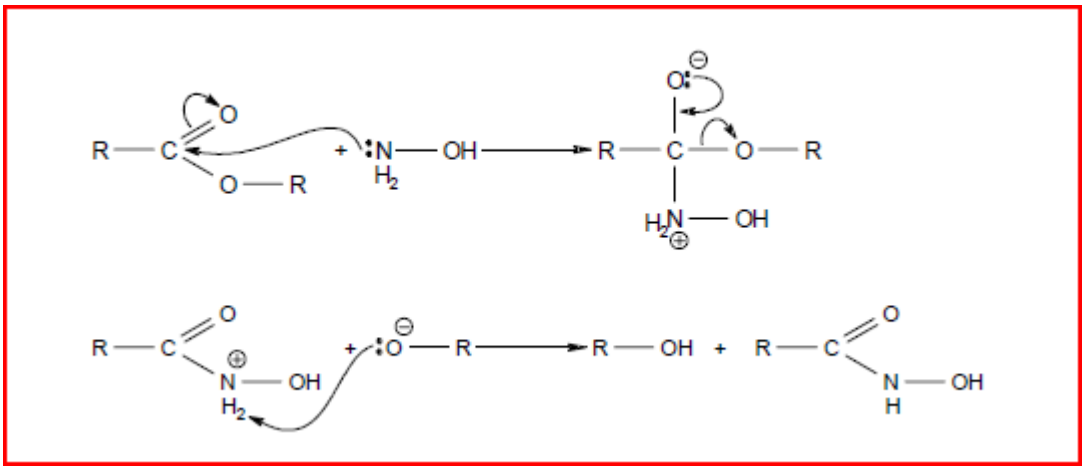

Figura 4.6.10- Reação de éster com hidroxi-amina

4.7 Análises complementares

Além da argumentação anteriormente discutida para explicar o comportamento térmico em ar e em nitrogênio para as misturas lubrificante e biodiesel, e para dirimir qualquer dúvida a respeito das hipóteses explicadas, surgiu um questionamento se os fatos ocorridos poderiam ser simplesmente decorrentes da concentração de biodiesel no óleo lubrificante B0, de modo que estaria sendo feita a discussão em faixas de conversão acima dos percentuais de biodiesel presentes, o qual talvez não estivesse mais presente.

Para isso foram calculadas as energias de ativação para conversões de 2, 4 e 8%, que estão apresentadas nas Figuras 4.7.1 a 4.7.4, obtidas aplicando o método de OFW tanto em ar como em atmosfera de nitrogênio. Para cada caso são mostrados os resultados de energia de ativação em função do teor de biodiesel presente e em função do grau de conversão. Neste últimos casos são considerados os resultados obtidos em todas as faixas de conversão.

Nota-se nas Figura 4.7.1 e 4.7.2 , que o comportamento das curvas de energia de ativação em ar e em nitrogênio, seguem as mesmas características do que em graus de conversão maiores, indicando que o comportamento das misturas reflete ter havido formação de misturas com características próprias, não indicando uma possível eliminação do biodiesel em graus de conversão menores que 10% . Observa-se também nessa faixa de conversão que, quanto maior o grau de conversão no caso do B2 em ar, (Figura 4.7.1) maior a energia de ativação necessária para volatilização.

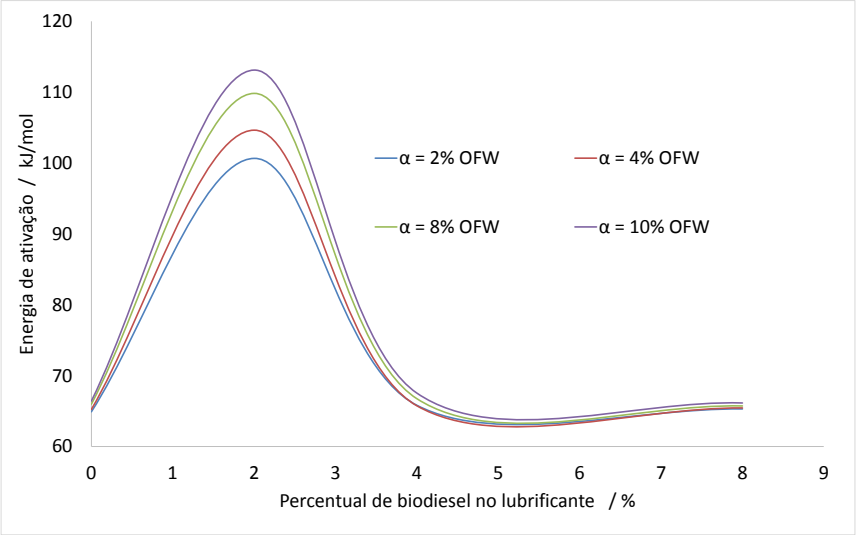

Fig. 4.7.1 - Energias de ativação em ar para graus de conversão até 10%.

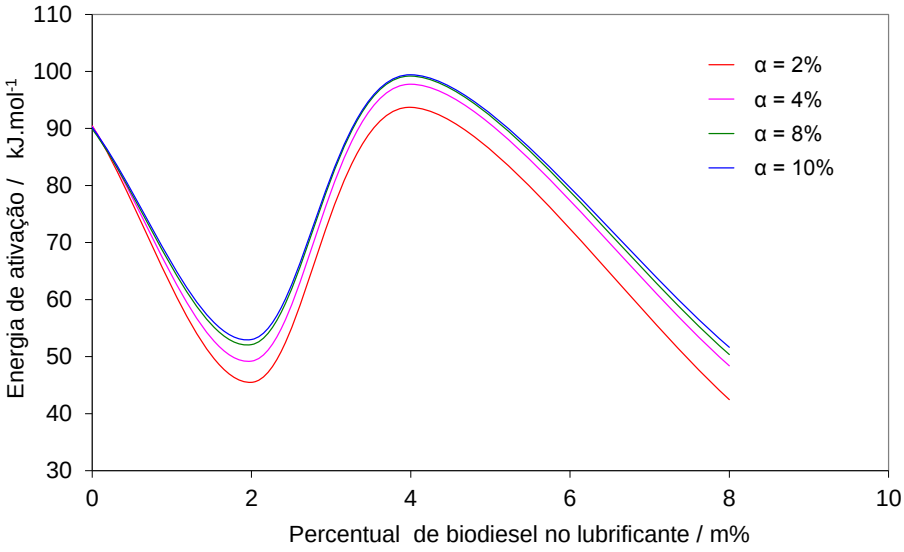

Fig. 4.7.2 - Energias de ativação em nitrogênio para graus de conversão até 10%.

No caso das misturas em nitrogênio, mostradas na Figura 4.7.2, para todas as misturas analisadas, quanto maior o grau de conversão, maior o efeito da presença do biodiesel no aumento da energia de ativação o que se mantém para maiores graus de conversão conforme mostrado na Figura 4.6.6. Da Figura 4.7.3 nota-se que em presença de ar, um teor de 2%

biodiesel aliado à ação oxidante do próprio ar, formam produtos de maior estabilidade e que necessitam de maior nergia de ativação para sua volatilização.

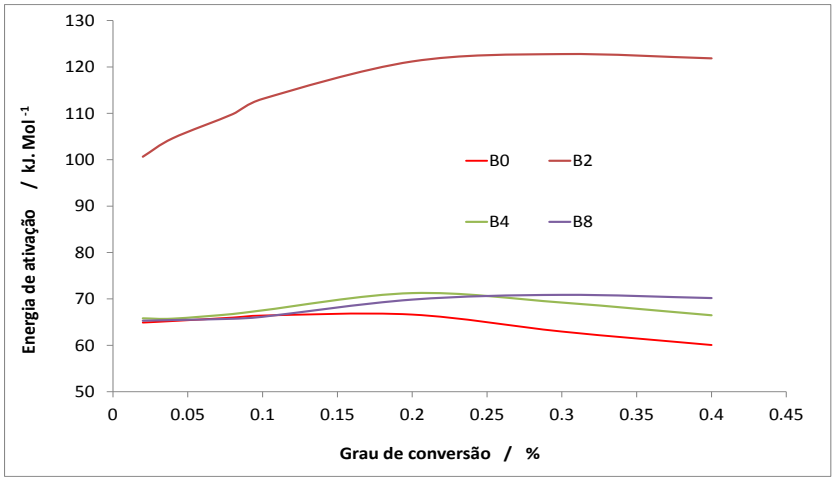

Fig.4.7.3 – Energias de ativação em ar em função do grau de conversão para o lubrificante e as misturas estudadas

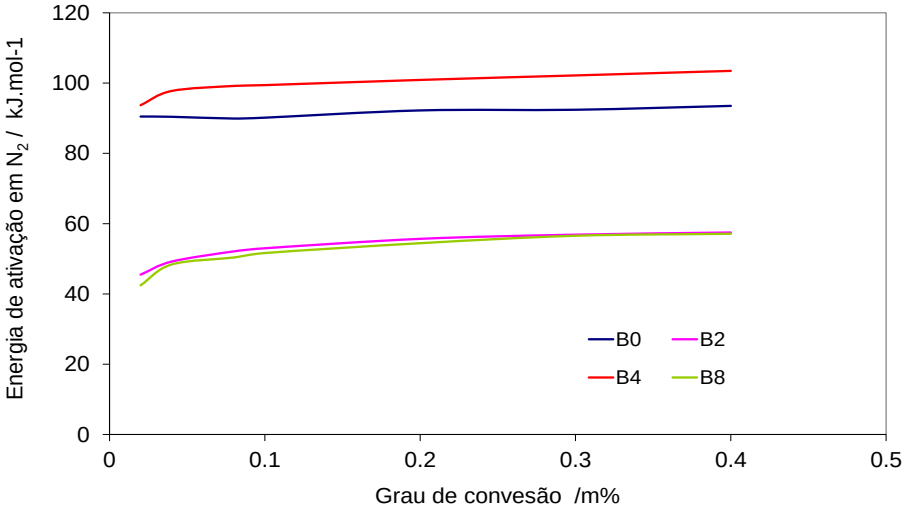

Fig.4.7.4 – Energias de ativação em nitrogênio em função do grau de conversão para o lubrificante e as misturas estudadas

Nota-se no caso em nitrogênio mostrado na Figura 4.7.4 que, a energia de ativação do lubrificante puro é maior do que em ar, indicando que o próprio ar atua no processo de oxidação do mesmo, diminuindo a energia de ativação de sua volatilização. Por outro lado em nitrogênio, por esse motivo, no caso B2 em N2, tudo indica que apenas 2% de biodiesel não é suficiente para

a formação dos produtos mais estáveis de oxidação que demandam maior energia de ativação para sua liberação, o que ocorre apenas no caso com 4% de biodiesel. Já no caso de 8% de biodiesel em N_2, tudo indica que há um excesso de biodiesel que não tem quantidade de anti-oxidante do lubrificante com que reagir, e assim mantém suas propriedades de mais baixo onset, contribuindo no sentido de abaixar a temperatura de início de volatilização e com isso a energia de ativação respectiva.

Capítulo 5 - Conclusões

- A presença de biodiesel provoca uma aceleração no processo de oxidação do lubrificante, ou seja, a velocidade de degradação oxidativa em condição isotérmica cresce com o aumento do teor de biodiesel, de tal forma que a relação da variação do tempo de oxidação com a concentração de biodiesel é dada por uma função polinomial do segundo grau.
- A presença de biodiesel altera o comportamento térmico do lubrificante em condições dinâmicas de aquecimento, em razões de aquecimento constantes tanto em ar quanto em Nitrogênio.
- Embora o biodiesel apresente estabilidade térmica menor com temperatura de onset sensivelmente mais baixa que a do lubrificante, indicando seu ponto inicial de volatilização mais baixo, sua presença nas misturas com o lubrificante não determina variações proporcionais às suas concentrações nas curvas TG, DTG e DTA, o que indica interações químicas entre as espécies químicas e entre estas e o oxigênio.
- A determinação da temperatura de on set para estimativa da estabilidade térmica em atmosfera de ar deve utilizar o pico exotérmico da curva DTA e não o pico da curva DTG. A utilização do pico da curva DTA deve-se aos processos oxidativos exotérmicos, cujo calor gerado contribui para o processo de vaporização da amostra.
- As variações da energia de ativação em ar indicam o surgimento de produtos oxidados mais estáveis face a processos exotérmicos nas misturas do lubrificante com o biodiesel

e com oxigênio do ar, sendo a vaporização sensivelmente influenciada por estes fenômenos químicos, associados obviamente a energia cedida pelo equipamento para variação de temperatura e pela energia despreendida nas reações exotérmicas..

- As variações da energia de ativação em Nitrogênio mostram um perfil diferente das variações em ar, pois nesses casos a formação de espécies químicas de maior massa molecular dependem apenas de reações entre o biodiesel e o lubrificante, fazendo com que os produtos mais estáveis sejam formados em concentrações maiores de biodiesel do que em ar .

Sugestões

- Estudar a influência de biodiesel etílico na estabilidade termo-oxidativa do óleo lubrificante;
- Estudar as composições das misturas líquidas e dos gases após processamento em ar e nitrogênio em função do teor de biodiesel a diversos graus de conversão, para desenvolvimento de estudo cinético e dos mecanismos reacionais;

Capítulo 6 - Referências bibliográficas.

AKAHIRA , T. , SUNOSE , T. Trans. *Joint Convention of Four Electrical Institutes*, Paper No. 246 , 1969 Research Report // Chiba Institute of Technology Sci. Technol. 1971. Vol. 16. P. 22–31.

ANDRADE R. D. A. *Dissertação de Mestrado:Calor de Combustão de blendas do tipo Diesel/Biodiesel e Diesel/Bio-óleo*. Universidade de Brasília, Instituto de Química, Novembro de 2009.

ANP – *Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis*. Disponível em: <www.anp.gov.br/?id=470>, Acesso em 02 jul. 2014.

ANP – *Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis*. Resolução n° 07/2008. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em 25 jun.2014.

ATC. Technical Committee of Petroleum Additives Manufacturers in Europe. *Lubricant additives and the environment*. Leicester: European Chemical Industry Council, 1993. Disponível em: <http://www.atc-europe.org/showdoc.asp?doc_id=102>. Acesso em: 02 set.2014. (ATC document 49).

BORMIO, M. R. As análises de óleo lubrificante como instrumento de manutenção preventiva de tratores agrícolas. 149p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1992.

BORMIO, M. R. *Avaliação das análises de óleos lubrificantes de motores diesel de tratores agrícolas com utilização de equipamento portátil*. 97p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1995.

CAINES, A. J.; HAYCOCK, R. F. *Automotive lubricants reference book*. Warrendale: Society of Automotive Engineers, 1996.

CARRETEIRO, R. P.; MOURA, C. R. S. *Lubrificantes e lubrificação*. 2.ed. São Paulo, Makron Books, 1998.

CHEVRON. *Diesel Fuels Techical Review*. Chevron Products Company, 1998. Disponível em:<www.chevron.com.br>.Acesso em 06 ago.2012.

COATS, A.W. REDFERN, J. P. **Kinetic parameters from thermogravimetric data // Nature**. 1964. Vol. 201. P. 68–69.

DORNELLES, R. *Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel*. Ministério de Minas e Energia: Rio de Janeiro, 2006.

DOYLE C.D. **Estimating isothermal life from thermogravimetric data**. J Appl Polym Sci 1962;6:639-42

DWECK, J., Análise Térmica de Materiais e Processos, Publicação interna do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da EQ/UFRJ (2012).

DWECK, J.; SAMPAIO, C.M.S.; *Analysis of the Thermal Decomposition of Commercial Vegetable Oils in Air by Simultaneous TG/DTA*. J. Therm. Anal. Cal. 75 (2004) 385-391.

EXPEDITO, J. S. P.UFC. Universidade Federal do Ceará (Fortaleza, CE). Processo de produção de combustível a partir de frutos ou sementes oleaginosas. BR n. PI 8007957-1, 05 dez. 1980, 06 set. 1988. (Domínio público por tempo e desuso).

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, v.28, n.1, 2005. p.19-23.

FLYNN JH, WALL LA. **General treatment of thermogravimetry of polymers**. J Res Nat Bur Stand 1966;70 A:487-523.

FREITAS, S. M. de; FREDO, C. E. Biodiesel à base de óleo de mamona: algumas considerações. *Informações Econômicas*, v.35, n.1, jan 2005, São Paulo.

GONÇALVES, F. S.; MOTHÉ, M. G.; MOTHÉ, C. G. *Biodiesel no Brasil e no Mundo*. Revista Brasileira de Tecnologia e Negócios de Petróleo, Gás, Petroquímica, Química Fina e Indústria do Plástico (TN Petróleo) ISSN 1415889 Nº 79 Pg. 152-159. 2011.

HSU, S. M. Molecular basis of lubrication. *Tribology International*, v.37, 2004, p.533-559.

KNOTHE G., GERPEN J.V., KRAHL J., RAMOS L. P. *Manual de Biodiesel*. São Paulo:Edgard Blucher, 2006.

LEONARDO, R. S., MURTA VALLE, M. L., DWECK, J. An alternative method by pressurized DSC to evaluate biodiesel antioxidants efficiency, J Therm Anal Calorim (2012)

MARGARIDA L. CASTELLO´, M.L., DWECK, J, ARANDA D. A. G. Kinetic study of thermal processing of glycerol by thermogravimetryJ Therm Anal Calorim (2011) 105:737–746)

MOTHÉ, C. G.; CORREIA, D. Z. SANTOS, L. B. D. *Thermal analysis of biodiesel obtained from used soy-bean oil*. IV CBRATEC, MG. 11-14, abril, 2004.

MOTHÉ, C. G; CASTRO, B. C. S; MOTHÉ, M. G. *Caracterização de rejeitos dos óleos de fritura e de peixe para obtenção de biodiesel por TG/DTG/DSC acoplado a FTIR*. VII CBRATEC SP, 25-28, abril, 2010.

MOTHÉ, C.G; CORREIA, D. Z. CASTRO, B. C. S.; CRISTIANO, M. *Otimização de produção de biodiesel a partir de óleo de mamona.* Revista Analytica. ISSN 1677-3055, n 19, Pg 40-44, 2005.

NWAFOR, O. M. I.; RICE, G. Performance of rapessed methyl estes in diesel engine. *Renewable Energy*, v.6, n.3, p.335-342, 1995.

OBERT, E. F. *Motores de combustão interna*. Tradução de Fernando Luiz Carraro. 2. ed. Porto Alegre: Globo, 1971.

ODAJIMA, M. Trends in diesel exhaust gas control and engineers' expectations from tribology. *Tribology International*, v.27, n.1, Feb.1994. (Special issue "tribology for automobiles in Japan")

OKORO L. N., BELABOH S.V., EDOYE N.R., MAKAMA B.Y. *Synthesis, Calorimetric and viscometric Study of Groundnut oil Biodiesel and Blends.* Research Journal of Chemical Sciences. Vol.1(3) June (2011).

OLIVEIRA, Tatiana Fernandes. **Comportamento térmico de misturas diesel-biodiesel**. Orientadores: Jo Dweck e Cheila Gonçalves Mothé. Rio de Janeiro, 2012. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicoss) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

OLIVER, C. R.; REUTER, R. M.; SENDRA, J. C. Óleos para economia de combustível em motores a gasolina. *Lubrificação*, n.1, 1982.

OZAWA, T. *A new method of analyzing thermogravimetric data*. Bull Chem Soc Jpn 1965;38:1881-6.

OZAWA, T. *Kinectic analysis of derivate curves in thermal analysis*. J Therm Anal 1970;2:301-24.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Tecnologias Bioenergéticas (TecBio): Fortaleza, 2003. Disponível em <http://www.redebaianadebiocombustíveis.ba.gov.br/index.php?id=94&prefixo=det&menu=biblioteca>. Acesso em 15 jul.2014.

PERKINELMER. Disponível em <*www.perkinelmer.com.br*>. Acesso em 29 Jul.2014.

PURQUÉRIO, B. M. *Tribologia*: lubrificantes e regimes de lubrificação. 41p. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1983. Apostila.

REIN, S. W. Viscosidade-I. *Lubrificação*, v.64, n.1, 1978. Texaco do Brasil: Rio de Janeiro, 1978. p.13-32.

SANTOS A. G. D, CALDEIRA V. P.S, FARIAS F., SILVA E. F. B., FERNANDES V.J. Jr., SOUZA L., ARAÚJO Antonio S.. *Estudo Cinético da Degradação termoxidativa do óleo de biodiesel de dendê*. Anais do VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-americano de Análise Térmica e Calorimetria. 01 a 04 de abril de 2012 – Campos de Jordão – SP – Brasil.

SANTOS A. G.D., CALDEIRA V. P.S, GERALDO E.L. Jr., COROLIANO A.C.F., SOUZA L., ARAÚJO A. S. *Kinetic Study of the thermal stability by thermogravimetry for oil, biodiesel and blend (B10) of diferent oilseeeds*. Anais OLIVEIRA, T. F. Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - UFRJ do VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-americano de Análise Térmica e Calorimetria.01 a 04 de abril de 2012 – Campos de Jordão – SP – Brasil.

SBIRRAZZUOLI N. VECCHIO S. CATALANI A. **Isoconversional kinetics study of alachlor and metolachlor vaporization by thermal analysis**. Int. J.of Chem. Kinetics. 2004:37;74-80.

SCHILLING, G. J.; BRIGHT, G. S. Aditivos para combustíveis e lubrificantes – II. *Lubrificação*, v.63, n.2, 1977.

SIDDHARTH J., SHARMA M.P. *Thermal stability of biodiesel and its blends*: A review. Renewale and Sustainable Energy Reviews 15 (2011) 438-448.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. *Engineering tribology*. Amsterdam: Elsevier, 1993. (Tribology Series, 24).

TAVARES M.L.A., QUEIROZ N., SANTOS I.M.G, SOUZA A.L, CAVALCANTI E.H.S. , BARROS A.K.D., ROSENHAIM R., SOLEDADE L.E.B. , SOUZA A .G.. *Journal Thermo Analitica Calorimetria* (2011) 106:575-579.

TAYLOR, R. I. Car lubricants: fact & friction. *Tribology & Lubrication Technology, v.60, n.10, oct.2004.*

TUNG, S. C.; McMILLAN, M.L. Automotive tribology overview of current advances and challenges for the future. *Tribology International, v.37, 2004, p.517-536.*

UFC. Universidade Federal do Ceará (Fortaleza, CE). Expedito José de Sá Parente. Processo de produção de combustível a partir de frutos ou sementes oleaginosas. BR n. PI 8007957-1, 05 dez. 1980, 06 set. 1988. (Domínio público por tempo e desuso).

VASCONCELOS A. F. F, DANTAS M. B., FILHO M. G. R., ROSENHAIM B., CAVALCANTI E.H.S., FILHO A. N.R, SINFRÔNIO F. S. M., SANTOS I.M.G., SOUZA A.G. *Influence of drying process on oxidative stability of ethyl corn biodiesel by differential scanning calorimetry*. J. Thermal Anal Calorim (2009) 97:657-660.