UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Dissertação de Mestrado

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE GASOLINA C NA ESTABILIDADE TERMO–OXIDATIVA DE ÓLEO LUBRIFICANTE

Maria Carolina da Silva Coelho

Rio de Janeiro – Brasil

2015

Maria Carolina da Silva Coelho

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE GASOLINA C NA ESTABILIDADE TERMO–OXIDATIVA DE ÓLEO 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, D. Eng.
Roberta Miranda Teixeira, D. Sc.

Rio de Janeiro – Brasil
2015

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE GASOLINA C NA ESTABILIDADE TERMO–OXIDATIVA DE ÓLEO LUBRIFICANTE

Maria Carolina da Silva Coelho

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: 04 de Setembro de 2015.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Jo Dweck, D. Eng. EQ/UFRJ

Roberta Miranda Teixeira, Dsc. IPIRANGA

Prof. Cheila Gonçalves Mothé, Dsc. EQ/UFRJ

Anderson Rouge dos Santos, Dsc. CENPES/PETROBRAS

Marcelo Mendes Viana, D. Eng. DEQ/EP/USP

CIP - Catalogação na Publicação

C672e

COELHO, Maria Carolina da Silva
Estudo da Influência de Gasolina C na Estabilidade Termo-Oxidativa de Óleo Lubrificante / Maria Carolina da Silva COELHO. -- Rio de Janeiro, 2015.
93 f.

Orientador: Jo Dweck.
Coorientadora: Roberta Miranda Teixeira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2015.

1. Lubrificante. 2. Gasolina C. 3. Contaminação. 4. Análises Térmicas. 5. Estabilidade Termo-Oxidativa. I. Dweck, Jo, orient. II. Teixeira, Roberta Miranda , coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Nosso Deus, quando quer abençoar,
Não há nada que possa impedir
Quando estende a sua mão poderosa
Ela só volta se você desistir
Se do nada Deus criou o universo
Toda essa maravilha que se vê
O Deus que tem poder pra tudo isso
Muito mais pode fazer por você

(Beatriz Andrade)

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a DEUS, pela oportunidade, força e capacitação. Pois ele me sustentou e me fortaleceu em todos os momentos de minha vida.

Ao meu amado esposo, Eduardo, que me incentivou e me ajudou nos momentos difíceis com seu carinho, cuidado e apoio incondicional, entendendo minha ausência.

Em especial à minha mãe Rozilda que, sempre acreditou em mim, e me incentivou buscar algo melhor, ela é a base de tudo. As minhas irmãs Juliana e Emanuela, e aos meus sobrinhos Pedro e Arthur, que são a alegria da minha vida.

Ao meu pai Manuel (*in memoriam*) que se estivesse aqui, estaria muito orgulhoso. Pois ele sempre acreditou que eu conseguiria.

Ao meu excelente Professor e Orientador Doutor, Jo Dweck por sua dedicação, paciência e empenho, tirando dúvidas, companheirismo no congresso, e pelos seus ensinamentos preciosos. Sua participação foi determinante para o sucesso desta dissertação.

A minha Co–Orientadora e gestora Dra. Roberta Teixeira pela sua cooperação neste projeto, e por acreditar e incentivar os trabalhos produzidos.

Ao meu gestor na Ipiranga Produtos de Petróleo S.A. Sérgio Luiz Camacho Viscardi pela oportunidade e apoio.

Ao corpo docente do programa de pós-graduação da Escola de Química-UFRJ pelos conhecimentos transmitidos durante as disciplinas do curso.

A minha amiga Márcia Castoldi pelo incentivo, estudo e amizade, durante toda minha caminhada desde a graduação.

Ao meu amigo Anderson pela ajuda durante o mestrado e por todos os ensinamentos.

A todos os meus colegas de trabalho da Ipiranga Produtos de Petróleo S.A. em especial ao Alex Neves, pelo auxílio incondicional nas análises térmicas. A minha supervisora Rosana e em especial a minha equipe do controle de qualidade que tornaram os dias cansados e exaustivos mais divertidos e prazerosos para encarar a jornada.

Aos meus ex-colegas de trabalho do CENPES que foram fundamentais para o meu crescimento profissional e me ensinaram a ser correta e dedicada.

COELHO, Maria Carolina da Silva. Estudo da influência de gasolina C na estabilidade Termo–oxidativa de óleo lubrificante. Orientadores: Prof. Dr. Jo Dweck, Dra. Roberta Miranda Teixeira. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, Brasil, 93 p. Dissertação (Mestrado).

RESUMO

Os motores automotivos utilizam óleos lubrificantes para preservação de suas partes móveis. Durante a operação do motor ocorre a contaminação do óleo pelo combustível, devido à passagem do combustível através dos pistões para o cárter, o que acelera a degradação do óleo lubrificante e diminui a sua vida útil. Tal contaminação é prejudicial, independente do combustível utilizado, seja gasolina C (mistura de gasolina e etanol anidro) ou etanol hidratado, que é o caso do Brasil. A presente dissertação tem como objetivo avaliar a influência da contaminação de óleo lubrificante por gasolina C em sua estabilidade termo-oxidativa. O estudo foi feito com vários métodos de ensaio que permitiram a caracterização do grau de contaminação e a avaliação da estabilidade dos óleos lubrificantes contaminados, entre eles: Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Ponto de Fulgor (ASTM D93), Período de indução à oxidação por calorimetria exploratória diferencial pressurizada – PDSC (ASTM D6186) e Teste de Oxidação em Vaso de Pressão Rotativo – RPVOT (ASTM D2272). Foram avaliadas misturas com diferentes teores de gasolina C. Os resultados obtidos mostraram diminuição do ponto de fulgor e do tempo de indução das misturas com o aumento do grau de contaminação. Essa redução de estabilidade, tanto por PDSC quanto por RPVOT, é uma função do teor de gasolina C presente no óleo lubrificante. À medida que a contaminação por gasolina aumenta, o processo de deteriorização do óleo por oxidação aumenta mais, para uma mesma variação do grau de contaminação. Dentre os métodos estudados para a avaliação do processo oxidativo, o PDSC é o mais indicado, caso se deseje rapidez na resposta, enquanto o RPVOT é mais indicado para obter uma resposta com maior representatividade em relação ao que ocorre no cárter.

Palavras-Chaves: Óleo lubrificante, gasolina, contaminação, RPVOT, PDSC, TG-DTG, flash point.

COELHO, Maria Carolina da Silva. Study of the influence of lubricating oil contamination by C gasoline in the thermo-oxidative stability. Orientadores: Prof. Dr. Jo Dweck, Dra. Roberta Miranda Teixeira. School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Brazil, 93 p. Masters dissertation.

ABSTRACT

Automotive engines use lubricating oils to preserve their moving parts. During the engine operation, the lubricant oil is contaminated by the fuel, due to the passage of fuel through the pistons into the crankcase, what accelerates the lubricant oil degradation and reduces its useful life. The lubricant oil contamination is deleterious, regardless of the type of fuel, C gasoline (mixture of gasoline and anhydrous ethanol) or hydrated ethanol, what are used in Brazil. This work aims to evaluate the influence of lubricating oil contamination by C gasoline in the thermo-oxidative stability. The study was performed by several test methods, that allowed the characterization of the contamination degree and the stability evaluation of the contaminated lubricating oils, among them: thermogravimetry (TG), Derivative thermogravimetry (DTG), Flash point (ASTM D93), Oxidation Induction Time of Lubricating Oils by Pressure Differential Scanning Calorimetry – PDSC (ASTM D6186) and Oxidation Stability of Steam Turbine Oils by Rotating Pressure Vessel – RPVOT (ASTM D2272). Several mixtures between lubricating oil and C gasoline were evaluated with different C gasoline contents. The results showed reduction in the flash point and oxidation induction time with the increase of the contamination. The reduction of stability, indicated by both test methods (PDSC and RPVOT), is a quadratic function of C gasoline content present in the lubricating oil. As the contamination increases, the process of lubricating oil deterioration by oxidation increases more, for the same variation of the contamination degree. Among the studied methods to assess the oxidative process, the PDSC is the most suitable, in case of need of fast results, while the RPVOT is the best for an answer with greater representation in relation to what happens in the crankcase.

Keywords: Lubricating oil, gasoline, contamination, RPVOT, PDSC, TG-DTG, flash point.

SUMÁRIO

RESUMO 7

ABSTRACT 8

SUMÁRIO **9**

ÍNDICE DE FIGURAS 12

ÍNDICE DE TABELAS 17

LISTA DE SIGLAS E ABREVIAÇÕES 18

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVO 20

1.1. Introdução 20

1.2. Objetivos 23

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **24**

2.1. Composição e Propriedades do Petróleo 24

2.2. Derivados do Ppetróleo 24

2.2.1. Alcanos ou Hidrocarbonetos Parafínicos 24

2.2.2 Hidrocarbonetos Aromáticos 25

2.3. Matérias Primas 25

2.3.1. Lubrificantes 25

2.3.1.1. Aditivos 27

2.3.1.2. Óleos Básicos 29

2.3.1.2.1 Classificação dos Óleos Básicos 30

2.4. Cárter 32

2.5. Histórico da Gasolina Automotiva 35

2.5.1. Gasolina Automotiva 36

2.6. Análise Térmica 39

2.6.1. Métodos Térmicos mais Tradicionais 40

2.6.1.1. Análise Termogravimétrica (TG) e Derivada Termogravimétrica (DTG) 40

2.6.1.2. Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 41

2.6.1.3. Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) 42

2.7. Aplicações sobre Análise Térmica e Oxidativa 42

CAPÍTULO 3: MATERIAS E MÉTODOS 47

3.1 Materiais 47

3.1.1 Lubrificante 47

3.1.2 Gasolina C 48

3.1.3 Misturas Avaliadas 51

3.2 Métodos de Análises 52

3.2.1 Análises Termogravimétrica (TG) 52

3.2.2 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) 54

3.2.3 Testes de Oxidação em Vaso de Pressão Rotativo (RPVOT) 55

3.2.4 Determinação do Ponto de Fulgor 58

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES 59

4.1 Caracterização do Óleo Lubrificante e da Gasolina C por Curvas TG e DTG 59

4.2. Análise da TG / DTG das Misturas Óleo Lubrificante e Gasolina C por Termogravimetria 62

4.3 Ponto de Fulgor 68

4.4 Resultados da Oxidação Acelerada (RPVOT) 69

4.5 Resultados da Oxidação Acelerada por PDSC.....76

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....85

5.1 Conclusões.....85

5.2 Sugestões.....86

REFERÊNCIAS 87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Principais famílias de hidrocarbonetos (Adaptado de ÍNDIO DO BRASIL *et al.*, 2012).....24

Figura 2 - Esquema básico da lubrificação em motores automotivos. Fonte: Protetor de cárter, 2014.....34

Figura 3 - Ranhuras nos colos do virabrequim causadas por lubrificação deficiente. Fonte: Quatro rodas, 2014.....35

Figura 4 – Curva do comportamento típico de destilação de uma gasolina. Fonte: Petróleo e Derivados: obtenção, especificações, requisitos e desempenho, 1990. Autores: Campos e Leontsinis.....38

Figura 5 – Tipos de frascos onde as misturas foram armazenadas.....52

Figura 6 – Fotografia do equipamento TGA Q500 utilizado.....53

Figura 7 – Detalhe do forno e suporte da amostra a analisar no Q500.....54

Figura 8 a – Equipamento DSC, modelo Q2000, marca TA Instruments 55

Figura 8 b – Vista superior do interior da célula de pressão. 1 – panela de referência (vazia); 2 – panela de amostra.....55

Figura 9 a – Equipamento RPVOT, modelo Quantum, marca TANNAS.....56

Figura 9 b – Vaso de medida com serpentina de cobre e o óleo antes do uso.....56

Figura 10 a – Serpentina de cobre antes do uso como catalisador no teste de RPVOT.....57

Figura 10 b – Serpentina de cobre após o uso como catalisador no teste de RPVOT.....57

Figura 11 a – Óleo lubrificante antes do teste de RPVOT.....57

Figura 11 b – Óleo lubrificante após o teste de RPVOT.....57

Figura 12 – Equipamento usado para os testes de Ponto de Fulgor.....58

Figura 13 – Curvas TG, DTG do óleo lubrificante.....60

Figura 14 – Curvas TG, DTG da gasolina C.....60

Figura 15 – Comparação das curvas TG, DTG da gasolina C e do óleo lubrificante.....61

Figura 16 – Curvas TG, DTG da mistura óleo lubrificante/gasolina C 0,5% v/v 63

Figura 17 – Curvas TG, DTG da mistura óleo lubrificante/gasolina C 1,0 % v/v.....64

Figura 18 – Curvas TG, DTG da mistura óleo lubrificante/gasolina C 1,5 % v/v.....65

Figura 19 – Curvas TG, DTG da mistura óleo lubrificante/gasolina C 2,0 % v/v.....66

Figura 20 – Curva da temperatura "*Onset*" TG/DTG de misturas óleo lubrificante/gasolina C.....67

Figura 21 – Curva dos pontos de fulgor do óleo lubrificante e misturas com gasolina C.....69

Figura 22 – Curva RPVOT do óleo lubrificante (TI = 479 min).....71

Figura 23 – Curva RPVOT do óleo lubrificante (TI = 472 min).....71

Figura 24 – Curva RPVOT do óleo lubrificante (TI = 470 min).....71

Figura 25 – Curva RPVOT do óleo lubrificante (TI = 459 min).....71

Figura 26 – Curva RPVOT do óleo lubrificante (TI = 454 min).....71

Figura 27 – Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 2% v/v (TI = 444 min)....72

Figura 28 – Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 2% v/v (TI = 440 min)....72

Figura 29 – Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 2% v/v (TI = 438 min)....72

Figura 30 – Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 2% v/v (TI = 436 min)....72

Figura 31 – Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 2% v/v (TI = 434min).....72

Figura 32 – Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 4% v/v (TI = 415 min)....73

Figura 33 – Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 4% v/v (TI = 407 min)....73

Figura 34 – Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 4% v/v (TI = 404 min)....73

Figura 35 – Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 4% v/v (TI =403min).....73

Figura 36 – Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 4% v/v (TI = 401 min)....73

Figura 36 – Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 4% v/v (TI = 401 min)....73

Figura 37 – Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 6% v/v (TI = 387 min)....74

Figura 38 – Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 6% v/v (TI = 383min).....74

Figura 39 – Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 6% v/v (TI = 377 min)....74

Figura 40 – Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 6% v/v (TI = 375 min)....74

Figura 41 – Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 6% v/v (TI = 366 min)....74

Figura 42 – Curva do tempo de indução de oxidação de misturas óleo lubrificante/gasolina C.. 76

Figura 43 – Curva PDSC da gasolina C.....77

Figura 44 – Detalhe da volatilização de gasolina C na parte inicial da curva PDSC.....78

Figura 45 – Curva PDSC do óleo lubrificante (TI = 31,23 min).....79

Figura 46 – Curva PDSC do óleo lubrificante (TI = 31,22 min).....79

Figura 47 – Curva PDSC do óleo lubrificante (TI = 31,20 min).....79

Figura 48 – Curva PDSC do óleo lubrificante (TI = 31,22 min).....79

Figura 49 – Curva PDSC do óleo lubrificante (TI = 31,21 min).....79

Figura 50 – Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 2,0 % v/v (TI = 26,49 min)... 80

Figura 51 – Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 2,0 % v/v (TI = 28,52 min)... 80

Figura 52 – Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 2,0 % v/v (TI = 26,63 min)...
.....80
Figura 53 – Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 2,0 % v/v (TI = 26,91 min)...
.....80
Figura 54 – Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 2,0 % v/v (TI = 26,58 min)...
.....80
Figura 55 – Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 4,0 % v/v (TI = 24,40 min)...
.....81
Figura 56 – Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 4,0 % v/v (TI = 23,91 min)...
.....81
Figura 57 – Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 4,0 % v/v (TI = 24,20 min)...
.....81
Figura 58 – Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 4,0 % v/v (TI = 24,32 min)...
.....81
Figura 59 – Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 4,0 % v/v (TI = 24,16 min)...
.....81
Figura 60 – Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 6,0 % v/v (TI = 23,49 min)...
.....82
Figura 61 – Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 6,0 % v/v (TI = 23,51 min)...
.....82
Figura 62 – Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 6,0 % v/v (TI = 23,40 min)...
.....82
Figura 63 – Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 6,0 % v/v (TI = 23,21 min)...

.....82

Figura 64 – Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 6,0 % v/v (TI = 23,56 min)...

.....82

Figura 65 – Curva de tempo de indução de oxidação (OIT) do óleo lubrificante por PDSC, em função da concentração volumétrica presente de gasolina C.....83

Figura 66 – Determinação dos tempos de indução de oxidação e dos "*Onset*" das amostras analisadas transladadas.....84

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação ATIEL/API para óleos básicos. (Adaptado de CARRETEIRO e BELMIRO, 2006).....31

Tabela 2 – Classificação ATIEL/API para óleos básicos. (Adaptado de CARRETEIRO e BELMIRO, 2006).....32

Tabela 3 – Características físico-químicas do óleo lubrificante – SAE 10W30.....48

Tabela 4 – Características físico-químicas da gasolina tipo A.....49

Tabela 5 – Características físico-químicas do etanol anidro.....50

Tabela 6 – Características físico-químicas da gasolina C.....50

Tabela 7 – Identificação das amostras analisadas.....51

Tabela 8 – Resultados da temperatura de estabilidade térmica oxidativa por TG e DTG.....67

Tabela 9 – Pontos de fulgor do óleo lubrificante e das misturas (ºC).....69

Tabela 10 – Resultados do tempo de indução de oxidação (TI) por RPVOT.....75

Tabela 11 – Resultados do tempo de indução de oxidação (TI) por PDSC.....83

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AEAC	Álcool Etílico Anidro Combustível
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
API	*American Petroleum Institute*
ASTM	*American Society for Testing and Materials*
ATIEL	*Association Technique de L'Industrie Europeenne des Lubrificants*
BHT	Butil-hidroxitolueno
CNP	Conselho Nacional do Petróleo
CTAQ	Centro de Tecnologia Aplicada e da Qualidade
DNC	Departamento Nacional de Combustíveis
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EAC	Etanol Anidro Combustível
ICTA	*International Confederation of Thermal Analysis*
IUPAC	*International Union of Pure and Applied Chemistry*
MON	*Motor Octane Number*
OIT	Tempo de Indução Oxidativa
PDSC	Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada
PFE	Ponto Final de Ebulição
PVC	Policloreto de Vinila
RBC	Rede Brasileira de Calibração
RON	*Research Octane Number*
RPVOT	Testes de Oxidação em Vaso de Pressão Rotativo
SAE	*Society of Automotive Engineers*

TBHQ	t-butilhidroquinona
TG	Termogravimetria

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

A maioria dos carros de passeio, no Brasil, são propulsionados por motores de combustão interna que funcionam segundo o ciclo Otto, consumindo gasolina e/ou etanol. Esses motores são sistemas termo-mecânicos que possuem peças ajustadas com movimento relativo, simples ou combinadas, entre si. O atrito direto entre as superfícies destas peças causa um grande desgaste devido à remoção de material, e consequentemente, um aumento da temperatura das peças e sobrecarga dos equipamentos, fazendo com que, a vida útil de todo o equipamento diminua. O uso de óleos lubrificantes visa minimizar este problema (AZEVEDO *et al*, 2005).

Os óleos lubrificantes representam cerca de 2% dos produtos derivados de petróleo e são significativamente diferentes dos demais, visto que não são queimados ou destruídos em curto prazo. Os mesmos podem permanecer estáveis por longos períodos mantendo suas propriedades, garantindo assim a lubrificação adequada do equipamento. São formulados a partir dos óleos básicos, puros ou em misturas adicionando aditivos adequados para melhorar ou conferir características que são necessárias para inúmeras aplicações, como automotiva, marítima, industrial, dentre outras.

Sua origem pode ser animal ou vegetal (óleos graxos), derivado de petróleo (óleos minerais) ou produzidos em laboratório (óleos sintéticos). Os mais utilizados são os óleos minerais que são obtidos a partir do petróleo e dependendo de sua estrutura molecular são classificados em óleos básicos parafínicos, naftênicos e aromáticos. Sua estrutura esta relacionada com a origem do petróleo e o processo de obtenção. (CARRETEIRO e BELMIRO, 2006).

Óleos lubrificantes são, em geral, misturas de hidrocarbonetos que apresentam a função de: reduzir o atrito, formando uma película que impedirá o contato direto entre as superfícies, reduzindo a força motriz e evitando o desgaste dos corpos; contribuir para a refrigeração das partes não acessíveis à água ou ar; preservar as vedações internas; proteger

contra a corrosão e oxidação; limpar e facilitar a eliminação de partículas indesejáveis e evitar a formação de espumas.

Como os motores foram projetados para funcionar em uma faixa de temperatura relativamente alta (por exemplo, motores movidos a etanol em torno de 90 ºC), é comum que essa temperatura não seja atingida em trajetos curtos. Este fato faz com que parte do combustível que não é queimado escorra pelas paredes dos cilindros e seja acumulado no cárter. Se o motor atingir a temperatura de serviço, parte do combustível que foi depositado evapora pelo desacelerador do cárter e volta à câmara de combustão, caso contrário o combustível (sobretudo o álcool) continua no cárter, contaminando o óleo lubrificante.

O filme de óleo contaminado que se forma entre as peças não tem as mesmas propriedades lubrificantes que deveria ter, fazendo com que se iniciem processos de oxidação e atrito, consequentemente, uma condição de desgaste prematuro e aumento de folgas (MOURA, 2009).

A todo o momento somos surpreendidos pela evolução tecnológica e os impactos que dela decorrem. Nas indústrias esta evolução pode ser percebida, pela utilização de máquinas cada vez mais sofisticadas para atender a um mercado cada vez mais exigente e competitivo. A lubrificação é fundamental para que máquinas com partes móveis funcionem de uma forma mais regular e econômica, permitindo assim uma vida mais longa e útil e o bom funcionamento a fim de evitar paradas no processo e maiores custos operacionais.

Os lubrificantes formam um filme fino de óleo sobre as superfícies metálicas, evitando contatos diretos entre as mesmas, que aplicado às máquinas, cria uma camada impermeável entre as peças, reduzindo seu aquecimento e evitando que aquelas em movimento se desgastem indevidamente por ação do atrito.

Assim como as máquinas, os lubrificantes sofreram alterações tecnológicas para atender as necessidades extremas em processos industriais e a evolução do setor automotivo. A escolha do lubrificante correto deve ser feita para que se obtenha um processamento com o mínimo de problemas decorrentes de atrito. Entretanto, sua troca requer alguns cuidados. A compatibilidade, composição química, polaridade e interações com outros aditivos ou até mesmo outros lubrificantes, tudo deve ser considerado em relação à formulação escolhida (RUPRECHT, 2013).

A estabilidade de um lubrificante pode ser afetada pelo ambiente no qual ele está em operação, fatores externos podem influenciar diretamente no seu desempenho, tais como contaminação, temperatura, oxidação e meios ácidos limitam sua vida útil. (HAINES, 2002).

Além da importância de garantir uma lubrificação adequada, a preocupação com óleos lubrificantes aumenta com a crescente demanda da geração de energia elétrica. Em Países como o Brasil, onde grande parte do potencial elétrico é hidráulico, desenvolvem-se geradores de maiores dimensões e também aumenta-se o número de usinas hidrelétricas, sendo necessário grandes volumes de óleo lubrificante para o funcionamento adequado desses equipamentos. Existem unidades instaladas na Usina Hidrelétrica de Itaipu que utilizam volume de óleo lubrificante da ordem de 100.000 litros. Uma carga desse porte não pode ser substituída rotineiramente como se faz com um automóvel. Espera-se que passe a ser usado um grande volume de óleo em máquinas de grande porte por mais de 20 anos. (MOREIRA, 1987).

Por estes motivos, faz-se necessário o controle de qualidade dos óleos lubrificantes para garantir o perfeito funcionamento de peças móveis, reconhecendo então que a lubrificação é fator decisivo no poder de competitividade, sendo uma fonte de ganhos, proporcionando melhorias na performance dos equipamentos e principalmente na redução nos custos de manutenção.

1.2 Objetivos

O objetivo principal da presente dissertação é estudar a influência da contaminação de óleo lubrificante por Gasolina C, na diminuição de sua estabilidade termo-oxidativa.

Para atingir o objetivo proposto, os objetivos específicos foram avaliar a estabilidade termo-oxidadtiva de misturas de óleo lubrificante com diferentes teores de gasolina C, pelos seguintes métodos:

- Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG);
- Ponto de Fulgor;
- Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC);
- Testes de Oxidação em Vaso de Pressão Rotativo (RPVOT).

Em função da análise dos resultados obtidos, o objetivo final será o método mais indicado para uso rotineiro industrial.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Composição e Propriedades do Petróleo

A composição química do petróleo varia de acordo com a sua origem, no entanto, sua composição elementar varia pouco, sendo uma substância composta basicamente por carbono, enxofre hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e alguns metais como ferro, vanádio e. níquel. O petróleo é composto principalmente por séries homólogas de hidrocarbonetos, cujas famílias podem ser divididas conforme mostra a Figura 1:

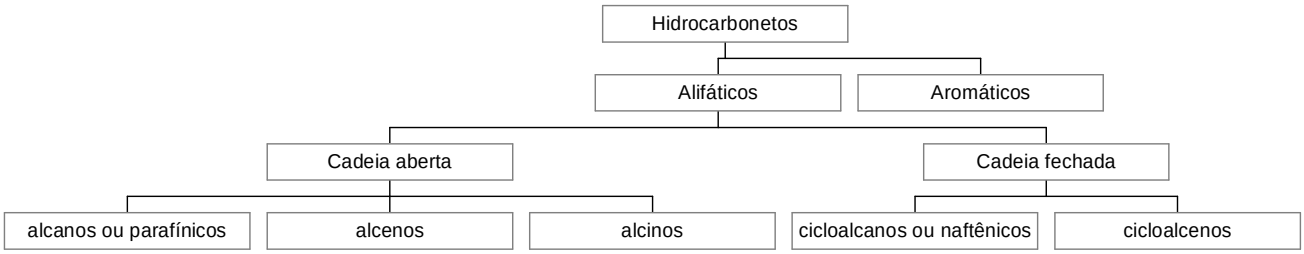


Figura 1 - Principais famílias de hidrocarbonetos (Adaptado de ÍNDIO DO BRASIL *et al*., 2012).

2.2 Derivados do Petróleo

2.2.1 Alcanos ou Hidrocarbonetos Parafínicos

Os alcanos são hidrocarbonetos de cadeia saturada e fórmula geral C_nH_{2n+2} e são conhecidos também como hidrocarbonetos parafínicos.

As parafinas são uma classe especial de alcanos com cadeia superior a 18 átomos de carbono e são sólidos à temperatura ambiente. As parafinas podem ser classificadas quanto à forma de cristalização em macrocristalinas e microcristalinas (ÍNDIO DO BRASIL, 2012).

- Parafinas macrocristalinas: apresentam cadeias de n-parafínicos entre 18 e 40 átomos de carbono e ponto de fusão entre 43 ºC e 68 °C. Possuem esse nome

por serem formadas por partículas cristalinas de tamanhos grandes e cadeias lineares.

- Parafinas microcristalinas: apresentam cadeias ramificadas, entre 40 e 55 átomos de carbono e ponto de fusão entre 60 ºC e 95 ºC. Possuem esse nome por serem formadas por cristais de tamanhos pequenos e a maior parte do material que as constitui é amorfa.

2.2.2 Hidrocarbonetos Aromáticos

Há um aumento na proporção de aromáticos com o aumento do peso molecular. No entanto, os aromáticos sem substituintes naftênicos e parafínicos parecem estar presentes em maior proporção em frações mais leves do petróleo.

Esses derivados possuem uma estrutura química com um ou vários anéis aromáticos, podendo conter cadeias parafínicas e naftênicas ligadas. Cadeias naftênicas são aquelas formadas por anéis aromáticos condensados.

O teor desses compostos no petróleo pode variar muito e podem atingir valores consideráveis em frações mais pesadas (SPEIGHT, 2001).

2.3 Matérias Primas

2.3.1 Lubrificante

O Lubrificante pode ser definido como uma substância líquida ou sólida, a qual tem a capacidade de reduzir o atrito, calor e desgaste que possa existir entre duas superfícies sólidas em movimento relativo. (SCHILLING e BRIGHT, 1977).

A Lubrificação é fundamental para que todos os sistemas que tenham movimento relativo funcionem de forma mais regular e econômica, Na prática, consiste de fase que separa dois elementos mecânicos em movimento.

O Lubrificante é um fluído que, aplicado às máquinas, cria uma camada impermeável entre as peças, evita que aquelas em movimento tenham atrito ou se desgastem. É um material deformável que apresenta ligações secundárias fracas.

A escolha de um lubrificante correto deve ser feita para que se obtenha um processamento com mínimo de problemas decorrentes de atrito. Entretanto, sua troca requer alguns cuidados. A compatibilidade, composição química, polaridade e interações com outros aditivos ou até mesmo outros lubrificantes, tudo deve ser considerado em relação à formulação escolhida. (RUPRECHT, 2013)

Segundo Kimura (2010) as funções básicas de um lubrificante em um motor são a redução do atrito entre as partes metálicas, limpeza, proteção contra corrosão, refrigeração e vedação da câmara de combustão.

A qualidade de um lubrificante somente é comprovada através de sua aplicação e de sua performance em funcionamento. (CARRETEIRO e MOURA, 1998)

O óleo lubrificante é responsável pela redução do atrito e em consequência a isto, o desgaste do motor, bem como pela limpeza dos resíduos pelo desgaste de seus componentes. Sua eficiência pode ser diminuída pela severa utilização do motor e por alguns contaminantes, tais como, água, combustíveis, poeira (sílica) e resíduos de combustão. Através de uma análise periódica do lubrificante, é possível acompanhar e constatar a sua deteriorização normal ou aquelas causadas por contaminações diversas, servindo assim como indicativo de manutenções preventivas. (CÔRREA *et al*, 2011).

Uma quantidade de substâncias produzidas através da combustão pode fluir através dos anéis de pistão, contaminando assim o óleo do cárter, e assim ocasionar variados efeitos. Essas substâncias geradas pela combustão são: Componentes ácidos, resíduos de hidrocarbonetos e os dióxidos de carbono e nitrogênio. (CAINES e HAYCOCK, 1996).

Algumas das propriedades físicas e químicas que diferenciam os óleos lubrificantes são: viscosidade, densidade, condutividade e difusividade, ponto de ebulição, ponto de fulgor, estabilidade a oxidação, estabilidade térmica, índice de refração entre outras.

Outra característica relacionada à qualidade do óleo lubrificante é a sua degradação que é tão importante quanto o seu desempenho inicial, pois existe o risco de causar dano a alguns de seus componentes mecânicos. (STACHOWIAK e BATCHELOR, 1993).

Maru (2003) fez uma revisão bibliográfica sobre o desgaste, atrito e a ação do lubrificante para reduzir o desgaste. A pressão, temperatura, velocidade das partes móveis, bem como a compatibilidade química entre o material e as superfícies, podem ser fatores determinantes do grau em que um material pode atuar como lubrificante. Como consequência, em geral, há mais distinção no desempenho do lubrificante se usado em condições mais severas de desgaste e atrito, do que em condições moderadas.

O lubrificante pode se deteriorar como resultado de oxidação ou algum outro mecanismo, tendo como consequência a diminuição da habilidade do fluido de lubrificar o contato. (BAYER, 1994).

2.3.1.1 Aditivos

Algumas características como a volatilidade do óleo nas condições de operação dependem exclusivamente da base lubrificante escolhida e não podem ser modificadas com outras substâncias, entretanto, muitas outras propriedades são melhoradas e até introduzidas ou mesmo suprimidas à base escolhida através de aditivos.

Os aditivos são, portanto, compostos químicos que, adicionados aos óleos básicos, reforçam algumas de suas qualidades ou lhes cedem novas ou eliminam propriedades indesejáveis. Eles têm por objetivo, complementar e dar características de desempenho para cada condição de trabalho.

Podemos classificar os aditivos em dois grupos:

a) Aqueles que modificam certas características físicas, tais como ponto de fluidez, formação de espuma e índice de viscosidade;

b) Aqueles cujo efeito final é da natureza química, tais como inibidores de oxidação, detergentes, agentes EP e outros.

Existem inúmeros tipos de aditivos utilizados em diversas formulações lubrificantes para diferentes finalidades. Os aditivos incluem: detergentes, dispersantes, inibidores de corrosão e ferrugem, inibidores de espuma, antioxidantes, melhoradores de índices de viscosidade e os aditivos tribológicos: modificadores de atrito e agentes de extrema pressão e antidesgaste. As características dos aditivos são:

• Detergentes – Reduzem ou previnem a formação de depósitos, desprendendo os mesmos das superfícies metálicas e solubilizando-os, mantendo as superfícies lubrificadas limpas (KAJDAS, 1993).

• Dispersantes – Retardam ou previnem a formação de depósitos, pois mantém os produtos de oxidação e combustão insolúveis em suspensão (KAJDAS, 1993).

• Inibidores de corrosão – Visam proteger as superfícies metálicas contra o ataque químico devido à ação da corrosão provocada dos compostos ácidos e peróxidos (KAJDAS, 1993).

• Inibidores de ferrugem – Protegem a superfície de metais ferrosos da ferrugem em presença de umidade (KAJDAS, 1993).

• Inibidores de espuma – Evitam que, em decorrência da formação de espuma haja um aumento na área de contato com ar, elevando assim a tendência à oxidação do fluido lubrificante (FARIAS, 2005)

• Antioxidantes – São agentes químicos que retardam a decomposição por oxidação do óleo, adiando o seu espessamento e a formação de compostos ácidos, borras, iodos e vernizes, que se apresentam como materiais insolúveis aderidos às paredes dos motores (DANTAS et al, 2014).

• Melhoradores de índice de viscosidade – Reduzem a sensibilidade da mudança da viscosidade com a mudança da temperatura.

• Agentes tribológicos controlando o atrito e o desgaste – Eles reduzem o desgaste no contato metal-metal e aumentam a tensão do filme fluido e sua capacidade de resistir a carregamento sem se romper.

2.3.1.2 Óleos Básicos

Os fluidos lubrificantes são formados por um óleo básico ou uma mistura de óleos básicos com a adição de aditivos que complementam as suas características de desempenho. Os fluidos básicos podem ser divididos em dois grupos: os minerais e os sintéticos. Os óleos minerais são obtidos a partir do fracionamento de petróleo. Já os óleos de base sintética são empregados quando se necessita de alguma propriedade não atendida pelo óleo básico mineral.

Segundo Farias (2005) os óleos minerais são conseguidos a partir de cortes obtidos na destilação a vácuo do petróleo. Comumente esses cortes destilados são denominados em função da sua viscosidade como: Spindle, Neutro Leve, Neutro Médio, Neutro Pesado e Bright Stock. Seguindo a ordem, o Spindle sendo o menos viscoso e o Bright Stock sendo o mais viscoso. Os óleos minerais são divididos em parafínicos e naftênicos.

Óleos minerais de base parafínica possuem ligações químicas relativamente estáveis e resistentes e não podem ser modificados facilmente com ações químicas. Sendo assim, as parafinas tendem a não oxidar em temperatura ambiente ou levemente elevada. Contêm em sua composição química, hidrocarbonetos de parafina em maior proporção, possuem baixa densidade e são menos sensíveis à alteração de viscosidade em função da temperatura [Óleo mineral].

A característica de um fluido alterar sua viscosidade em função da temperatura chama-se índice de viscosidade (IV). Quanto maior o índice de viscosidade, menor é a alteração da viscosidade em função da temperatura. Óleos minerais são conhecidos pelo seu alto índice de viscosidade.

Enquanto os hidrocarbonetos parafínicos formam cadeias lineares abertas em sua estrutura molecular, os naftênicos formam, em sua maioria, ciclos. Os óleos naftênicos são utilizados quando há necessidade de lubrificantes para operarem em baixas temperaturas. A desvantagem dos lubrificantes com base naftênica é a sua incompatibilidade com materiais sintéticos e elastômeros [Óleo mineral].

Óleos de base sintética são utilizados quando há necessidade de alguma propriedade que o óleo básico mineral não atenda. Lubrificantes de base sintética são mais eficientes que lubrificantes de base mineral principalmente para lubrificação limítrofe. Isto se dá devido a uma forte superfície lubrificante formada pela adesão do óleo sintético na superfície metálica. As principais propriedades dos óleos básicos sintéticos são: melhor estabilidade, menor toxicidade, biodegradabilidade, boas características a baixas temperaturas e alto índice de viscosidade.

Eles são produzidos artificialmente. São obtidos por reação química, havendo assim maior controle em sua fabricação, permitindo a obtenção de vários tipos de cadeia molecular, com diferentes características físico-químicas e por isso são produtos mais puros [Óleo mineral].

2.3.1.2.1 Classificação dos Óleos Básicos

Segundo Carreteiro e Belmiro (2006) para atender melhor as necessidades de qualidade da indústria automobilística a ATIEL (Association Technique de L'Industrie Europeenne des Lubrifiants) na Europa e o API (American Petroleum Institute) nos Estados Unidos adotaram um sistema de classificação, com o intuito de padronizar as especificações de óleos básicos para as refinarias. Tomando-se como parâmetros principais os itens a seguir: Teor de saturados e de Enxofre e o Índice de Viscosidade. Sendo classificados da seguinte forma na Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação ATIEL/API para óleos básicos. (Adaptado de CARRETEIRO e BELMIRO, 2006).

Grupo I	Os óleos básicos deste grupo são geralmente produzidos pela rota solvente (processos de extração de aromáticos e desparafinização por solvente, com ou sem droacabamento) e são os menos refinados da classificação. É uma mistura, não uniforme, de diferentes cadeias de hidrocarbonetos. São utilizados para formular a maioria dos óleos automotivos. Composto por < 90% Saturados, > 0,03% Enxofre e 80 < IV < 120.
Grupo II	Os óleos básicos deste grupo são produzidos pela rota hidrorrefino. Tem adequado desempenho em propriedades como volatibilidade, estabilidade á oxidação e ponto de fulgor, porém tem desempenho regular no que se refere a ponto de fluidez e viscosidade a baixa temperatura.Composto por > 90% Saturados,< 0,03% Enxofre e 80 < IV < 120.
Grupo III	Os óleos básicos deste grupo são produzidos pela rota hidrodraqueamento. Possuem excelente desempenho em uma grande variedade de propriedades, como uniformidade molecular e estabilidade. São utilizados para fabricação de óleos lubrificantes sintéticos e semi-sintéticos. Composto por > 90% Saturados,< 0,03% Enxofre e IV < 120.
Grupo IV	Os óleos básicos deste grupo são obtidos através de reações químicas das matérias sintéticas, como Poli-Alfa-Olefinas (PAO's). Quando combinados com aditivos oferecem um excelente desempenho dos atributos relacionados á lubrificação. Têm composição química estável e cadeias moleculares uniformes.
Grupo V	Neste grupo encontram-se os básicos Naftênicos, além de ésteres sintéticos e poliolesteres como poli-isobuteno e poli-alquileno. São utilizados para esenvolvimento de aditivos e em processos petroquímicos.
Grupo VI	Abriga um tipo de oligômero de olefina fabricado na Europa, chamado de Poliinternal Olefina (PIO).

Para atender melhor a demanda do mercado e por questões comerciais, algumas refinarias fizeram melhorias nos seus processos, visando aumentar o Índice de Viscosidade dos produtos finais, criando assim, algumas categorias não oficiais, mas com boa aceitação pelo mercado. São elas mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 – Classificação ATIEL/API para óleos básicos. (Adaptado de CARRETEIRO e BELMIRO, 2006).

Grupo I +	Produto do Grupo I com > 0,03% de teor de enxofre e < 90% de teor de saturados, mas com maior índice de viscosidade, entre 100 e 110 cSt ou mm^2/s.
Grupo II +	Ajustes no processo de refino possibilitam fazer um Grupo II com > 90% de teor de saturados, < 0,03% de teor de enxofre e indice de viscosidade de 110 a 120 mm^2/s
Grupo III +	Não disponível comercialmente ainda. Tendo o gás natural como fonte, é chamado também de tecnologia Gas to Liquid ou simplesmente GTL. Composto por > 90% Saturados,< 0,03% Enxofre e terão índice de viscosidade acima de 140 mm^2/s.

2.4 Cárter

O cárter é um recipiente metálico que protege e assegura a lubrificação de certos mecanismos, deve o seu nome ao engenheiro inglês J. Harrisson Carter que o propôs durante uma exposição das bicicletas Sunbeam em 1889 vindo a ser adaptado pela marca a partir de 1897.

Cárter é o reservatório de óleo do motor, responsável pela lubrificação e arrefecimento durante o funcionamento daquele. Por estar localizado na parte mais baixa do veículo, o cárter pode sofrer deformações, furos e rachaduras mesmo em pequenas batidas, deixando que vaze todo o óleo. Se o veículo rodar, mesmo por pouco tempo, sem óleo no cárter, o atrito entre as peças do motor aumenta causando superaquecimento, que pode provocar desde danos menores como estragar juntas e anéis, até danos irreparáveis como a fundição total do bloco do motor.

A temperatura num motor é bastante variável. O motor deverá arrancar com temperaturas abaixo do ponto de congelamento; contudo, a temperatura ideal do cárter, durante o funcionamento do motor, é em torno de 82 ºC, temperatura essa que permite a vaporização da umidade que se forma durante a combustão. A temperatura nos mancais do virabrequim e nas bronzinas das bielas deverá exceder em 10 ºC a do cárter enquanto a dos segmentos dos pistões, acelerando a fundo, poderá atingir 230 ºC.

O protetor de cárter, que em muitas regiões do país também é conhecido como peito de aço é importante, pois ele amortece todos os impactos na parte inferior do motor ocasionados por buracos, valetas, lombadas, pedras, tocos e imperfeições da pista, protegendo o cárter e garantindo o bom funcionamento do veículo.

Ao longo do processo de uso de um óleo lubrificante pode ocorrer contaminação por combustíveis no cárter (gasolina, diesel ou AEHC), líquidos de arrefecimento de temperatura (água e etileno glicol), material particulado, além do surgimento de produtos da oxidação promovendo a perda da atividade dos aditivos. Tais contaminações interferem diretamente nas propriedades do lubrificante diminuindo sua eficiência. Os lubrificantes contaminados e com as propriedades alteradas, pode provocar desgaste mecânico e ataques químicos, comprometendo as funções da máquina, podendo gerar prejuízos irreversíveis ou de alto custo de reparação. A Figura 2 apresenta um esquema básico da lubrificação em motores automotivos e a Figura 3 um virabrequim danificado pelo uso de lubrificante que perdeu suas características originais. (Protetor de cárter, 2014).

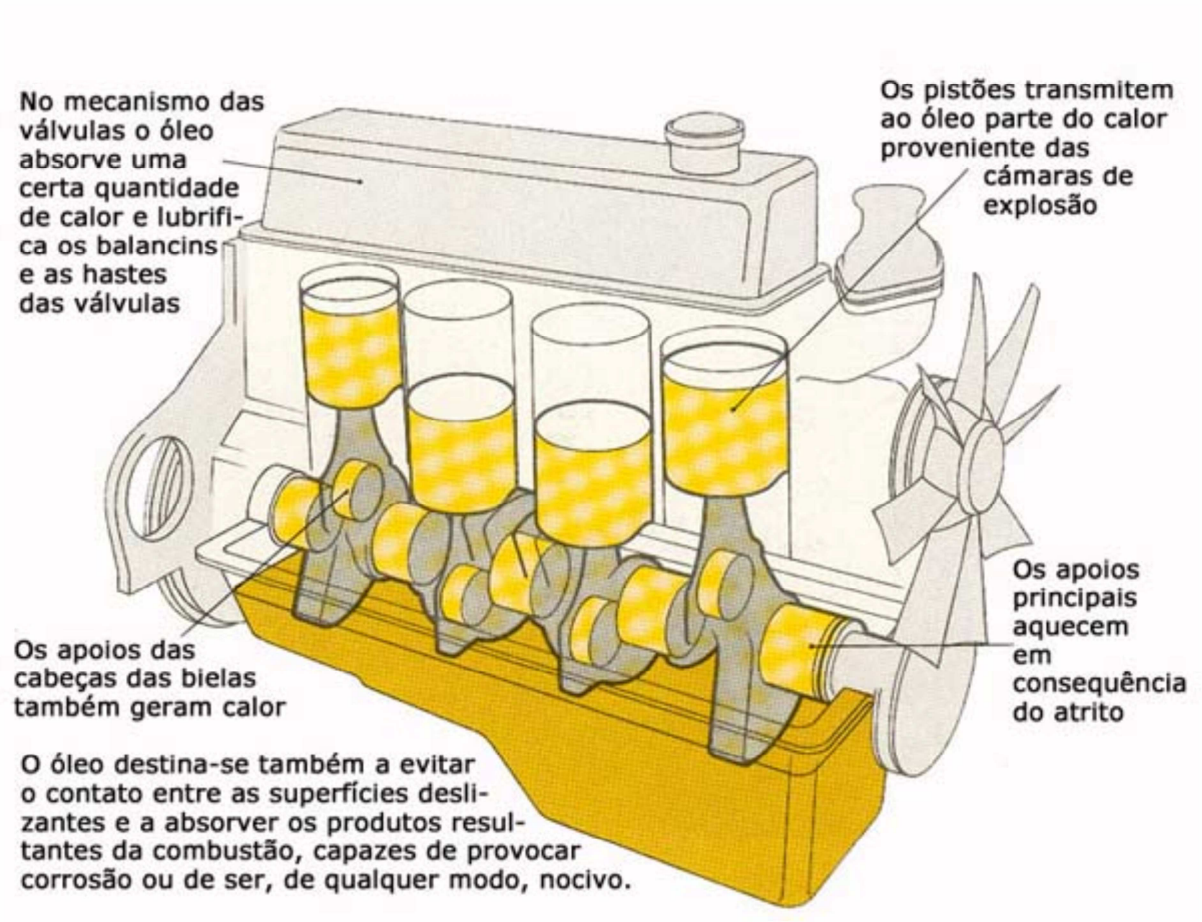


Figura 2 - Esquema básico da lubrificação em motores automotivos. Fonte: Protetor de cárter, 2014.

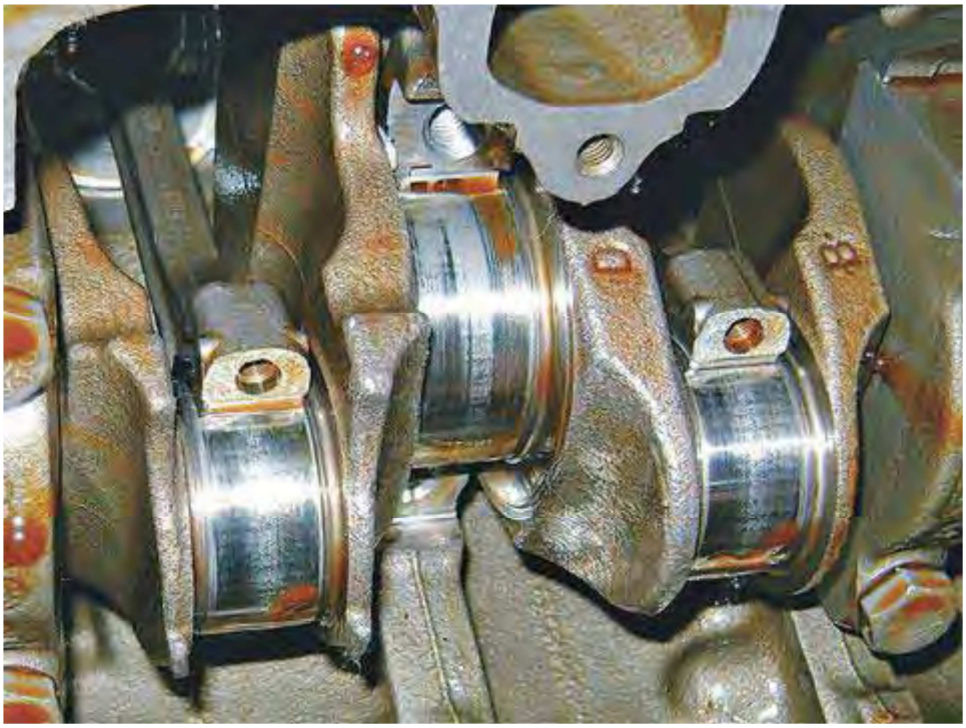


Figura 3 - Ranhuras nos colos do virabrequim causadas por lubrificação deficiente.
Fonte: Quatro rodas, 2014.

2.5 Histórico da Gasolina Automotiva

O histórico da evolução da especificação da qualidade da gasolina automotiva no Brasil é muito importante não só pela questão da qualidade do combustível, mas também pelo acompanhamento da economia nacional e internacional, pois a gasolina é um derivado do petróleo, que por sua vez é uma *commodity*[1]. Portanto trata-se de um produto de utilidade pública e a agência reguladora tem o papel de fiscalizar, controlar e ditar as regras em relação à especificação deste combustível, com o intuito de equilibrar as influências de uma economia globalizada balanceando as imposições externas, às quais o setor está submetido, com as exigências internas.

[1] *Commodity* é uma mercadoria em estado bruto ou produto básico de importância comercial, cujo preço é controlado por bolsas internacionais. (Michaelis).

A evolução das especificações da qualidade da gasolina automotiva no Brasil passa por três órgãos: CNP – Conselho Nacional do Petróleo (1938 a 1990), DCN – Departamento Nacional de Combustíveis (1990 a 1997) e a ANP – Agência Nacional do Petróleo (a partir de 1998). Os dois primeiros órgãos foram instituídos na época em que o setor de petróleo e gás ainda era estatizado e o mais recente, é um órgão regulador, que surgiu como um dos marcos da regulamentação do setor de petróleo e gás no Brasil, ou seja, a partir da quebra do monopólio do setor.

2.5.1 Gasolina Automotiva

A gasolina automotiva é composta basicamente por hidrocarbonetos e apresenta faixa de destilação de 35 a 220 ºC. É um produto multicomponente e sua composição e propriedades são críticas para o desempenho de motores e a quantidade de poluentes que são gerados por este combustível (MEDEIROS, 2009).

Além destes hidrocarbonetos, ela ainda apresenta pequenas quantidades de enxofre, oxigênio e traços de nitrogênio. (OLIVEIRA *et al*, 2004).

A Gasolina possui algumas características físico-químicas que a identificam, dentre elas a volatilidade. Devido a sua importância, nos anos de 1920, a volatilidade era avaliada através de um teste conhecido como o “Ensaio do Segundo Andar”, no qual uma determinada quantidade de gasolina era derramada na calçada, de uma janela do segundo andar de um edifício. Se a gasolina lançada atingisse o piso sob a forma líquida, o combustível era classificado como insuficientemente volátil (NEIVA, 1993).

Atualmente a volatilidade é controlada através de ensaios de destilação e pressão de vapor, sendo o primeiro citado, o mais importante deles, que é realizado segundo as normas ABNT NBR-9619 (Produtos de Petróleo – Determinação da faixa de destilação) e ASTM D86 (Standard Test for Distillation of Petroleum Products).

Este ensaio consiste em destilar uma amostra e registrar as temperaturas nas quais as várias porcentagens vaporizam, obtendo assim uma curva de destilação. A partir desta é possível observar o desempenho da gasolina no motor, incluindo partida, aquecimento,

diluição do óleo do cárter, aceleração e, em parte, ocorrência de adulterações propositais e economia de combustível.

A evaporação dos primeiros 10 % da mistura, está associado à partida do motor, está temperatura deve ser baixa o suficiente para assegurar uma partida fácil sob condições normais de temperatura, ou seja, vaporizar as frações mais leves. Entretanto, um ponto de 10% muito baixo pode contribuir para o congelamento no carburador. Isso ocorre quando existem altas proporções de hidrocarbonetos leves, que ao vaporizarem, roubam calor do ar, suficiente para produzir congelamento da umidade do ar sobre as borboletas do carburador (FARAH, 1985).

Hoje por exemplo, esse problema não existe mais, uma vez que os carros novos não possuem carburador, mas as especificações devem continuar atendendo a todos os tipos de motores ainda existentes no País. Podemos ressaltar outro ponto importante da curva de destilação, que é os 50 % evaporados, este é caracterizado pelo período de aquecimento do motor. Onde uma temperatura baixa neste ponto acarreta um aquecimento mais rápido do motor, desejável para que se tenha um bom desempenho e economia de combustível. Já os compostos com elevados ponto de ebulição presentes na gasolina, são demonstrados através dos 90 % evaporados e do Ponto final de ebulição – PFE. Pois para que um motor possa atingir pleno funcionamento, é necessário o enviar à câmara de combustão, as frações mais pesadas para aumentar a potência e reduzir assim o consumo (FARAH, 1985).

Mas, de acordo com o relato de Campos e Leontsinis (1990) se estas temperaturas forem muito altas, ou seja, se neste combustível houver compostos muito pesados, isto pode indicar que a gasolina provocará diluição do óleo do cárter e depósitos excessivos na câmara de combustão, formando borra. A Figura – 4 mostra o comportamento típico da curva de destilação de uma amostra de gasolina.

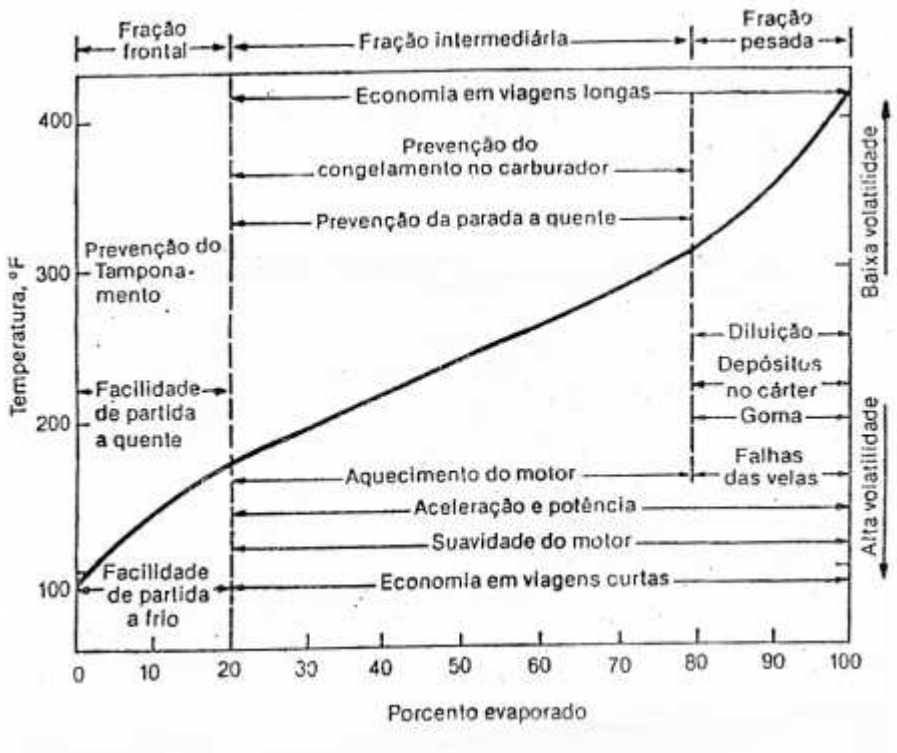


Figura 4 – Curva do comportamento típico de destilação de uma gasolina.

Fonte: Petróleo e Derivados: obtenção, especificações, requisitos e desempenho, 1990.

Autores: Campos e Leontsinis.

Podemos citar também outros ensaios muito importantes para que se obtenham bons desempenhos na gasolina, dentre eles a octanagem e o teor alcoólico.

A octanagem é a medida da resistência à compressão sofrida pela gasolina no motor de explosão interna do automóvel em comparação com uma mistura contendo iso-octano presente em uma mistura com n-heptano. A norma usada para a avaliação da octanagem das gasolinas automotivas,é a ASTM D2699 (Standard Test Method for Research Octane Number of spark – ignition engine full), cujo os métodos são MON e RON.

Já o Etanol Anidro Combustível – EAC adicionado na gasolina automotiva é de grande importância, uma vez que excessos deste produto ou adições em quantidades menores do que o especificado pode comprometer o bom funcionamento dos veículos. O teste aplicado para esta avaliação é o teste de proveta, que usa a norma ABNT NBR-13992. (Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC)).

2.6 Análise Térmica

Métodos de análise térmica foram desenvolvidos para estudos científicos de alterações nas propriedades físico-químicas de materiais que ocorrem durante seu aquecimento (HAINES, 2002). A ação do calor em uma amostra (líquida ou sólida) provoca efeitos que variam de acordo com o material submetido ao aquecimento. Fenômenos como dilatação, oxidação, fusão, desidratação, decomposição, entre outros, são características específicas de cada material, que podem ser utilizados em sua identificação.

A definição de análise térmica, proposta por Mackenzie e adotada por ICTA e IUPAC, é o que se trata de um grupo de técnicas, por meio das quais uma propriedade química ou física de uma substância é medida em função do tempo ou da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO e GIOLITO, 1980) sob uma atmosfera específica (HAINES, 2002; MATOS e MACHADO, 2004). Esta definição implica que, para uma técnica térmica ser classificada como termoanalítica ela deve satisfazer ao mesmo tempo alguns critérios: ser utilizada para a medição de uma propriedade física ou química, sendo esta medida expressa direta ou indiretamente em função da temperatura, e que esta medição seja realizada através de um programa controlado de temperatura (WENDLANDT, 1986).

Essa medida de temperatura é feita através de termopares e o forno opera a temperaturas que usualmente vão até 1500 ºC. (IONASHIRO, 1990).

As áreas de aplicação da análise térmica incluem os seguintes estudos: decomposição térmica; determinação de umidade, de voláteis, de resíduos e de teor de cinzas; oxidação térmica; cinética de reação de cura e cristalização; diagrama de fases; determinação de calor específico e determinação de transição vítrea, de fusão e tempo de armazenamento “shelf-life” (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

Dentre as técnicas mais utilizadas tem-se: a Análise Termogravimétrica (TG), Análise Termogravimétrica Derivada (DTG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Térmica Diferencial (DTA). Dentre suas principais aplicações destacam-se: determinação de umidade e voláteis, decomposição térmica, oxidação térmica, estudos de parâmetros cinéticos

tais como energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem de reação. (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

2.6.1 Métodos Térmicos mais Tradicionais

2.6.1.1 Análise Termogravimétrica (TG) e Derivada Termogravimétrica (DTG)

Segundo Dweck e Santos (1989) a técnica termo analítica em que é medida a massa de uma amostra em função da temperatura, enquanto é submetida a uma programação controlada, é chamada de análise termogravimétrica ou TG.

De acordo com Ionashiro e Giolito (1980) dentre as vantagens da utilização da DTG está a indicação, com maior exatidão, das temperaturas referentes ao início e final de cada transformação e ao instante em que a velocidade de reação ou transformação é máxima, os picos DTG permitem verificar mais facilmente, as reações que muitas vezes não estão de forma clara nas curvas TG.

Nos casos de reações de decomposição térmica que tenham uma etapa que ocorre à taxa constante de perda de massa, a curva DTG mostrará um patamar nesta etapa. (MATOS e MACHADO, 2004).

A curva DTG representa a primeira derivada da curva TG em função do tempo. Essa curva representa a taxa de variação de massa em função do tempo (dm/dt) em cada ponto da curva TG. Quando ocorre uma transformação com variação de massa, os valores de dm/dt variam de zero até certo valor máximo, voltando a zero no final da transformação, o que resulta em um pico visualizado na curva DTG. Desta forma, os picos DTG respectivos às transformações que ocorrem, tornando mais fáceis sua identificação. É comum as curvas TG e DTG, serem apresentados em um mesmo gráfico, de forma a facilitar as comparações e as determinações dos pontos de interesse. (CASTELLÓ, 2009).

2.6.1.2 Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é a técnica de análise térmica na qual se mede a energia que uma amostra consome ou libera por unidade de tempo em função da temperatura a que está sujeita durante a análise, ou em função do tempo no caso de análises isotérmicas. De forma análoga às medidas por DTA, a amostra e referência são submetidas à mesma programação de temperatura durante a análise e as transformações são identificadas por picos, cujas áreas representam a energia consumida ou liberada em cada transformação (DWECK, 2008).

Nas análises por DTA/DSC, as transições térmicas devido a transformações químicas e ou físicas decorrentes das variações de temperatura durante a análise, são classificadas da seguinte forma (WENDLANDT, 1986).

- Transições de primeira ordem: são caracterizadas pela formação de picos nas curvas DTA/DSC (fusão, cristalização, sublimação, decomposição, pirólise, combustão). A área do pico representa a variação de entalpia, sofrida pela amostra.

- Transições de segunda ordem: são acompanhadas de variações da capacidade calorífica, mas não apresentam necessariamente variações de entalpia, não gerando picos. A transição vítrea de materiais poliméricos é um exemplo clássico somente evidenciado nas curvas DTA e DSC, quando apresentam uma leve variação na linha base no sentido endotérmico.

2.6.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC)

As análises por DSC em geral são realizadas em pressão atmosférica, quando são realizadas sob pressão acima da atmosférica são denominadas análises por PDSC (*Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada).* A câmera de aquecimento de um equipamento PDSC é igual à de um equipamento DSC, a diferença é que, no caso do PDSC, existe uma tampa especial para promover o aumento de pressão na célula, que é vedada.

Tempo de indução oxidativa (OIT) é definido como o tempo até o início *onset* da oxidação de um material, quando o mesmo é exposto a um gás oxidante, a uma dada temperatura em condições isotérmicas. A temperatura de *onset* representa a temperatura inicial extrapolada de um evento, obtida pela intersecção das tangentes antes e depois de estabilizado o evento. Segundo Marcus e Blaine, (1997), deve ser considerada como um parâmetro cinético, pois é função de tempo e temperatura e não uma propriedade termodinâmica.

A medida do valor correspondente à oxidação do material é feita através da determinação do tempo de indução oxidativa (OIT), que representa o tempo decorrido até o início da oxidação, quando é observado um pico exotérmico (MARCUS e BLAINE, 1997).

O OIT é um parâmetro amplamente utilizado no controle de qualidade de diversos materiais, como óleos comestíveis, polímeros, biodiesel e lubrificantes. É um teste de envelhecimento acelerado com norma ASTM D3895 – 07 para análises de poliolefinas por DSC.

2.7 Aplicações sobre Análise Térmica e Oxidativa

Na revisão de literatura quanto a aplicações de análises térmicas em misturas óleo lubrificante/gasolina tratados na presente dissertação, não foi encontrado nenhum estudo além dos apresentados pela autora em Congressos, tratando de parte apresentada na presente

dissertação (COELHO, 2014) o que mostra o caráter original da presente pesquisa. Em consequência, as aplicações a seguir relatadas tratam de materiais e sistemas onde métodos de análise térmica e oxidativa foram aplicados a outros produtos orgânicos, cujo conhecimento foi muito importante para maior embasamento da presente pesquisa.

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

Segundo Campello (2014) 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. E embora o biodiesel apresente estabilidade térmica menor em temperatura de *onset* mais baixa que a do lubrificante, indicando assim sua volatilização inicial mais baixa, 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 e o oxigênio.

Aboul-Gheit (1991) estudou as características de evaporação e volatilidade de frações comerciais do petróleo (gasolina, querosene e gasóleo). Analisou a evaporação de cada fração citada, por DSC, após as análises serem realizadas em panelas abertas e panelas fechadas com pequeno furo na tampa e nitrogênio como gás de purga. Como esperado, no caso das panelas abertas, o processo de vaporização ocorre em faixas de temperaturas mais baixas do que no caso das panelas tampadas, com um pequeno furo na tampa, pois nessas, a pressão da fase gasosa diretamente em contato sobre o líquido residual é maior numa mesma temperatura de análise. Os autores compararam as integrais das curvas DSC obtidas com curvas de destilação ASTM respectivas, concluindo que o início da evaporação quando do uso de panelas abertas ou fechadas com tampas furadas, ocorre em temperaturas muito menores do que os pontos de ebulição iniciais das curvas de destilação ASTM das frações. Também verificaram que, as temperaturas finais de ebulição dadas pelas curvas de destilação ASTM mostraram-se muito

próximas às temperaturas finais obtidas nas análises feitas de mesmas frações por DSC usando panelas fechadas com furo.

Gorduras e Óleos podem ser caracterizados utilizando técnicas de análise térmica, quando várias propriedades podem ser aferidas como: calor específico, comportamento termo-oxidativo, energia de ativação da decomposição térmica, temperatura e entalpia de cristalização, a ação dos antioxidantes na estabilidade térmica de óleos, ponto de fusão e cristalização, e medições de tempo de indução. (DWECK e SAMPAIO, 2004).

Fonseca *et al* (2003) estudaram o comportamento térmico de amostras de gasolina tipo A, tipo C e tipo C adicionada de solvente de borracha utilizando a técnica de DSC. Os experimentos foram realizados em módulo DSC-50 da SHIMADZU, utilizando cadinho de alumina de 70µL com uma tampa com micro furo, usando razão de aquecimento de 50 $^{o}C.min^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de Hélio numa vazão de 50 mL. min^{-1}, usando uma massa de amostra de 30 mg. Observou-se na curva DSC do solvente de borracha (SB) apenas um evento endotérmico na faixa de 34 a 143 °C correspondente à volatilização da amostra, com temperatura correspondente do pico em 68,1°C. Na curva DSC da amostra de gasolina C, apresenta dois estágios endotérmicos. O primeiro corresponde à volatilização das frações mais leves da gasolina, ocorrendo também à volatilização do álcool. Já a curva das amostras com as misturas do solvente de borracha, começa aparecer um evento sobreposto ao primeiro estágio o que corresponde à volatilização do solvente de borracha e se encontra deslocado para temperaturas menores aproximando da temperatura de volatilização do solvente puro. Os autores concluíram que a através desta técnica a adição do solvente de borracha provoca alterações na volatilidade da gasolina, podendo trazer sérios danos ao motor comprometendo o desempenho e conservação do veículo e também mostra-se eficiente na avaliação qualitativa apresentando vantagem permitindo rápida visualização dos resultados.

Dunn (2005) avaliou por PDSC, a eficácia de antioxidantes, quatro sintéticos e um natural em aumentar a resistência à oxidação do biodiesel. As análises foram conduzidas no modo estático (fluxo de gás zero) e modo dinâmico o (fluxo de gás positivo) a uma pressão de

290 psi, sob uma atmosfera de ar. O autor concluiu que a técnica PDSC pode ser empregada para avaliar a atividade antioxidante de aditivos em aumentar a estabilidade à oxidação de biodiesel obtido a partir da transesterificação de óleo de soja com metanol. Foi observado também que as temperaturas de indução (OIT) obtidas pelo modo estático, foram maiores que as obtidas pelo modo dinâmico. Este fato foi atribuído pelas condições do modo estático que diminuem a difusão do oxigênio durante a reação com a amostra.

Leonardo *et al.* (2012) desenvolveram um método alternativo de estudo de estabilidade à oxidação de biodiesel etílico e metílico de soja. O método foi realizado utilizando atmosfera de oxigênio estática à baixa pressão 80 psi a 110 ºC, que favoreceu a melhor diferenciação de tempo de oxidação no estudo da ação de diversos antioxidantes utilizados em concentrações de 250, 500 e 1000 $mg.kg^{-1}$. Os resultados foram comparados com os obtidos pelo método 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, mesmo que não se forme produtos gasosos, o que é necessário para determinar o tempo de indução de oxidação pelo Rancimat, pois este método tem como medida o tempo necessário para gases formados pela oxidação modificarem a condutividade elétrica da água da célula principal de medida do equipamento, que são conduzidos por uma corrente de ar.

Tavares *et al* (2011) estudaram a estabilidade oxidativa do biodiesel etílico de girassol por PDSC e pelo Rancimat, comparando a eficiência dos antioxidantes (BHT) butil-hidroxitolueno e (TBHQ) t-butilhidroquinona. Os resultados obtidos pelos dois métodos foram consistentes, indicando um desempenho melhor do TBHQ em relação ao BHT em aumentar a estabilidade do óleo analisado. Entretanto, é salientado que a estrutura química dos antioxidantes e os diferentes mecanismos de oxidação interferem na correlação entre os métodos. Mas apesar disto, os consideram complementares, e que o uso de ambas as técnicas pode ajudar a esclarecer o processo de oxidação dos óleos.

Alguns estudos reforçam as vantagens da utilização do PDSC quando comparado ao DSC. A principal delas é que, com a célula de alta pressão fechada hermeticamente, a perda dos compostos voláteis diminui, como por exemplo, o antioxidante. Além disto, a pressão do gás oxidante (oxigênio/ar) ajustada de forma a exceder a pressão ambiente acelera a velocidade de reação, permitindo assim uma análise mais rápida. (SHARMA e STIPANOVIC, 2003).

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Lubrificante

Nesta pesquisa foi estudada a Influência da contaminação de óleo lubrificante por gasolina C na estabilidade Termo – oxidativa. O óleo lubrificante estudado foi produzido na planta da UL – Unidade de Lubrificante, pela empresa Ipiranga Produtos de Petróleo S.A., (São Cristóvão/RJ). De classificação SAE 10W30, e categoria de serviço API SL. Na Tabela 3, são apresentados os resultados do certificado das análises de caracterização do óleo lubrificante. Todas as análises realizadas para esta pesquisa foram feitas pela autora no CTAQ – Centro de tecnologia aplicada e da qualidade (Ipiranga), de acordo com as especificações SAE, API e ASTM.

Tabela 3 – Características físico-químicas do óleo lubrificante – SAE 10W30.

LUBRIFICANTE SAE 10W30

Ensaio	Unidade	Especificação	Método	Resultado
Aparência Visual	-	Límpido	Próprio	**Límpido**
Cor	-	L2.0 - L4.0	ASTM D1500	**L2.0**
Água	-	Ausente	Próprio	**Ausente**
Densidade à 20/4° C	g/cm^3	0,8300 - 0,8900	ASTM D4052	**0,8609**
Viscosidade 100° C	mm^2/s	9,30-12,50	SAE J300/ASTM D445	**10,72**
Viscosidade 40° C	mm^2/s	60,0 - 90,0	ASTM D445	**69,63**
Índice de Viscosidade	IV	140 - 160	ASTM D2270	**143**
Ponto de Fulgor °C	^{o} C	200 - 300	ASTM D92	**244**
Ponto de Fluídez °C	^{o} C	(-42) - (-33)	ASTM D97	**-36**
CCS -25 °C	Cp	0 - 7000	SAE J300	**5998**
Perda por Evaporação - Noack	%	0 - 15	API SL	**10,07**
Teor de Cálcio	%	0,161 - 0,197	ASTM D4628	**0,161**
Teor de Zinco	%	0,0815 - 0,0996	ASTM D4628	**0,082**
Espuma, Seq. I	mL	10-00	API SL/ASTM D892	**0/0**
Espuma, Seq. II	mL	50/00	API SL/ASTM D892	**0/0**
Espuma, Seq. III	mL	10-00	API SL/ASTM D892	**0/0**
MRV	mPas	0 - 60.000	SAE J300	**33.000**
HT/HS	mPas	2,9 minimum	SAE J300	**3.078**

Dados reportados do certificado de análise nº 318947 WO-2014.

Notas:

Próprio = Método da Ipiranga.

MRV = Mini-Rotary viscometer

HT/HS = High Temperature High Shear

3.1.2 Gasolina C

A gasolina C estudada na presente dissertação foi preparada em laboratório a partir da mistura da Gasolina A e do Etanol Anidro, produzidos e caracterizados pelo fornecedor de acordo com a resolução ANP nº40/2013. A gasolina C foi preparada na proporção de 25 % v/v de álcool. Os certificados de análises da gasolina A e do etanol anidro estão descritos na Tabela 4 e 5. Os resultados das características físico-químicas da gasolina C foram obtidos

pelo CTAQ – Centro de tecnologia aplicada e da qualidade (Ipiranga) e se encontram descritos na Tabela 6.

Tabela 4 – Características físico-químicas da gasolina tipo A

GASOLINA TIPO A

Ensaio	Unidade	Especificação	Método	Resultado
Cor	-	INAM (1)	VIS 000	**INAM**
Aspecto	-	PASS (2)	D 4176	**PASS**
Teor de Etanol Anidro Combustível - EAC	% vol	1 máx.	NBR 13992	**<1 (3)**
Massa Específica a 20 °C	Kg/m^3	Anotar	ASTM D4052	**733,1**
MON (GASOLINA+24% ETANOL)	-	82,0 min.	ASTM D2700	**83,4**
IAD (RON+MON)/2-24% ETANOL)	-	87,0 min.	ASTM D2699	**89**
Pressão de vapor a 37,8 GC	kPa	45,0 a 62,0	ASTM D5191	**58,2**
Goma atual lavada p/ comb. não aviação	mg/100 mL	5.0 máx.	ASTM D381	**1**
Corrosividade ao Cobre 3H 50 GC	-	1 máx.	ASTM D130	**1**
Enxofre Total	mg/kg	65 máx.	ASTM D 7039	**45,3**
Benzeno	% vol	1,31 máx.	ASTM D3606	**0,58**
Silício em gasolina	mg/kg	Anotar	PE FGAA	**1**
Aromáticos	% vol	46,05 máx.	ASTM D1319	**20,5**
Olefinicos	% vol	32,89 máx.	ASTM D1319	**18,8**
Saturados	% vol	Anotar	ASTM D1319	**60,7**
Número do lacre	-	Anotar	PE LACRE	**26723**
Destilação:	-	-	-	**-**
10 % Recuperados	º C	máx 65	ASTM D86	**53,3**
50 % Recuperados	º C	máx 120	ASTM D86	**99,1**
90 % Recuperados	º C	máx 190	ASTM D86	**164**
Ponto Final de Ebulição	º C	máx 215	ASTM D86	**212,1**
Resíduo	% vol	máx 2	ASTM D86	**1,1**

Dados reportados do certificado de análise nº 0650-2014

Notas:

Todos os limites especificados são valores absolutos de acordo com a norma ASTM E29.

Portaria MAPA 105/2013 - DOU 01-03-2013

Resolução ANP n°40 de 25.10.2013 - DOU 28.10.13 - Republica DOU 30.10.2013.

(1) INAM = Incolor a amarelada, isenta de corantes.

(2) PASS (PASSA) = Límpido e isento de impurezas.

(3) Proibida à adição.

Tabela 5 – Características físico-químicas do etanol anidro

ETANOL ANIDRO

Ensaio	Unidade	Especificação	Método	Resultado
* Aspecto	-	Isento de impureza	VISUAL	**Isento de impureza**
*Cor	-	**Alaranjado	VISUAL	****Alaranjado**
* Ácidez total (ácido acético)	mg/100mL	máx 30	ABNT 9886	**27,0**
* Massa Específica a 20 °C	Kg/m^3	máx 791,5	ABNT 5992	**790,3**
* Condutividade elétrica	µS/m	máx 389	ABNT 10547	**35**
* Teor alcoólico (%massa)	INPM	min 99,30	ABNT 5992	**99,7**
*Cobre	mg/kg	máx 0,07	ABNT 10893	**0,07**

Dados reportados do certificado de análise nº 044/2014

Notas:

*Análise realizada pela Nardini e registrada no boletim interno Gatec.

**Adicionado corante conforme norma ANP.

Tabela 6 – Características físico-químicas da gasolina C.

GASOLINA TIPO C

Ensaio	Unidade	Especificação	Método	Resultado
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	VISUAL	**Límpido**
Cor	-	De incolor a amarelada	VISUAL	**Amarelada**
Teor de Etanol Anidro Combustível - EAC	% vol	24 a 26	NBR 13992	**25**
Massa Específica a 20 °C	Kg/m^3	Anotar	ASTM D4052	**750,3**
Destilação:	-	-	-	**-**
10 % Recuperados	º C	máx 65	ASTM D86	**58,5**
50 % Recuperados	º C	máx 80	ASTM D86	**73,3**
90 % Recuperados	º C	máx 190	ASTM D86	**162,3**
Ponto Final de Ebulição	º C	máx 215	ASTM D86	**180,5**
Resíduo	% vol	máx 2	ASTM D86	**1,3**

Dados reportados do certificado de análise nº 5786/2014.

3.1.3 Misturas Avaliadas

Para a primeira parte do trabalho, foi realizado um estudo da análise térmica e da volatilização da mistura de óleo lubrificante/gasolina C. As misturas foram preparadas contendo as seguintes concentrações: (0,0%; 0,5%; 1,0%; 1,5%; 2,0%; 4,0% e 6,0%) v/v.

Na segunda parte do estudo, foi feita a avaliação da estabilidade termo-oxidativa. Para estes ensaios foram usadas concentrações: (0,0%; 2,0%; 4,0% e 6,0%) v/v. As misturas foram preparadas utilizando proveta graduada certificada de 1000 mL, certificado de calibração RBC nº VD-06-778/13, micropipetas 200 a 1000 µL e 10 a 100 µL, certificados de calibrações RBC nº 7103/12 e 7104/12 e balança analítica com resolução 0,0001g, fabricante Sartorius, modelo CPA 225D, certificado de calibração RBC nº 0716/2013.

Da amostra original preparada, 10 frascos âmbar de capacidade de 3 mL cada, para cada concentração com lacre e septo foram separadas para as análises de TG e PDSC, e 10 frascos âmbar de capacidade 100 mL cada concentração com tampa de rosca e batoque para as análises de RPVOT e Ponto de fulgor. Os frascos foram preenchidos sem "HeadSpace", mantidos fechados durante todo o tempo de armazenagem, e acondicionados em um freezer à temperatura de (9 ± 1) ºC. Foram feitas análises em triplicata para cada método, usando alíquotas diferentes, a fim de minimizar as perdas.

Na identificação das amostras foi adotada nomenclatura com as concentrações usadas para cada ensaio, conforme tabela 7 que indica concentrações usadas em cada caso, e a Figura 5 apresenta a foto com algumas amostras devidamente identificadas em seus frascos.

Tabela 7 – Identificação das amostras analisadas.

NOMENCLATURA DAS MISTURAS PARA CADA MÉTODO	
TG	**RPVOT**
Análises TG (0,0; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0)	Análises RPVOT (0,0; 2,0; 4,0 e 6,0)
PDSC	**PONTO DE FULGOR**
Análises PDSC (0,0; 2,0; 4,0 e 6,0)	Análises Fulgor (0,0; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0)

Figura 5 – Tipos de frascos onde as misturas foram armazenadas.

3.2 Métodos de Análise

3.2.1 Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas (TG) do óleo puro, da gasolina C e das misturas foram realizadas em equipamento de termogravimetria de alta resolução, modelo Q500 da TA Instruments (Figura 6). Foram utilizados cadinhos especiais de alumínio *Tzero* e tampas para selagem hermética com micro furo a laser, a fim de minimizar a volatilização de componentes de gasolina, usando sempre cadinho e tampa novos para cada amostra e referência idênticos e de mesma capacidade, apoiado sobre o suporte de platina, conforme mostrado na parte superior da (Figura 7) para evitar que possíveis resíduos de uma análise pudessem interferir na análise subsequente. O equipamento foi previamente calibrado, utilizando procedimentos indicados pelo fabricante.

Cerca de 5,00 mg de amostra foram utilizadas para as análises do óleo lubrificante, da gasolina C e das misturas. As condições experimentais utilizadas foram: aquecimento desde 25 ºC até 550 ºC, com razão de aquecimento de 10 ºC.min^{-1}, utilizando 79 mL.min^{-1} de Nitrogênio como gás de purga da balança e 21 mL.min^{-1} de Oxigênio como gás de purga adicional diretamente inserido na câmara de aquecimento, equivalendo à ação de um total de 100 mL.min^{-1} de ar sintético na amostra em análise. Todos os gráficos foram obtidos utilizando o software Universal Analysis da TA Instruments.

Figura 6 – Fotografia do equipamento TGA Q500 utilizado.

Figura 7 – Detalhe do forno e suporte da amostra a analisar no Q500.

3.2.2 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC)

Os experimentos feitos por Calorimetria Diferencial Pressurizada (PDSC) do óleo lubrificante e das misturas foram conduzidos em equipamento da TA Instruments, modelo Q2000, acoplado a uma célula de pressão, (Figuras 8 a e 8 b) pelo método ASTM D6186-08. Foi realizada a calibração utilizando índio como metal padrão, de acordo com procedimento do fabricante. Foram utilizados cadinhos especiais de formato cilíndrico de alumínio modelo *Tzero* e tampas para selagem hermética com micro furo a laser, a fim de minimizar a volatilização dos componentes da gasolina a melhor separação na perda de massa respectiva aos componentes de cada amostra durante as análises.

Cerca de 5,00 mg de amostra foram utilizadas para as análises. Utilizou-se 100 psi de Oxigênio para pressurização inicial da câmara de aquecimento do PDSC. A seguir, depois de fechada a câmara, usou-se razão de aquecimento de 100 ºC.min^{-1} até 210 ºC, ficando 2 minutos a esta temperatura para estabilização da pressão, mantendo-se a seguir essa condição

isotérmica por 150 minutos. Todos os gráficos foram obtidos utilizando o software Universal Analysis da TA Instruments.

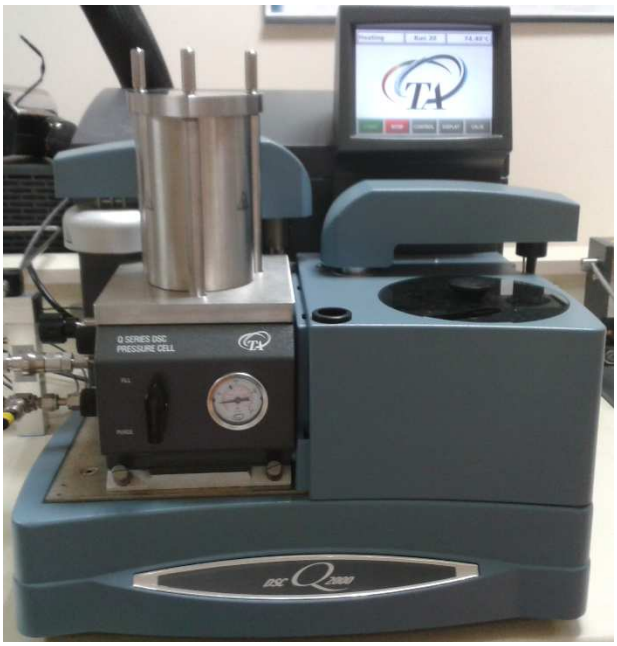


Figura 8 a – Equipamento DSC, modelo Q2000, marca TA Instruments.

Figura 8 b – Vista superior do interior da célula de pressão. 1 – panela de referência (vazia); 2 – panela de amostra.

3.2.3 Testes de Oxidação em Vaso de Pressão Rotativo (RPVOT)

As análises do tempo de indução em vaso de pressão rotativo (RPVOT) do óleo lubrificante e as misturas óleo lubrificante/gasolina, foram realizados conforme método ASTM D2272, utilizando o equipamento Quantum Oxidation Tester, da Tannas Co. Foi utilizado um tubo de PVC com altura aproximada de 41 mm, e diâmetro externo de 48 mm para preparação do fio de cobre em espiral.

Cerca de (55,6 ± 0,3) g de fio de cobre em espiral foi usado em cada análise como catalisador de oxidação introduzido em misturas de (50 ± 0,5) g de amostra e 5 mL de água destilada. As condições experimentais utilizadas para todas as amostras foram: aquecimento desde temperatura de 25 ºC até 150 ºC, utilizando 90 psi de Oxigênio para pressurização

inicial do vaso de pressão. A seguir, o tempo de indução de oxidação da amostra foi determinado quando a pressão máxima atingida no aquecimento até 150 ºC, decresce 25 psi, o que foi observado para cada teste. Quanto menor for este tempo em minutos, menor é a estabilidade oxidativa da amostra.

O equipamento utilizado está mostrado na (Figura 9 a), e o vaso de medida com a serpentina de cobre e o óleo antes do uso é mostrado na (Figura 9 b). A serpentina de cobre que age como catalisador é mostrada antes do uso na (Figura 10 a) e após de seu uso na (Figura 10 b). Esta fica escura e opaca face aos produtos de oxidação que ficam aderidos a sua superfície externa. Todos os resultados e os gráficos foram obtidos utilizando o software Start the Quantum Application da Quantum Oxidation Tester.

Figura 9 a – Equipamento RPVOT, modelo Quantum, marca TANNAS.

Figura 9 b – Vaso de medida com serpentina de cobre e o óleo antes do uso.

Figura 10 a – Serpentina de cobre antes do uso como catalisador no teste de RPVOT.

Figura 10 b – Serpentina de cobre após o uso como catalisador no teste de RPVOT.

.

Observa-se também na (Figura 11 a e Figura 11 b), a variação da cor no óleo lubrificante antes e após o uso. A cor é bem mais acentuada, passando de L2.0 para D8.0, devido a grande oxidação do óleo.

Figura 11 a – Óleo lubrificante antes do teste de RPVOT.

Figura 11 b – Óleo lubrificante após o teste de RPVOT.

3.2.4 Determinação do Ponto de Fulgor

As análises dos pontos de fulgor do óleo lubrificante e das misturas foram realizadas pelo método ASTM D93, utilizando o equipamento modelo APM-7, da Tanaka (Figura 12). No uso da técnica é observada a menor temperatura corrigida pela pressão barométrica (101,3 KPa), na qual a aplicação de uma fonte de ignição faz com que os vapores da amostra se inflamem sob condições específicas de ensaio.

Cerca de 75 mL da amostra são aquecidos lenta e constantemente sob agitação contínua, na cuba de ensaio de bronze com tampa, ambas de dimensões especificadas de acordo com o método A da norma ASTM D93 específico para óleos lubrificantes. Foi realizada a verificação de performance do equipamento utilizando reagente n-hexadecano 99% de pureza.

Figura 12 – Equipamento usado para os testes de Ponto de Fulgor.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos, os resultados obtidos das análises de caracterização por termogravimetria e os resultados dos ensaios de oxidação acelerada para o óleo lubrificante puro e a gasolina C usada neste estudo, assim como os das misturas óleo lubrificante e gasolina C.

Para este caso, foram realizadas as determinações do tempo de oxidação por RPVOT e PDSC e análises de ponto de fulgor.

A partir da análise dos resultados experimentais da primeira etapa do trabalho, foram escolhidas as concentrações da segunda etapa descritos no item 3.1.3.

4.1 Caracterização do óleo lubrificante e da gasolina C por curvas TG e DTG

A caracterização do óleo lubrificante e da gasolina C foi feita por termogravimetria em atmosfera de ar sintético, promovido por uma mistura de 79 vol% de nitrogênio e 21 vol% de Oxigênio totalizando uma vazão de 100. São apresentadas na Figura 13, as curvas TG e DTG do óleo lubrificante com as respectivas temperaturas de *Onset*. Conforme mostrado na Figura, esta temperatura de início extrapolado de perda de massa da curva TG, foi obtida na intersecção de duas tangentes à curva TG: a primeira traçada na parte horizontal inicial antes do inicio de perda de massa; a segunda tangente à curva TG, foi traçada após estabilizar a taxa de perda de massa, passando pelo ponto da curva TG, correspondente ao pico da curva DTG respectiva.

Obteve-se também a temperatura de *Onset* por DTG, conforme será mostrado no item 4.2, pois esta representa melhor o limite de estabilidade termo-oxidativa das misturas em estudo. A seguir, na Figura 13 e 14 são apresentadas as curvas TG e DTG do óleo lubrificante e da gasolina com suas respectivas temperaturas de *Onset*. Na Figura 15, são comparadas as curvas anteriores.

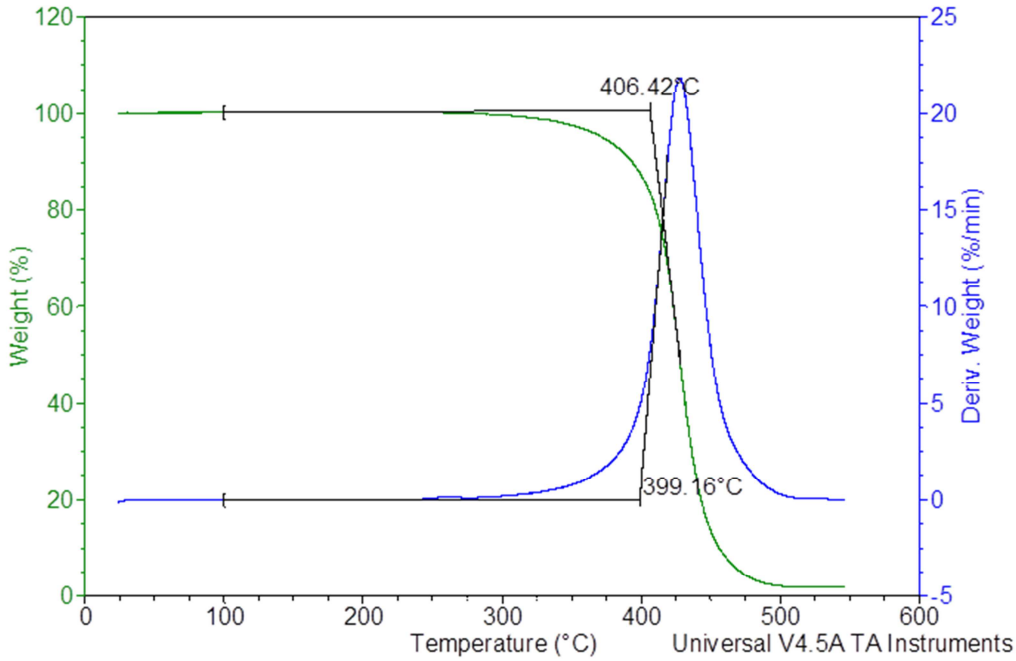


Figura 13. Curvas TG, DTG do óleo lubrificante.

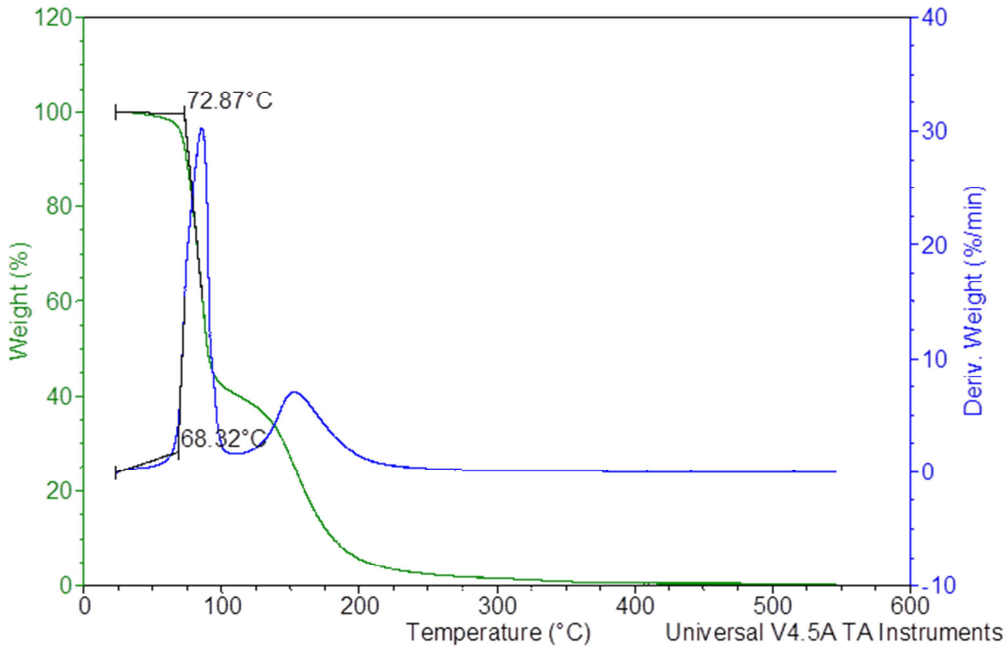


Figura 14. Curvas TG, DTG da gasolina C.

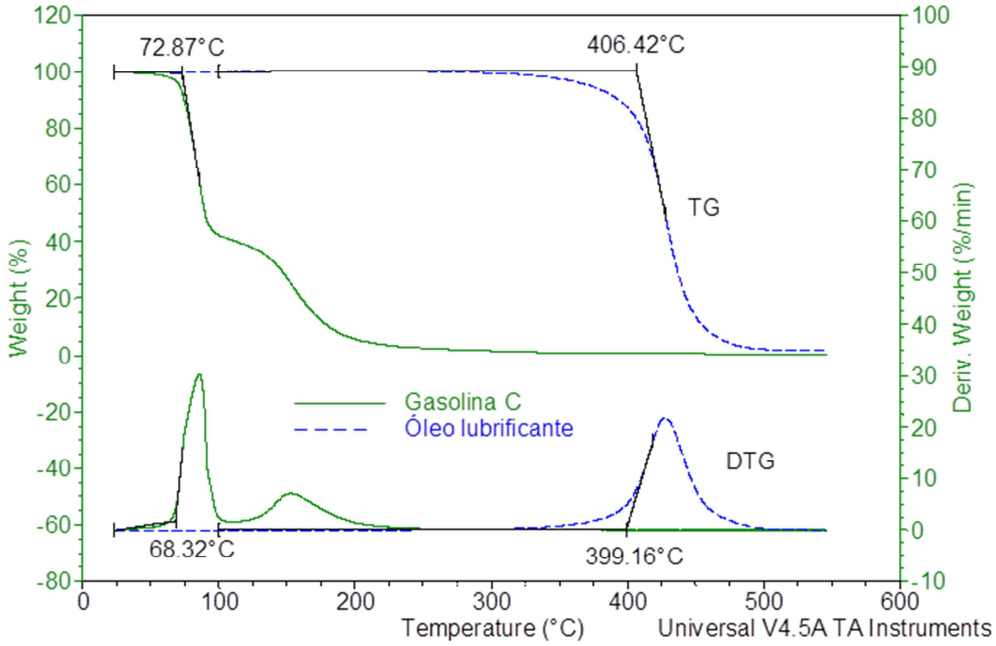


Figura 15. Comparação das curvas TG, DTG da gasolina C e do óleo lubrificante.

Conforme pode-se notar na Figura 15, a temperatura do *Onset* da gasolina (72,87 ºC) é bem inferior à do óleo lubrificante (406,42 ºC), visto a maior volatilidade dos componentes da gasolina. O mesmo ocorre com as temperaturas de *Onset* das curvas de DTG respectivas. A curva TG/DTG da gasolina mostra a destilação da mesma.

Tudo indica pelas curvas TG e DTG correspondentes, que se observa vaporização total da gasolina C, pois a faixa da perda coincide com a faixa de destilação da gasolina, Já o óleo lubrificante, visto ser constituído de componentes com peso molecular bem superior ao da gasolina C, apresenta perda de massa em temperatura muito superior, que não se pode distinguir entre vaporização e degradação termo-oxidativa.

4.2. Análise da TG/DTG das Misturas Óleo Lubrificante e Gasolina C por Termogravinetria.

Para as análises das misturas óleo lubrificante/gasolina C nas concentrações de (0,0%; 0,5%; 1,0%; 1,5%; 2,0%) v/v, foram realizadas análises termogravimétricas (TG) e análises derivadas termogravimétricas (DTG) em atmosfera de ar sintético, promovido por uma mistura de 79 vol% de nitrogênio e 21 vol% de Oxigênio, cujas curvas TG e DTG são apresentadas nas figuras 16 a 19.

É importante ressaltar que, foram medidas as temperaturas de *Onset* das curvas DTG, visto que estas apresentam com maior resolução as etapas inicias de perda de massa, apresentando uma correlação de temperaturas mais coerentes à medida que a concentração de gasolina C é aumentada. As temperaturas de *Onset* obtidas pelas curvas TG não permitem a visualização de pequenas perdas de massas de componentes da gasolina C que ocorrem durante as análises.

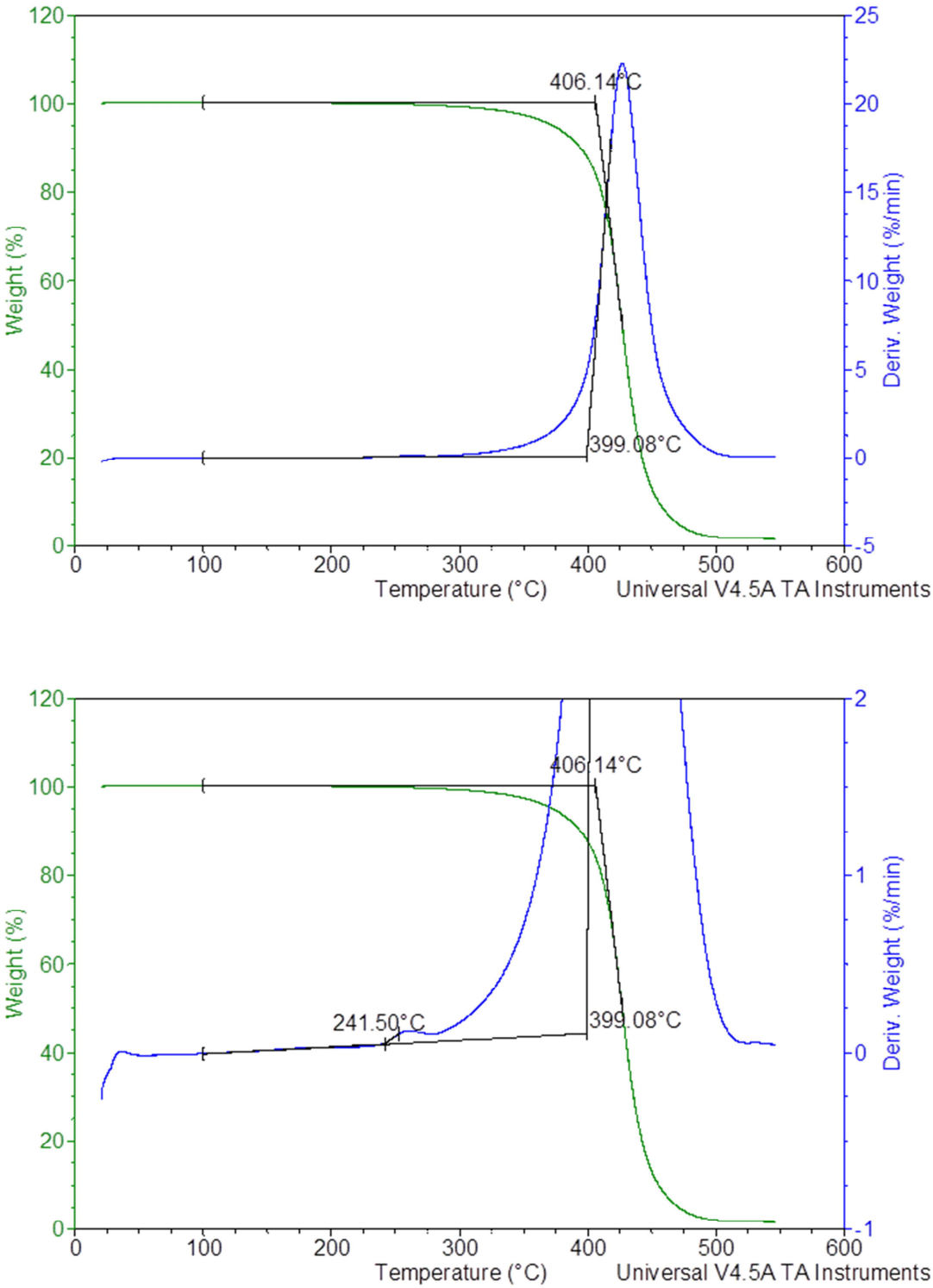


Figura 16. Curvas TG, DTG da mistura óleo lubrificante/gasolina C 0,5% v/v.

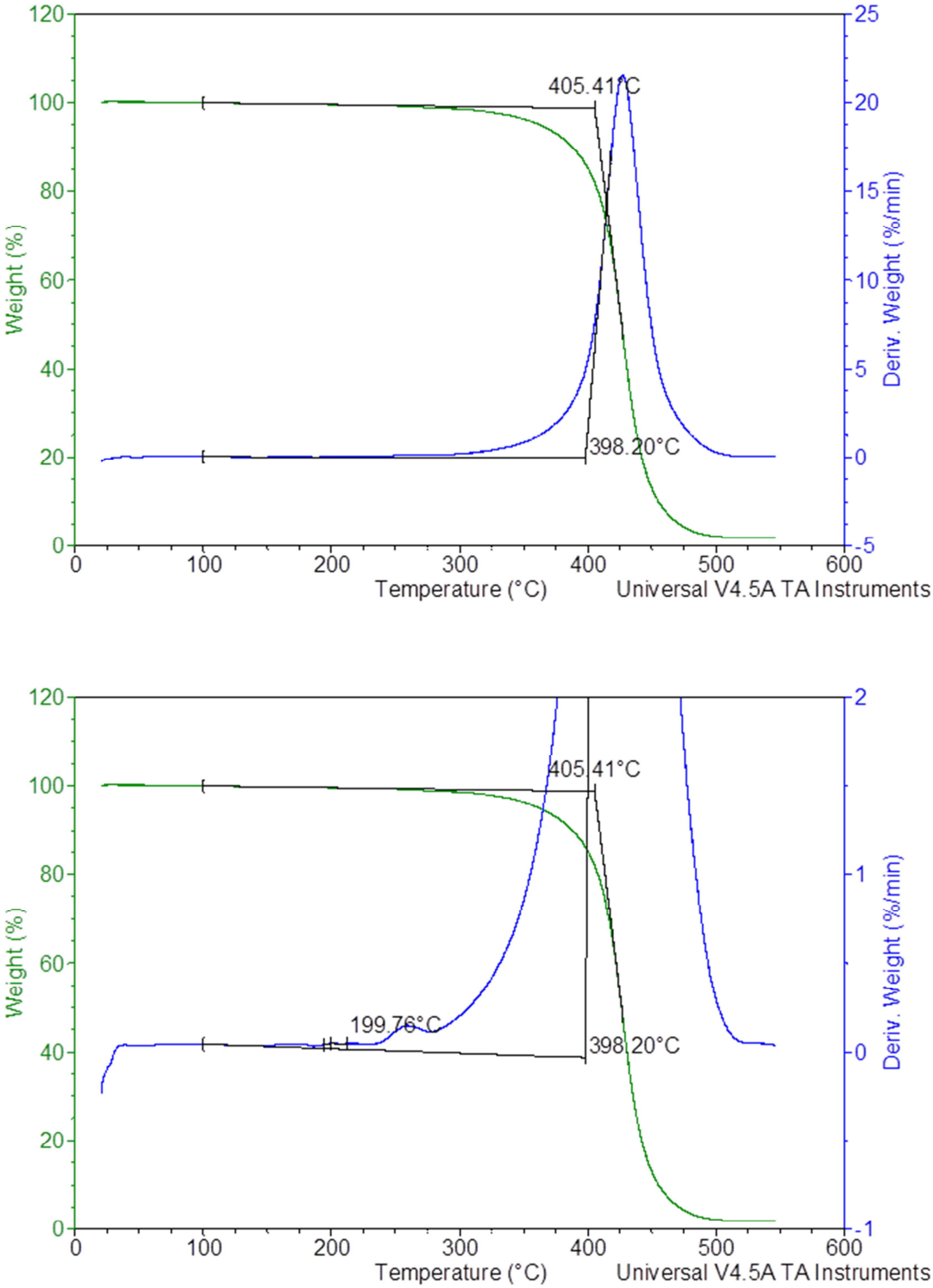
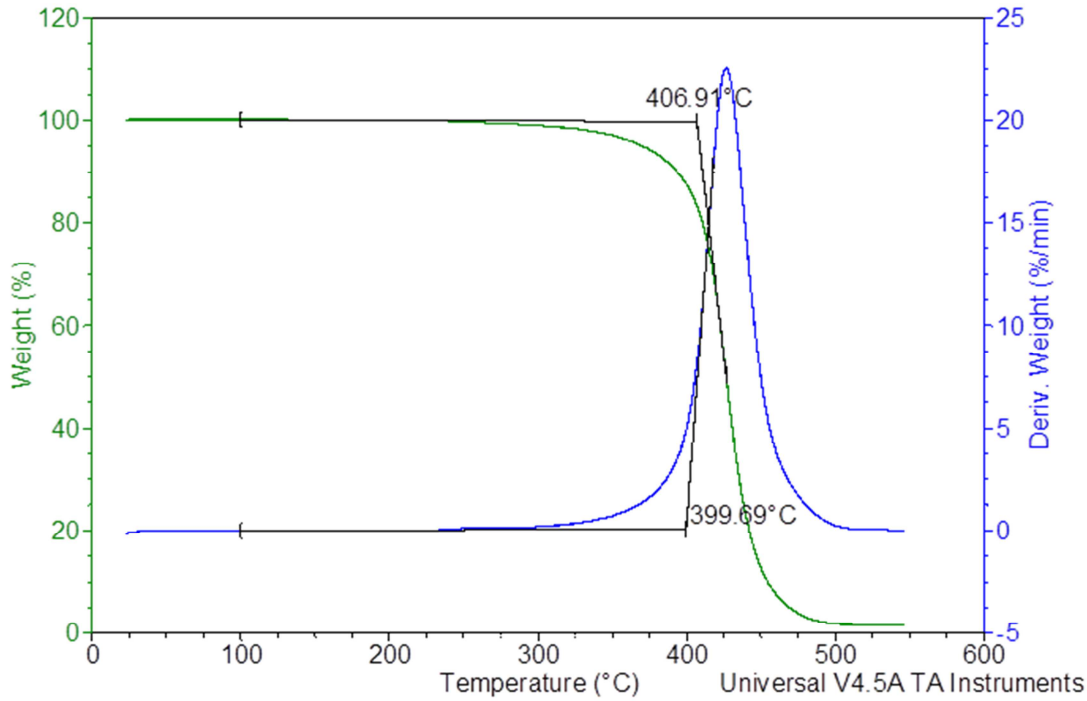


Figura 17. Curvas TG, DTG da mistura óleo lubrificante/gasolina C 1,0 % v/v.



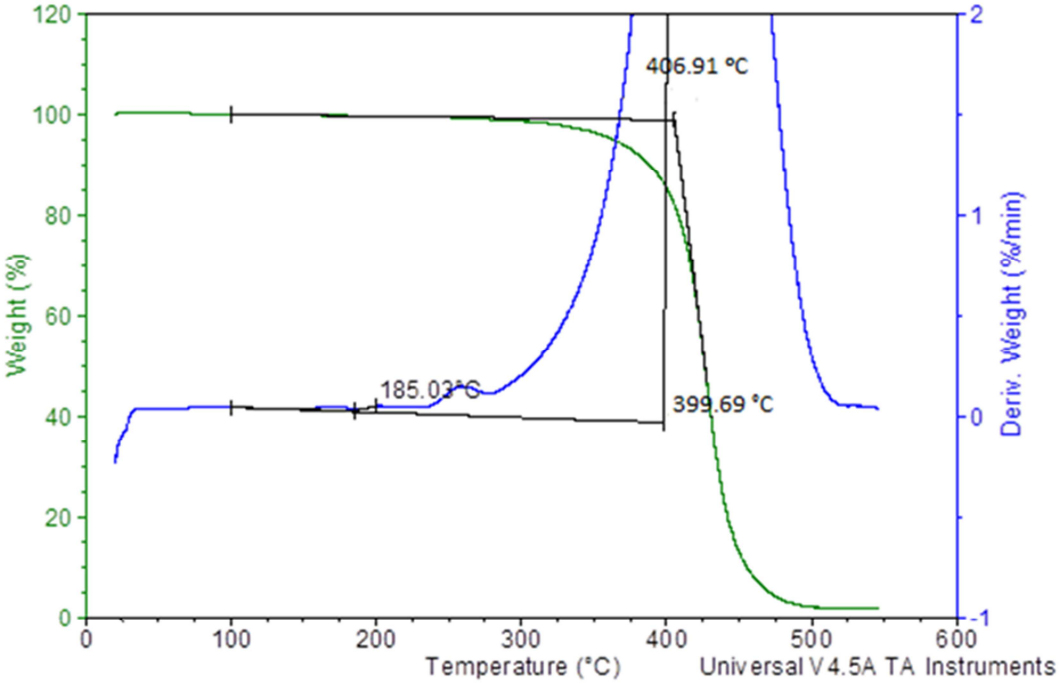
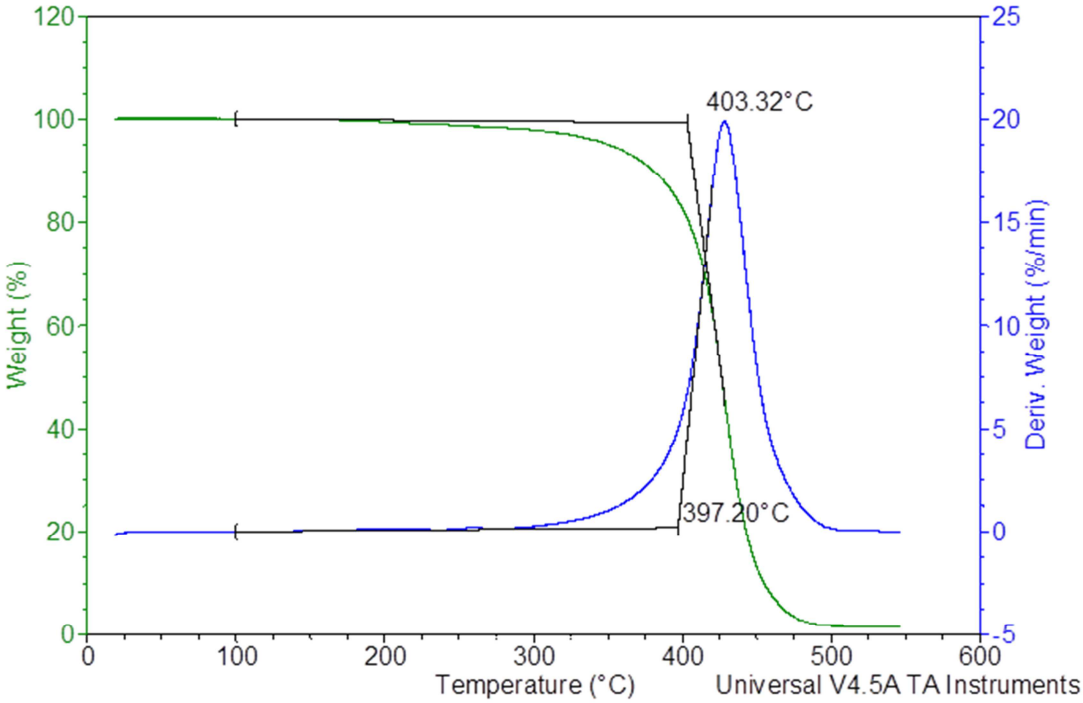


Figura 18. Curvas TG, DTG da mistura óleo lubrificante/gasolina C 1,5 % v/v.



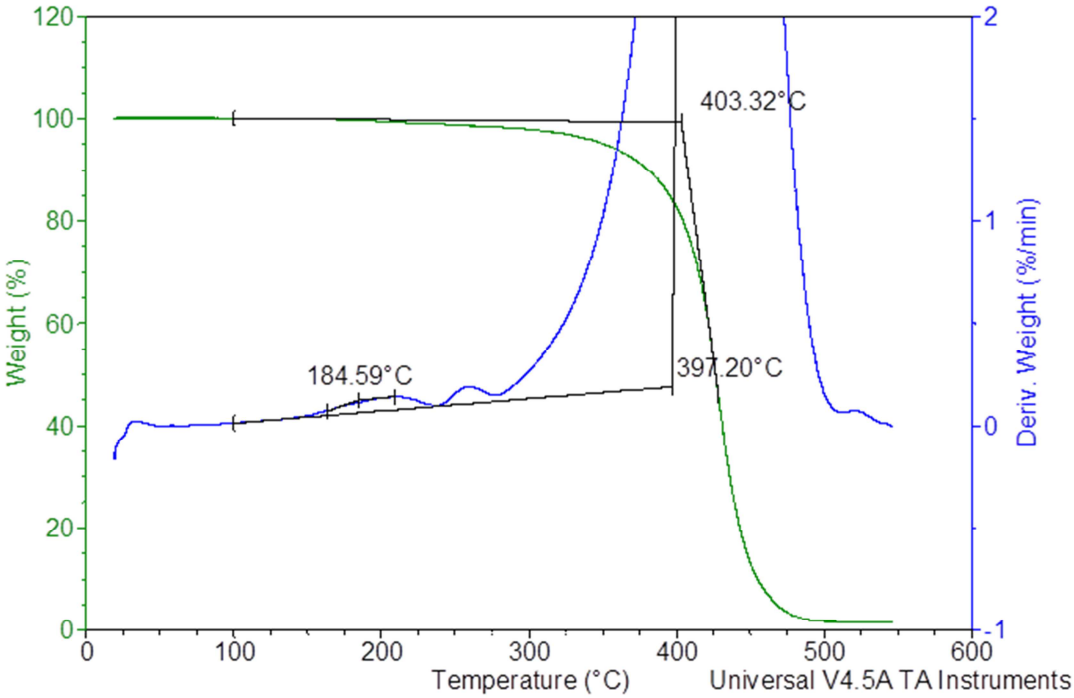


Figura 19. Curvas TG, DTG da mistura óleo lubrificante/gasolina C 2,0 % v/v.

A Tabela 8 mostra as temperaturas de *onset* por TG, DTG obtidas para o lubrificante e para as misturas.

A ampliação das curvas DTG mostraram pequenas perdas antes da perda maior contínua observada na curva TG, cuja temperatura de *onset* se apresenta dentro da faixa de destilação da gasolina. A Figura 20 apresenta os resultados das temperaturas *onset* das curvas TG/DTG ampliadas.

Tabela 8. Resultados da temperatura de estabilidade térmica oxidativa por TG e DTG

Temperatura de Estabilidade Térmica oxidativa por Termogravimetria

% de gasolina C	gasolina C	0	0.5	1	1.5	2
TG	72,87	406,42	406,14	405,41	406,91	403,32
DTG	68,32	399,16	399,08	398,20	399,69	397,20
DTG Aumentada	-	-	241,50	199,76	185,03	184,59

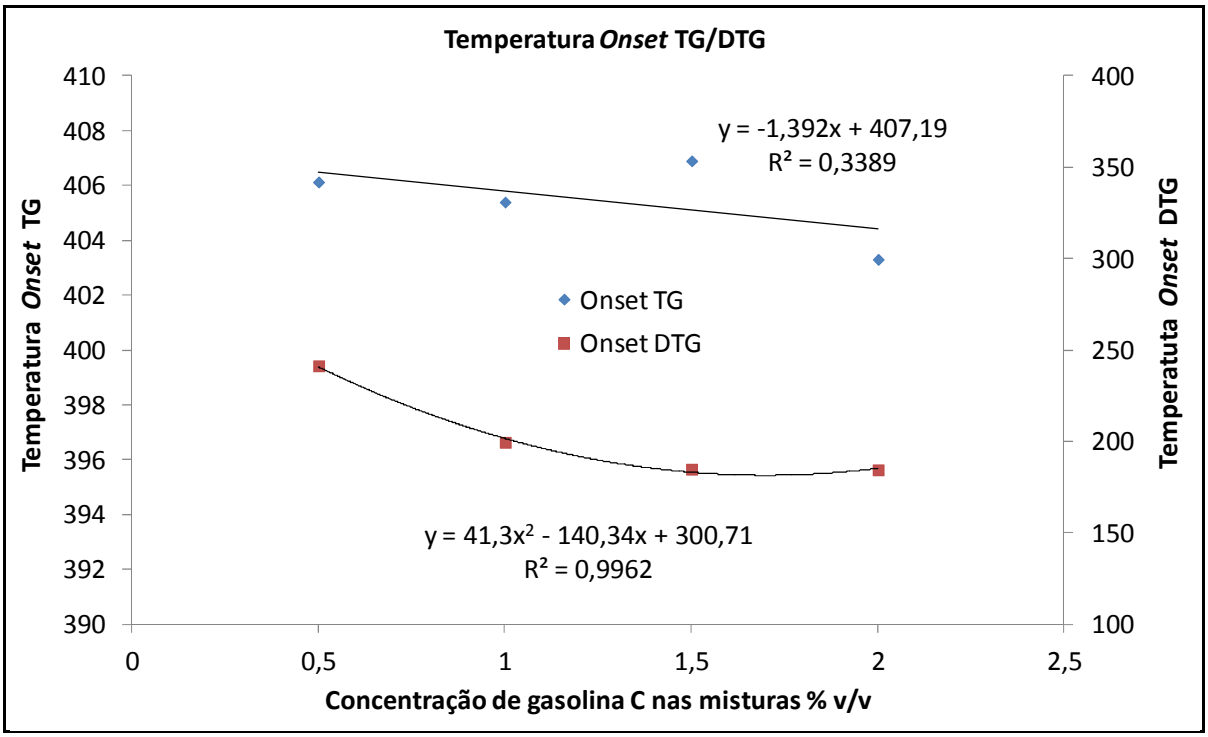


Figura 20. Curva da temperatura *Onset* TG/DTG de misturas óleo lubrificante/gasolina C.

Todos os resultados de TG ou DTG obtidos na região de perda de massa do lubrificante foram praticamente iguais, indicando que houve volatilização de toda a gasolina nas condições de ensaio, restando apenas óleo lubrificante no cadinho.

4.3 Ponto de Fulgor

Quando da realização dos ensaios observou-se que para concentrações maiores que 2 % v/v de gasolina na mistura com óleo lubrificante, o ponto de fulgor era praticamente o mesmo que a 2 %, e praticamente igual à temperatura ambiente, o que indicava que ocorria elevada volatilização dos componentes da gasolina à pressão ambiente, impossibilitando a medida.

Cabe observar que em vista do ocorrido, embora as determinações de ponto de fulgor tivessem sido feitas inicialmente em vaso aberto para o óleo lubrificante conforme recomenda a norma, elas tiveram que ser realizadas em vaso fechado para minimizar as perdas. Face a isto a avaliação da presença de gasolina no ponto de fulgor das misturas foi feita em concentrações até 2 % de gasolina C.

Os resultados de ponto de fulgor em vaso aberto para o óleo lubrificante e em vaso fechado para o óleo lubrificante e para as misturas, realizados em triplicata, estão na Tabela 8. Os valores de ponto de fulgor médio em vaso fechado estão representados na Figura 21.

Observa-se que o ponto de fulgor das misturas decresce segundo uma função de terceiro grau do teor de gasolina na faixa analisada. Este fato também explica porque o limite de detecção para no máximo de 2 % em volume de gasolina na mistura, visto que o ponto de fulgor para concentrações maiores, pela figura 21, só poderia ser medido corretamente sob resfriamento das amostras.

Tabela 9. Pontos de fulgor do óleo lubrificante e das misturas (ºC).

Tipo de Vaso	em vaso aberto	em vaso fechado						
% de gasolina C	**0**	**0**	**0.5**	**1**	**1.5**	**2**	**4**	**6**
PF-1	244	204	114	90	65	30	nd	nd
PF-2	244	206	108	86	65	32	nd	nd
PF-3	242	206	108	83	58	28	nd	nd
PF médio	**243**	**205**	**110**	**86**	**63**	**30**		

* nd - não determinado

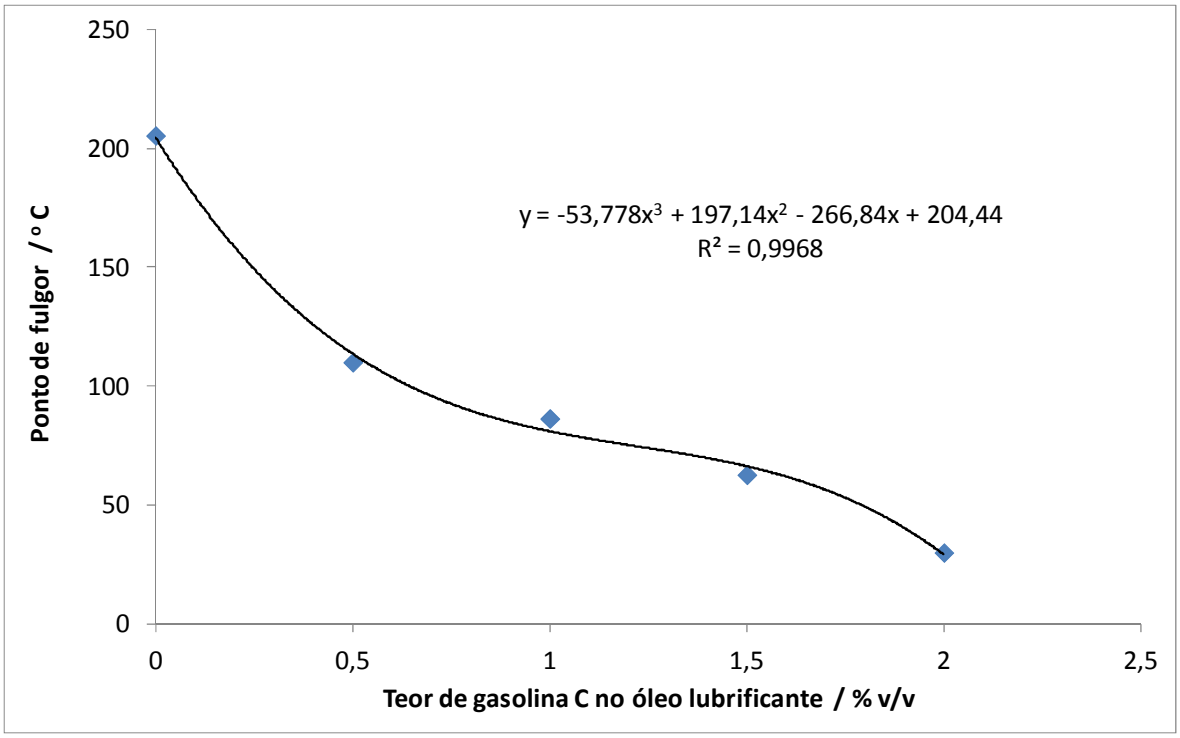


Figura 21. Curva dos pontos de fulgor do óleo lubrificante e misturas com gasolina C.

4.4 Resultados da Oxidação Acelerada (RPVOT)

Os resultados indicaram que em condições de maior pressão ambiente em sistemas fechados, não há perda de gasolina, diferente dos sistemas abertos de medida, o que permite a avaliação do comportamento da mistura. Por esse motivo, com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica e oxidativa das amostras de óleo lubrificante puro e das misturas nas

concentrações de (0,0%; 2,0%; 4,0% e 6,0%) v/v, com foco na avaliação do efeito da contaminação nas condições mais próximas à do cárter, foram realizados ensaios de oxidação acelerada utilizando equipamento RPVOT.

Nas Figuras 22 a 41 são mostradas as curvas típicas obtidas para os casos do óleo puro e para as misturas contendo 2, 4 e 6% em volume de gasolina C.

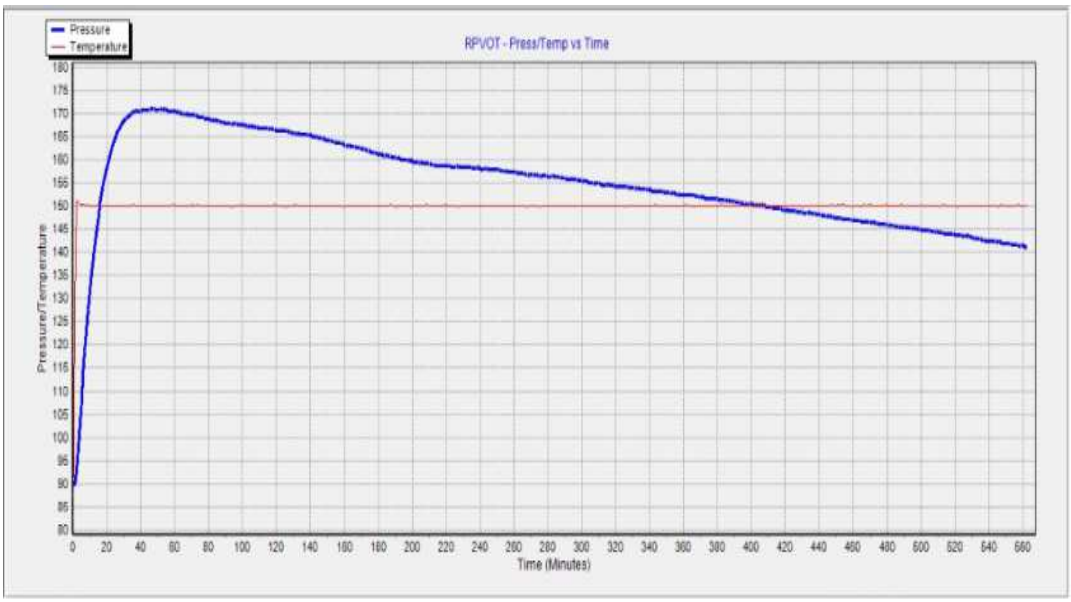


Figura 22. Curva RPVOT do óleo lubrificante (TI = 479 min).

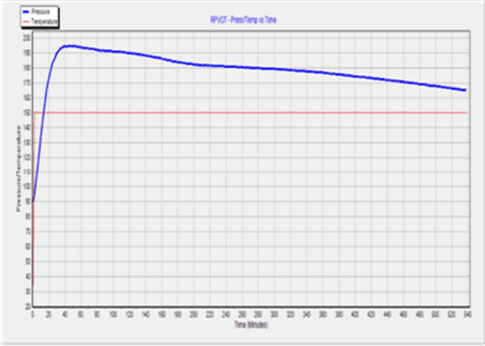


Figura 23. Curva RPVOT do óleo lubrificante (TI = 472 min).

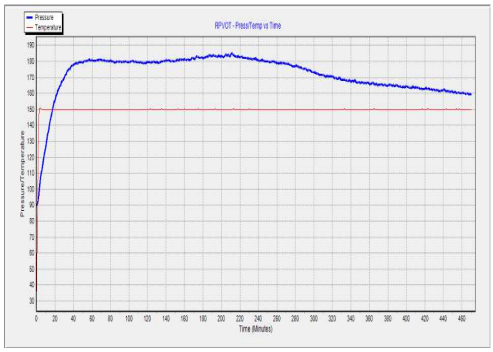


Figura 24. Curva RPVOT do óleo lubrificante (TI = 470 min).

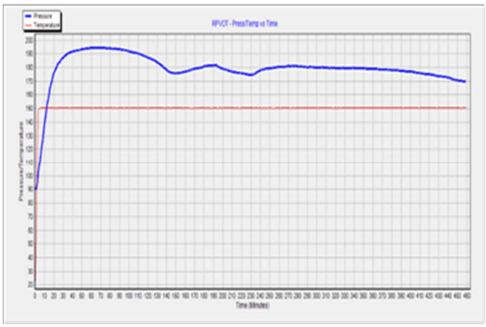


Figura 25. Curva RPVOT do óleo lubrificante (TI = 459 min).

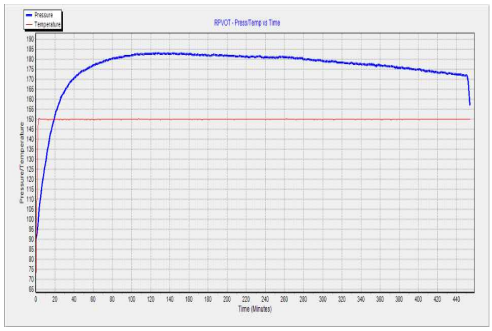


Figura 26. Curva RPVOT do óleo lubrificante (TI = 454 min).

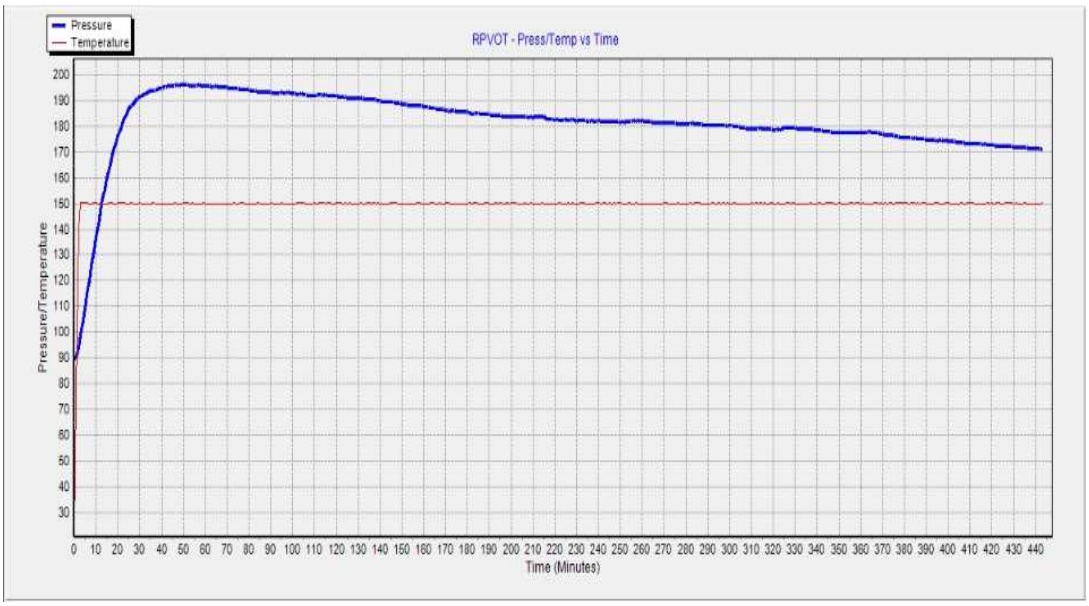


Figura 27. Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 2% v/v (TI = 444min).

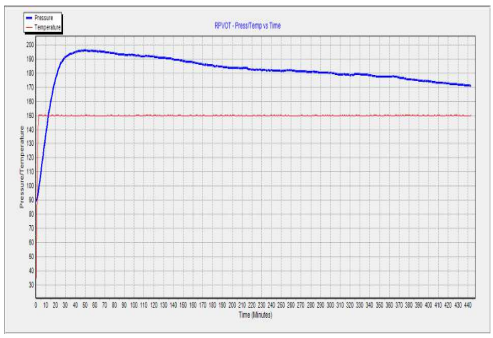


Figura 28. Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 2% v/v (TI = 440 min).

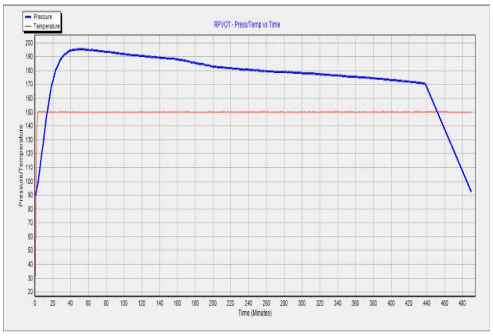


Figura 29. Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 2% v/v (TI = 438 min).

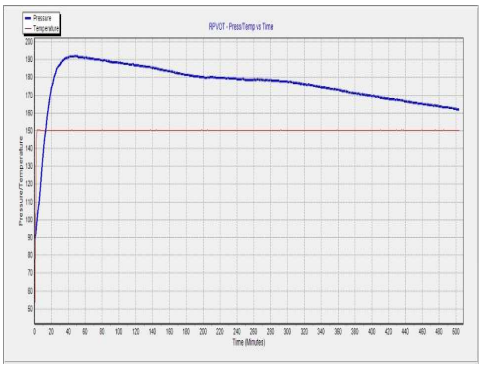


Figura 30. Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 2% v/v (TI = 436 min).

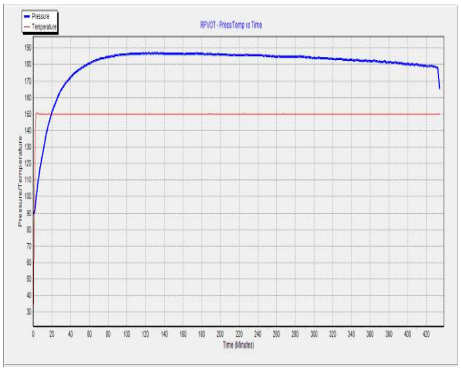


Figura 31. Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 2% v/v (TI = 434min).

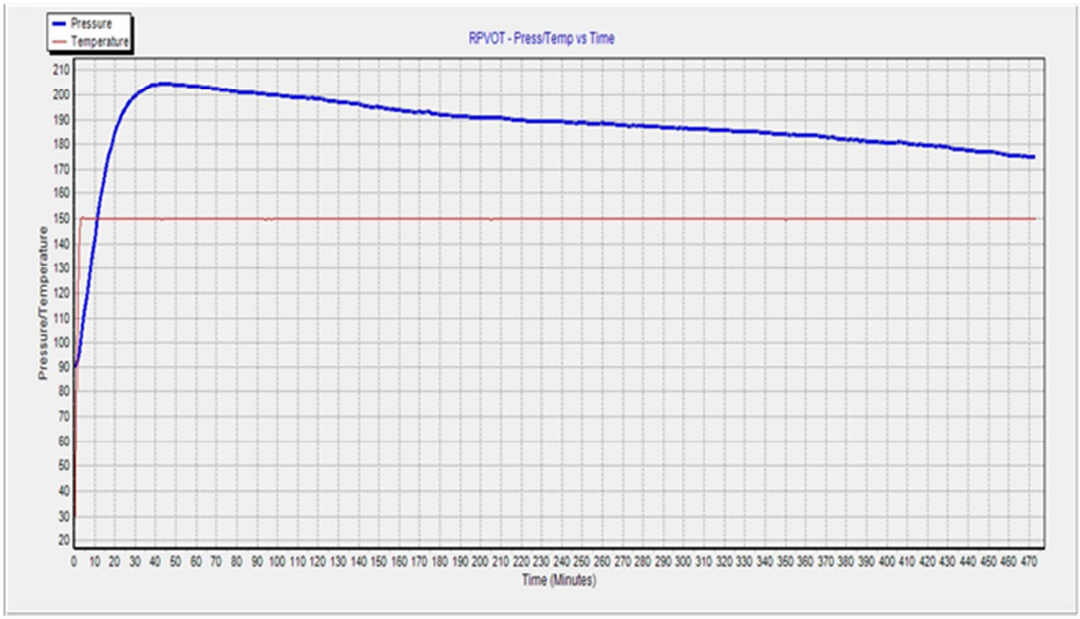


Figura 32. Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 4% v/v (TI = 415 min).

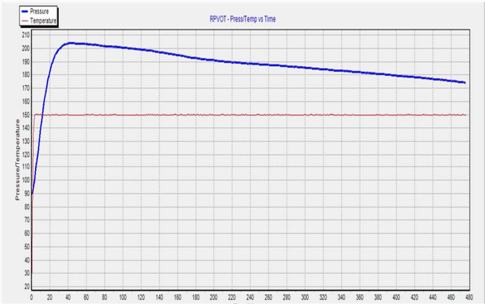


Figura 33. Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 4% v/v (TI = 407 min).

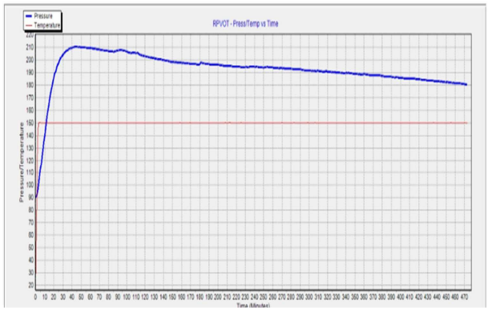


Figura 34. Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 4% v/v (TI = 404 min).

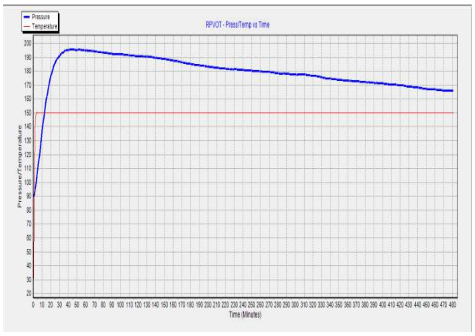


Figura 35. Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 4% v/v (TI = 403min).

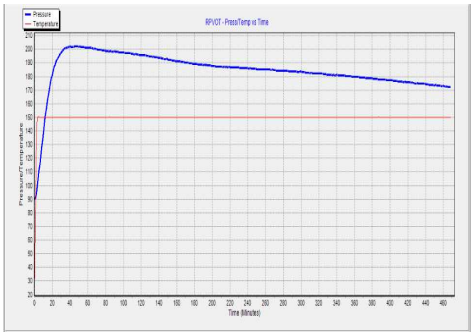


Figura 36. Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 4% v/v (TI = 401 min).

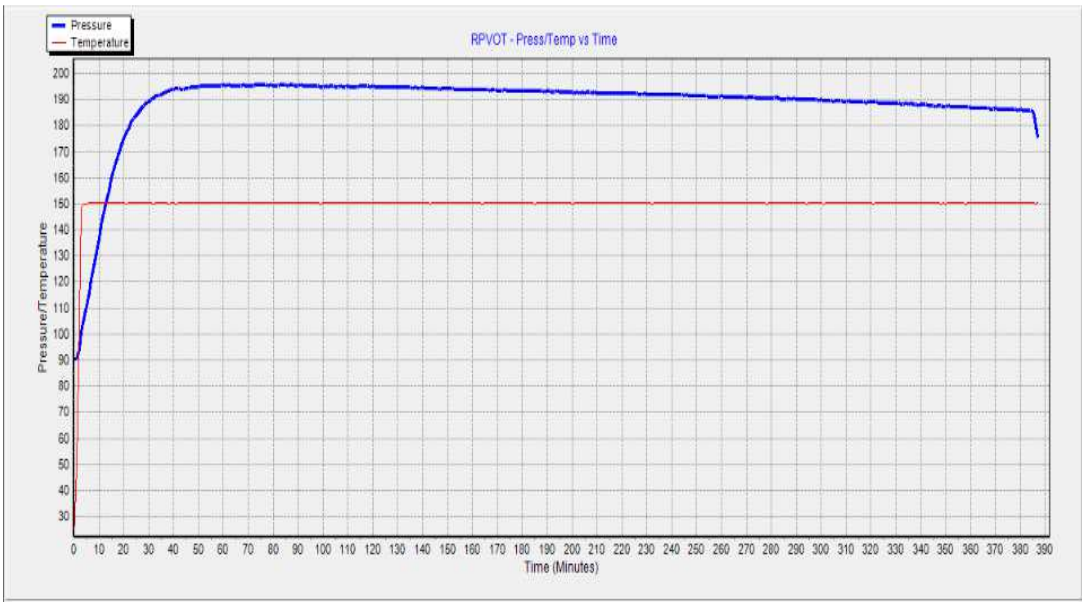


Figura 37. Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 6% v/v (TI = 387 min).

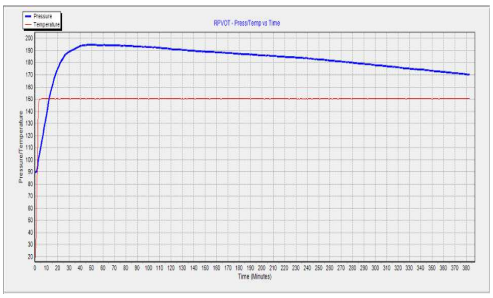


Figura 38. Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 6% v/v (TI = 383min).

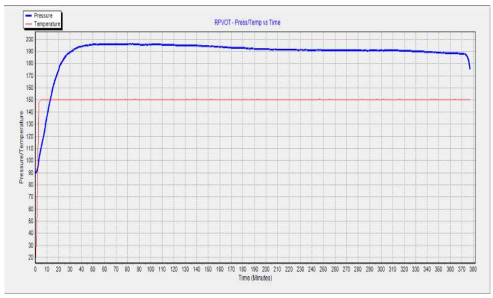


Figura 39. Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 6% v/v (TI = 377 min).

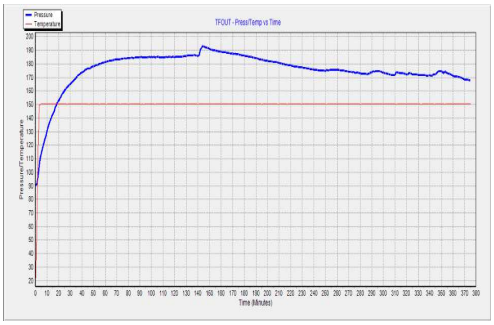


Figura 40. Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 6% v/v (TI = 375 min).

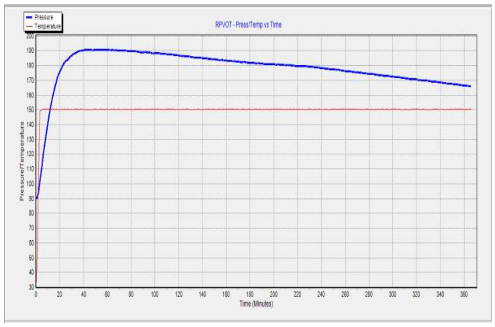


Figura 41. Curva RPVOT da mistura óleo lubrificante e gasolina 6% v/v (TI = 366 min).

Observa-se nas Figuras 22 a 41 que após aquecer a mistura até 150 ºC, a pressão máxima inicial atingida de O^2 é maior que a pressão inicial de 90 psi O^2, pois o volume da câmara de aquecimento do PDSC é constante, e assim foi mantida.

A Tabela 10 mostra os tempos de indução de oxidação obtidos em quintuplicata junto com sua média. Esses valores representam o tempo de decréscimo de pressão de 25 psi, em relação à pressão máxima inicial em cada caso.

Tabela 10. Resultados do tempo de indução de oxidação (TI) por RPVOT.

% de gasolina C	**0**	**2**	**4**	**6**
TI 1 (min)	479	444	415	387
TI 2 (min)	472	440	407	383
TI 3 (min)	470	438	404	377
TI 4 (min)	459	436	403	375
TI 5 (min)	454	434	401	366
TI médio (min)	**467**	**438**	**406**	**378**

A Figura 42, que apresenta a correlação obtida para os valores médios de tempo de indução de cada caso em função do teor de gasolina C na mistura, mostra que a mesma é uma função linear, da concentração de gasolina no óleo lubrificante, indicando que quanto maior o teor de gasolina presente no óleo lubrificante, mais rápido será seu processo de oxidação. Cabe notar que o coeficiente de correlação obtido é quase igual a 1, indicando que de fato essa função representa o efeito da presença da gasolina C no processo de oxidação do óleo lubrificante, nas condições de ensaio.

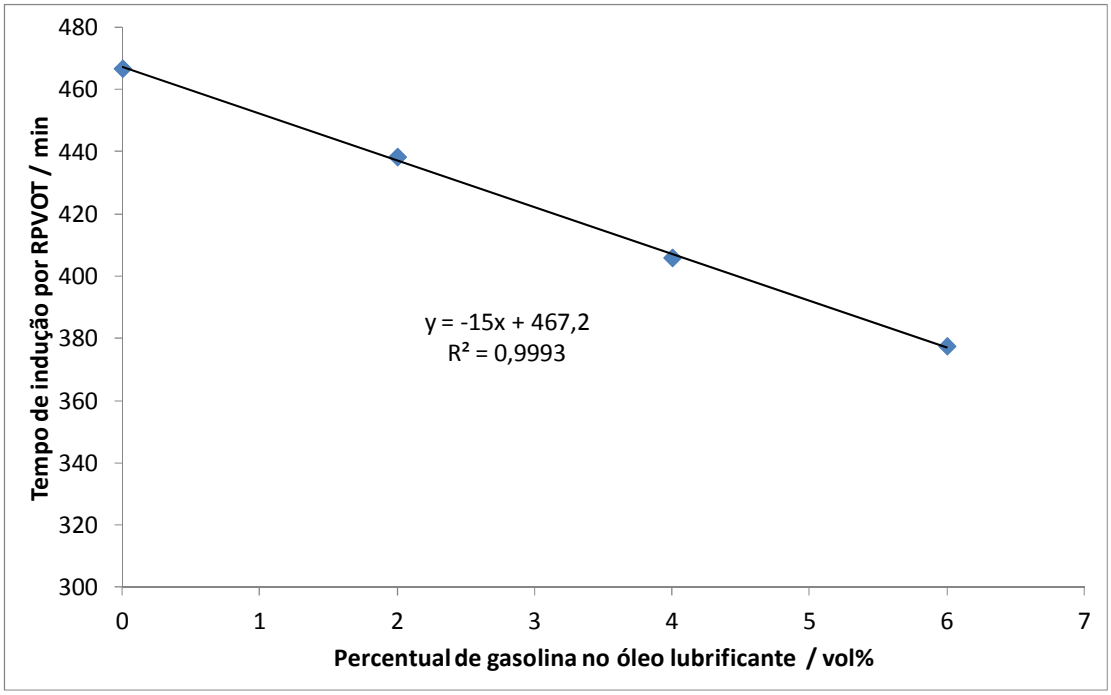


Figura 42. Curva do tempo de indução de oxidação de misturas óleo lubrificante/gasolina C.

4.5 Resultados da Oxidação Acelerada por PDSC

Com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica e oxidativa das amostras de óleo lubrificante puro e das misturas nas concentrações de (0,0%; 2,0%; 4,0% e 6,0%) v/v, com foco na avaliação do efeito da contaminação e de forma mais rápida e com menos gastos de amostra, foram realizados ensaios de oxidação acelerada utilizando a técnica DSC sob pressão (PDSC).

Conforme pode-se notar na Figura 43, depois que se estabiliza a temperatura não se observa efeitos térmicos na curva PDSC. Isso significa que não está ocorrendo nenhuma oxidação após a estabilização da temperatura.

Por outro lado esse fato ocorreu porque conforme detalhe da parte inicial da Figura 43, ocorreu volatilização completa da gasolina C durante o aquecimento para atingir a temperatura de análise. Isso é confirmado pelo pico endotérmico que ocorre nos 3 minutos de análise conforme Figura 44.

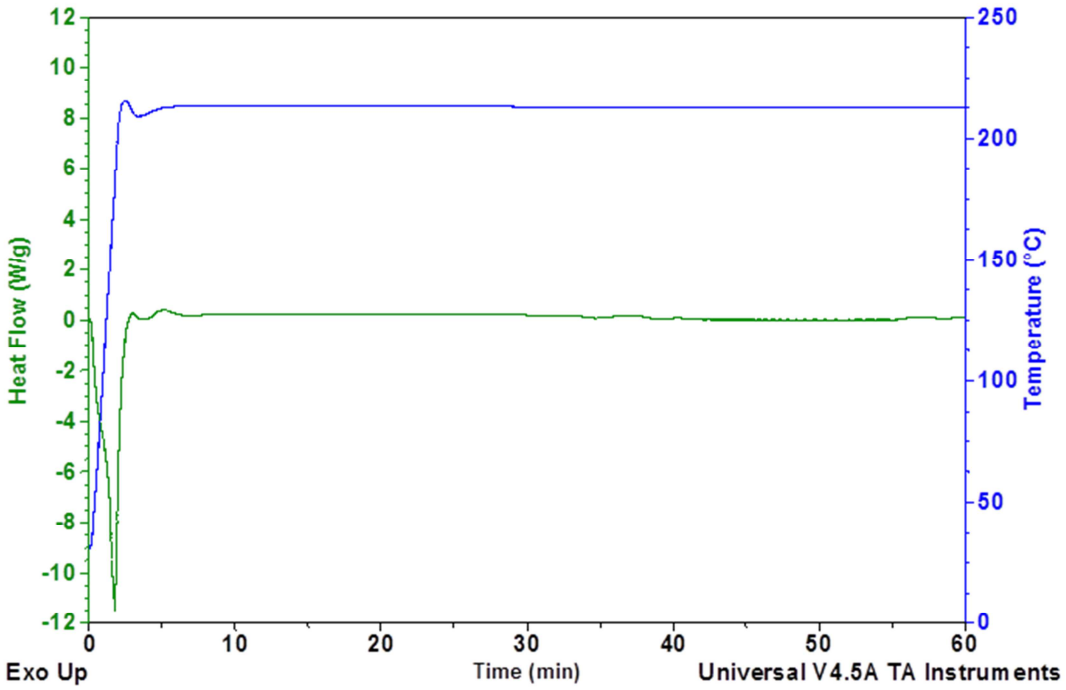


Figura 43. Curva PDSC da gasolina C.

Por outro lado esse fato ocorreu porque conforme detalhe da parte inicial da Figura 43, ocorreu volatilização completa da gasolina C durante o aquecimento para atingir a temperatura de análise. Isso é confirmado pelo pico endotérmico que ocorre nos primeiros 3 minutos de análise conforme Figura 44.

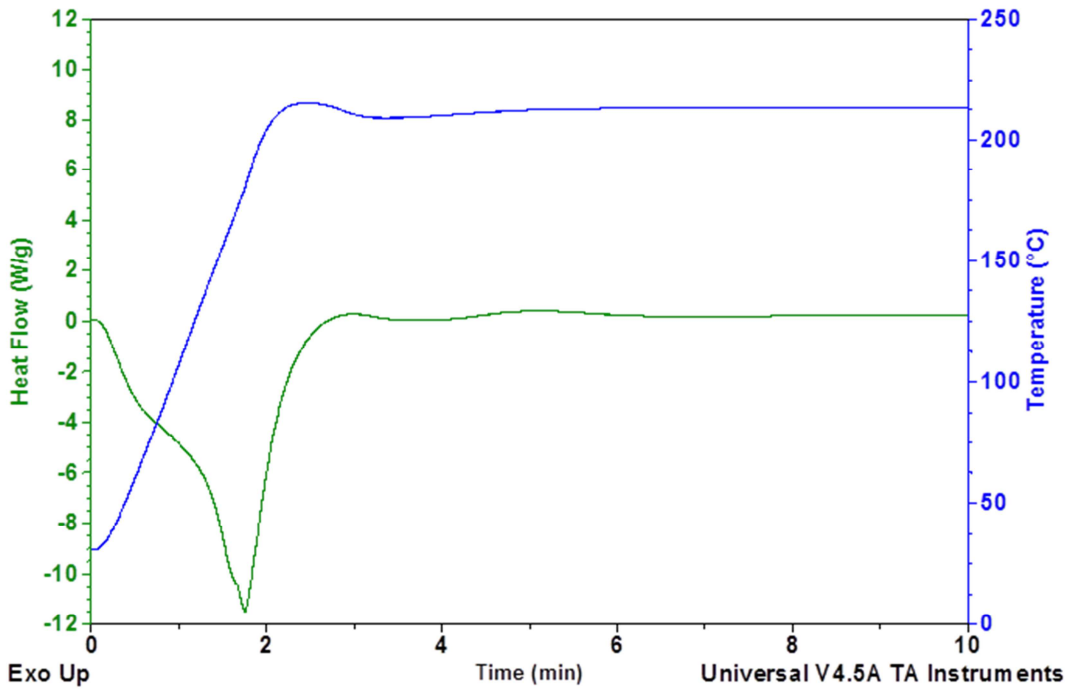


Figura 44. Detalhe da volatilização de gasolina C na parte inicial da curva PDSC.

Nas Figuras 45 a 64 são mostradas as curvas típicas obtidas para cada caso do óleo puro e para as misturas contendo 2,0%; 4,0% e 6,0% em volume de gasolina C, nas condições detalhadas no item 3.2.2.

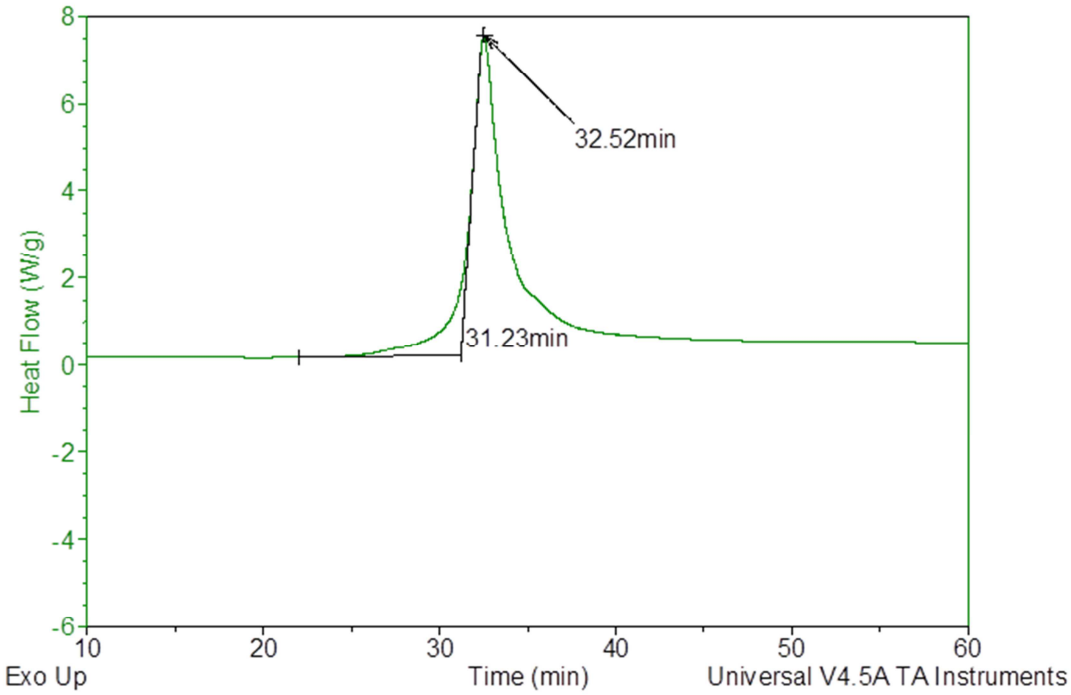


Figura 45. Curva PDSC do óleo lubrificante (TI = 31,23 min).

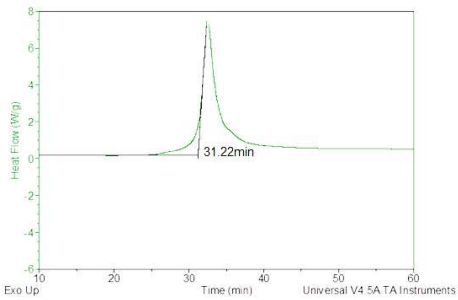


Figura 46. Curva PDSC do óleo lubrificante (TI = 31,22 min).

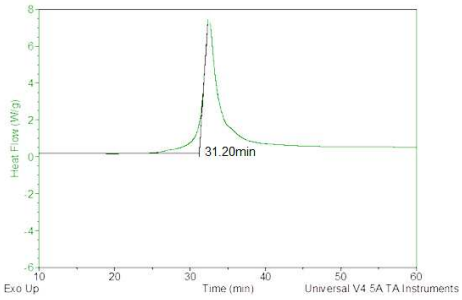


Figura 47. Curva PDSC do óleo lubrificante (TI = 31,20 min).

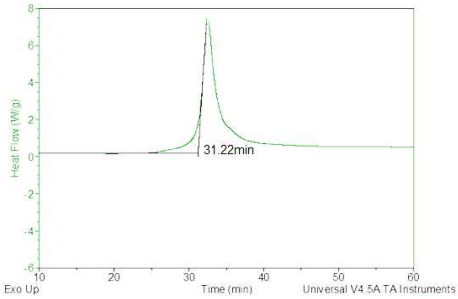


Figura 48. Curva PDSC do óleo lubrificante (TI = 31,22 min).

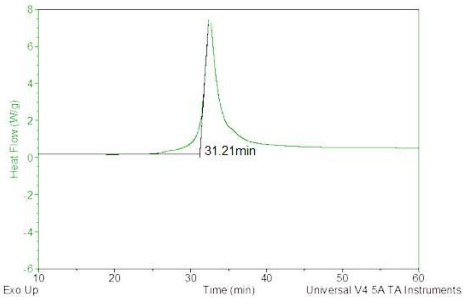


Figura 49. Curva PDSC do óleo lubrificante (TI = 31,21 min).

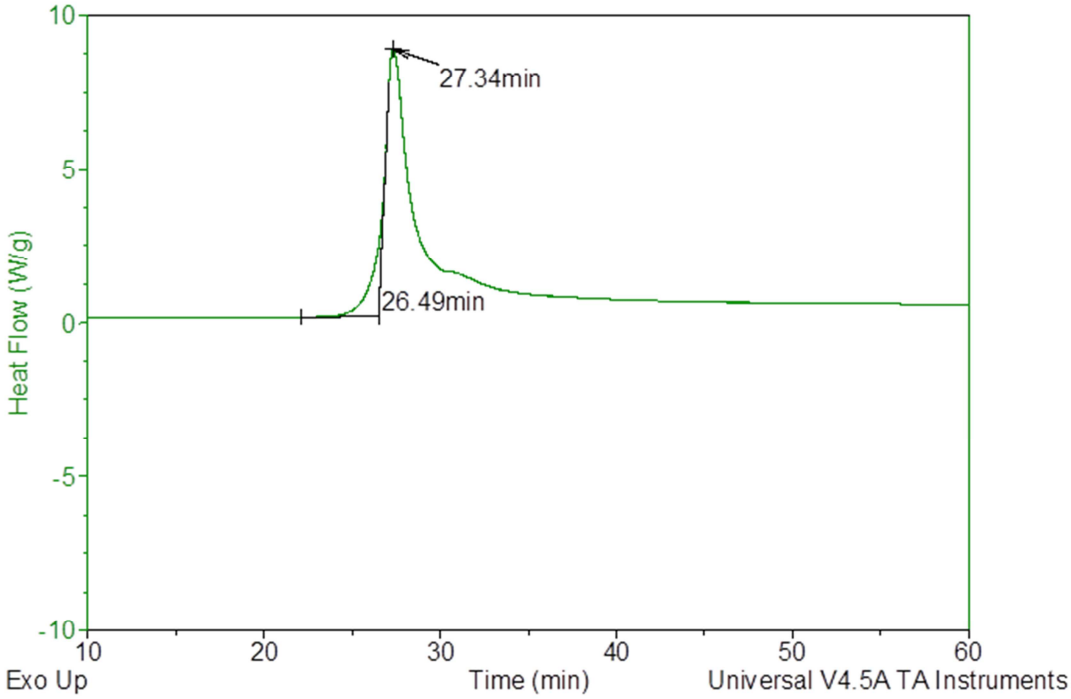


Figura 50. Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 2,0 % v/v (TI = 26,49 min).

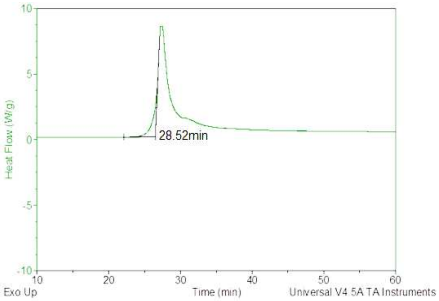


Figura 51. Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 2,0 % v/v (TI = 28,52 min).

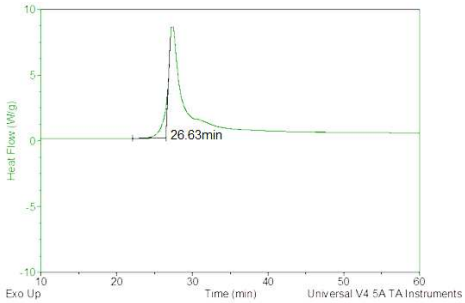


Figura 52. Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 2,0 % v/v (TI = 26,63 min).

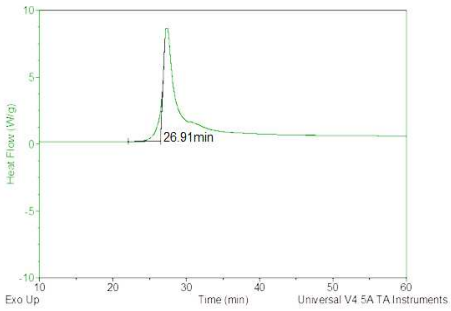


Figura 53. Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 2,0 % v/v (TI = 26,91 min).

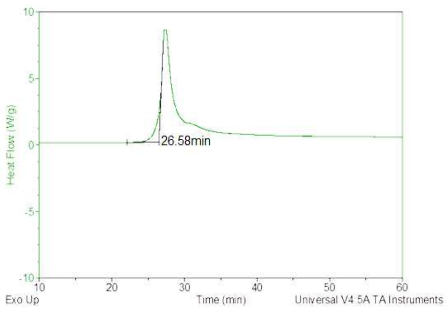


Figura 54. Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 2,0 % v/v (TI = 26,58 min).

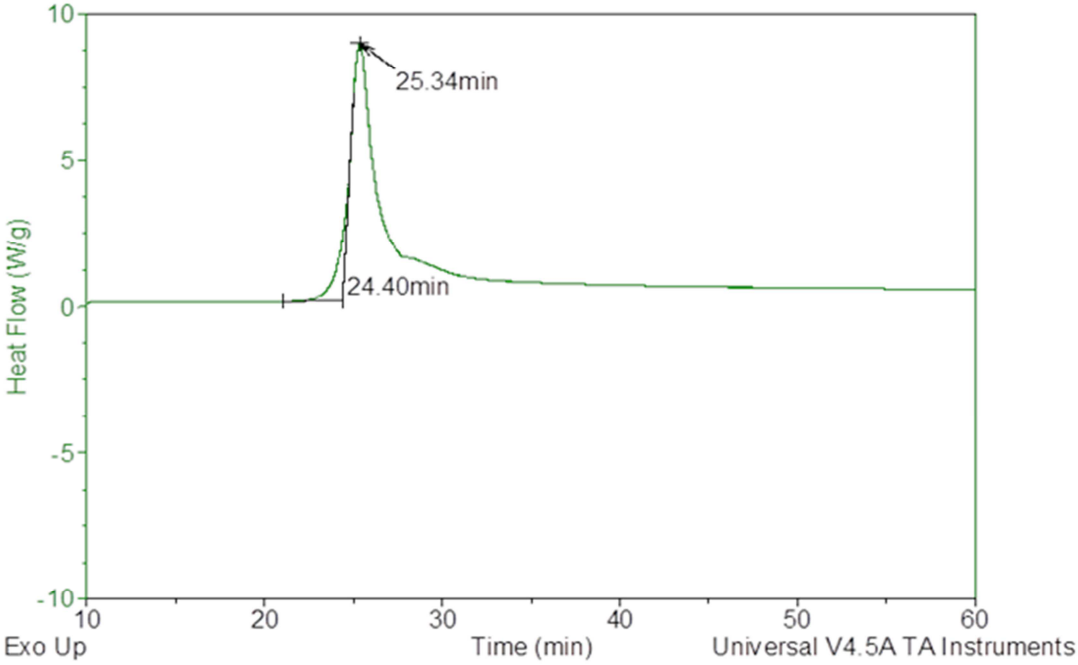


Figura 55. Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 4,0 % v/v (TI = 24,40 min).

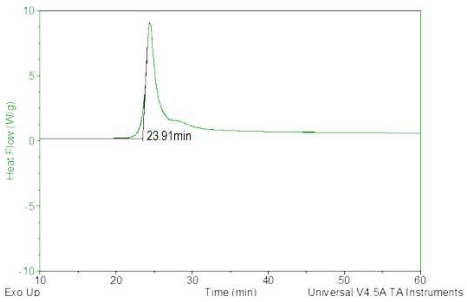


Figura 56. Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 4,0 % v/v (TI = 23,91 min).

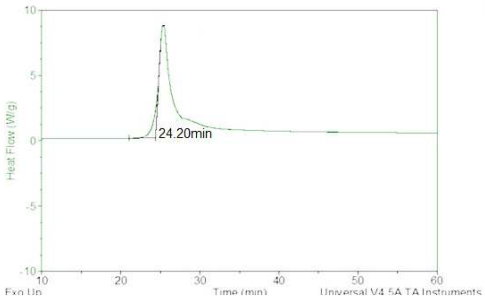


Figura 57. Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 4,0 % v/v (TI = 24,20 min).

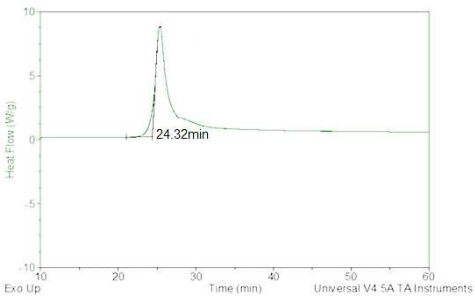


Figura 58. Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 4,0 % v/v (TI = 24,32 min).

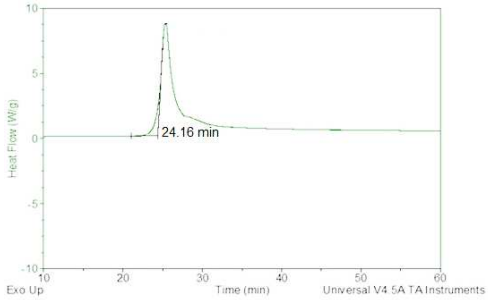


Figura 59. Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 4,0 % v/v (TI = 24,16 min).

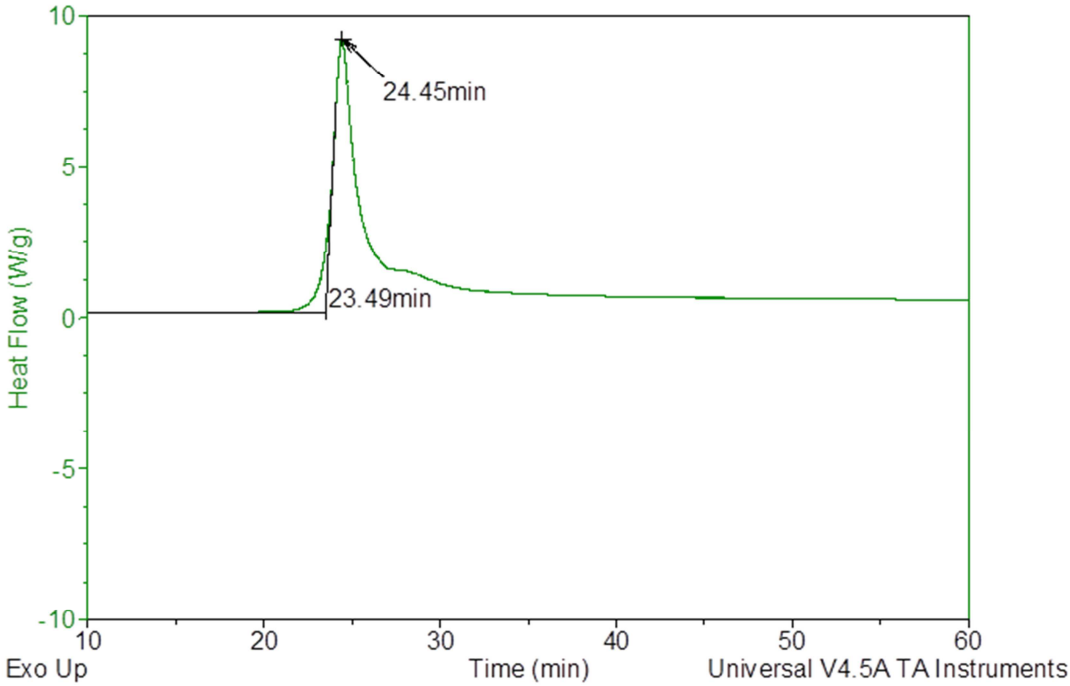


Figura 60. Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 6,0 % v/v (TI = 23,49).

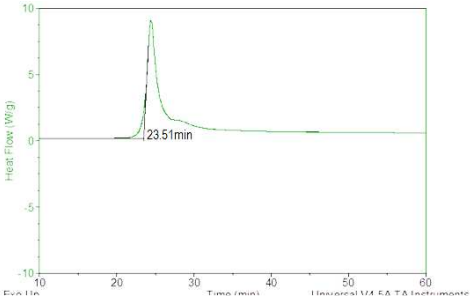


Figura 61. Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 6,0 % v/v (TI = 23,51 min).

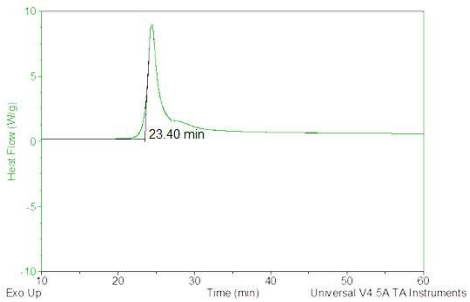


Figura 62. Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 6,0 % v/v (TI = 23,40 min).

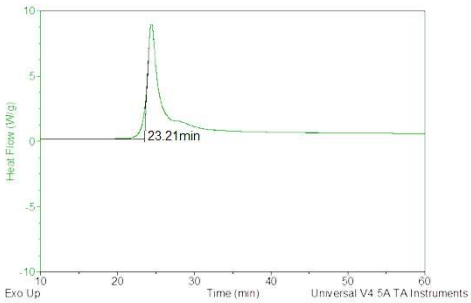


Figura 63. Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 6,0 % v/v (TI = 23,21 min).

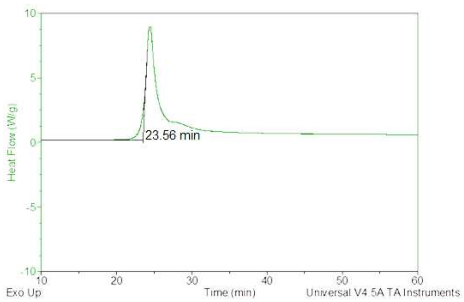


Figura 64. Curva PDSC da mistura óleo lubrificante/gasolina C 6,0 % v/v (TI = 23,56 min).

A Tabela 11 mostra os resultados de *onset* para cálculo do tempo de indução de oxidação TI por PDSC obtidos em quintuplicata.

Tabela 11. Resultados do tempo de indução de oxidação (TI) por PDSC.

% gasolina C	0	2	4	6
TI 1 (min)	31,23	28,52	24,40	23,50
TI 2 (min)	31,22	26,49	23,91	23,49
TI 3 (min)	31,20	26,63	24,20	23,40
TI 4 (min)	31,22	26,91	24,32	23,21
TI 5 (min)	31,21	26,58	24,16	23,56
TI médio (min)	**31,22**	**27,03**	**24,20**	**23,43**

Na Figura 65 observa-se que a diminuição do tempo de indução oxidativa do óleo lubrificante promovida pela presença de gasolina é uma função polinomial do segundo grau da concentração volumétrica de gasolina C, com excelente grau de correlação.

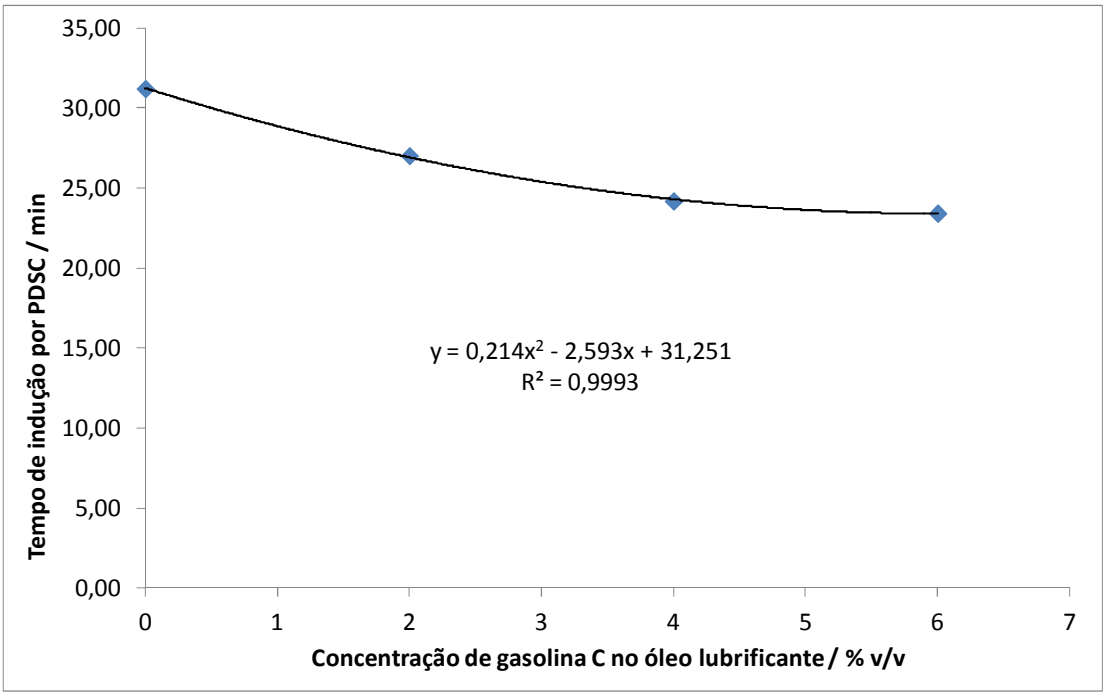


Figura 65. Curva de tempo de indução de oxidação (OIT) do óleo lubrificante por PDSC, em função da concentração volumétrica presente de gasolina C.

A Figura 66 apresenta algumas das curvas PDSC transladadas para poder melhor visualizar os tempos de indução de oxidação de cada caso, medidos pelos respectivos tempos de *onset* de cada pico PDSC. Pode-se ver que a maior concentração de gasolina C acelera significativamente o processo de oxidação do lubrificante em que esteja misturado.

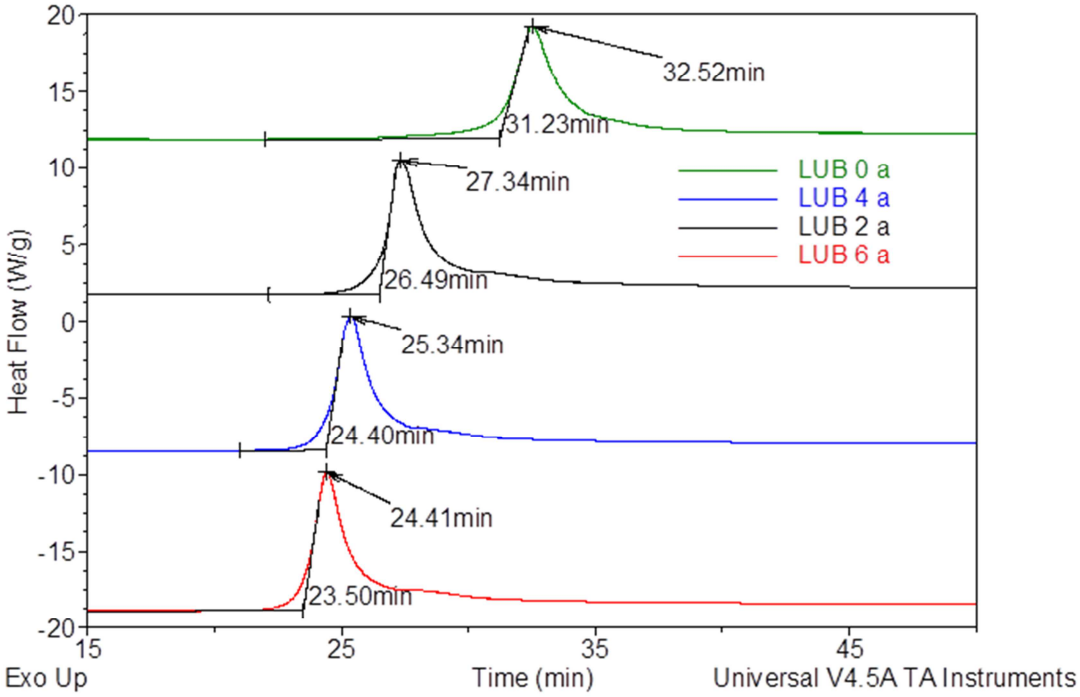


Figura 66. Determinação dos tempos de indução de oxidação e dos *Onset* das amostras analisadas transladadas.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

- O ponto de fulgor de misturas óleo lubricante/gasolina C tem que ser determinado em vaso fechado, pois a volatilidade da gasolina é bem inferior à do óleo lubrificante, impossibilitando obter resultados confiáveis com vaso aberto.

- Os testes de oxidação em vaso de pressão rotativo (RPVOT), que melhor simulam as condições operacionais do cárter, indicam que a presença da gasolina diminui o tempo de indução oxidativa do óleo lubrificante automotivo, indicando que esta presença é prejudicial à vida útil do óleo.

- Essa diminuição do tempo de indução de oxidação é uma função polinomial do segundo grau do teor de gasolina C presente no óleo lubrificante, indicando que, à medida que a contaminação por gasolina aumenta, o processo de deteriorização do óleo por oxidação aumenta mais.

- Por PDSC também se confirma esta forma de ação da gasolina C, fazendo com que, quando se aumenta o teor da mesma, o tempo de indução oxidativa (OIT) diminui de forma não linear para um mesmo aumento desse teor.

- Dentre os métodos estudados para a avaliação industrial do processo oxidativo de óleos lubrificantes por contaminação de gasolina caso se deseje rapidez, o mais indicado é o PDSC, enquanto o RPVOT é mais indicado caso se deseje maior representatividade do que ocorre no cárter.

5.2 Sugestões

- Estudar a influência do etanol na estabilidade termo-oxidativa dos óleos lubrificantes;

- Estudar a estabilidade dos óleos usados em diferentes concentrações de contaminantes de combustíveis;
- Fazer estudo cinético dos combustíveis contaminados e seus contaminantes.

REFERÊNCIAS

ABNT NBR – 9619 – Produtos de Petróleo – **Determinação da faixa de destilação**.

ABNT NBR – 13992 – **Determinação do Teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC)**.

ABOUL-GHEIT A. K., **Volatility Characteristics of Petroleum Fractions by Differential Scanning Calorimetry**. Thermochimica Acta, 176 (1991) 107-114. Elsevier Science Publishes 13. V., Amsterdam.

Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Resolução ANP Nº40/2013 – Especificação da Gasolina de Uso Automotivo. Disponível em http://www.anp.gov.br. Acessado em 2014.

ASTM D2272 – **Standard Test Method for Oxidation Stability of Steam Turbine Oils by Rotating Pressure Vessel**. [www.astm.org].

ASTM D2699 –**Standard Test Method for Research Octane Number of spark-ignition engine full**. Washington, DC: American Society for Testing and Materials, 1999.

ASTM D3895-07 – **Standard Test Method for Oxidative - Induction Time of Poluolefins by Differential Scaning Calorimetry**.

ASTM D6186-08 –**Standard Test Method for Oxidation Induction Time of Lubricating Oils by Pressure Differencial Scaning Calorimetry (PDSC).** [www.astm.org].

ASTM D86 – **Standard Test for Distillation of Petroleum Products**. [www.astm.org].

ASTM D93 – Standard **Test Method for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester** [www.astm.org].

AZEVEDO, J. B.; CARVALHO, L. H.; FONSECA, V. M. **Propriedades reológicas de óleos lubrificantes minerais e sintéticos com degradação em motor automotivo**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3., 2005, Salvador. Anais... Rio de Janeiro: IBP, 2005. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3 /trabalhos/ IBP0223_05.pdf>. Acesso em: 16 jun. 2014.

BAYER, R.G. **"Mechanical wear prediction and prevention"**. Marcel Dekker, p.657.

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

CAMPOS, Antônio C.; LEONTSINIS; EPAMINONDAS. **Petróleo & Derivados: Obtenção, especificações, requisitos e desempenho**. Técnica, 1990. 254p cap.6. Gasolina Automotiva, p.81-104.

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

CARRETEIRO, R. P.; BELMIRO, P.N.A. Lubrificantes e Lubrificação Industrial. 1ª ed. Rio de Janeiro: Intercência, p. 30-31, 2006.

CAMPELLO, M. L. – **Influência do Biodiesel na Estabilidade Termo-Oxidativa do Lubrificante**, Dissertação (Mestrado em Tecnologias de Processos Químicos e Bioquímicos) Escola de Química, UFRJ, 2014.

CASTELLÓ, M. L. – **Estudo da Glicerina por Análises Térmicas**, Dissertação (Mestrado em Tecnologias de Processos Químicos e Bioquímicos) Escola de Química, UFRJ, 2009.

COELHO' M.C.S., MIRANDA R.T., VISCARDI' S.L.C., DWECK, J. **Influência da Presença de Gasolina na Estabilidade Termo-Oxidativa de Óleo Lubrificante Automotivo**, Anais do IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, Serra Negra, SP, Brasil, 2014 em CD.

COELHO' M.C.S., MIRANDA R.T., VISCARDI' S.L.C., DWECK, J. **Estabilidade Oxidativa do Óleo Lubrificante Contaminado por Gasolina**, XXIII Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva - SIMEA 2015, São Paulo, SP, Brasil, 2015.

DANTAS, M. S. G et al., **"Avaliação Antioxidativa de Derivados do β-Naftol Aplicados a Lubrificantes"**, 4º PDPETRO, Campinas, outubro 2007. Disponível em: http://www.portalabpg.org.br/PDPETRO/4/resumos/4PDPETRO_4_5_0051_1.pdf> Acesso em: 12 de outubro de 2014.

DUNN, R. O. – **Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soybean biodiesel – Fuel Processing Techonology** v. 86, p 1071-1085, 2005.

DWECK, J.; SANTOS, P. S.; **Protótipo de Sistema para Análises Termogravimétricas. Cerâmica**, São Paulo – SP, v.35, n. 239, p 169-175, 1989.

DWECK, J., SAMPAIO, C. M. S. – **Analysis of The Thermal Decomposition of Commercial Vegetable Oils in Air by Simultaneous TG/DTA**, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 75, p. 385 - 391, 2004.

DWECK, J., **Qualitative and Quantitative Characterization of Brazilian Natural and Organophilic days by Thermal Analysis, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, 1, p. 129 - 135, 2008.

FARAH, Marco Antônio. **Caracterização do petróleo e seus derivados** – parte 1, combustíveis, Apostila elaborada pelo engenheiro de processamento da PETROBRAS. Jan. 1985.

FARIAS, D. F. **Utilização da Geometria Disco-Disco para Investigação da Capacidade de Proteção ao Desgaste de Lubrificantes sob Condições Elastohidrodinâmicas**. Dissertação de Mestrado COPPE/UFRJ, RJ, 2005.

FONSECA, M. M.; YOSHIDA, M. I.; FORTES, I. C. P.; **Uso de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) no Monitoramento da Qualidade da Gasolina**. 2° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, 2003.

HAINES, P. J. **Principles of Thermal Analysis and Calorimetry** – 2002, RSC Paperbacks.

HARMELIN, M – **La Thermo-analyse – in "Que Sais – je?",** Le Point des connaissances actuelles, press universitaire DU France. 1ª edição 1968.

http://www.protetordecarter.copev.com.br/Acessado em 20 de julho de 2014.

http://quatrorodas.abril.com.br/imagem/rep_281009_motorvw_1.jpg. Acesso em: 17 novembro de 2014.)

ÍNDIO DO BRASIL, N. et al. **Processamento de petróleo e gás.** Rio de Janeiro: LTC, 2011. 288 p.

IONASHIRO, M. **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial.** Rio de Janeiro: Giz, 1990.

IONASHIRO, M. A.; GIOLITO, I. **Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. Cerâmica,** São Paulo, v.26, n. 121, p. 17-24, 1980.

KAJDAS, C. **"Engine Oil Additives: A General Overview". In:** ***Engine Oils and Automotive Lubricantion*****,** Alemanha, Expert Verlag GmbH, pp. 149-173, 1993, ISBN O-8247-8807-9.

KIMURA, R. K. **Uso da técnica de análise de óleo lubrificante em motores diesel estacionários, utilizando-se misturas de biodiesel e diferentes níveis de contaminação do lubrificante.** 129 F. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2010.

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

MARCUS, S. M.; & BLAINE, R. L. **"Estimation of bras in the oxidative induction time measurement by pressure DSC, oxidative behavior of Materials by Thermal Analytical Techniques,** ASTM STP 1326, A.T. Riga and G. H. Patterson, Eds, American Society for Testing and Materials, 1997.

MARU, M.M. **"Estudo de desgaste e atrito de um par metálico sob desligamento lubrificado".** Escola Politécnica a Universidade de São Paulo. (2003).

MATOS, J.R.; & MACHADO, L. D. B. – **Análise térmica-termogravimetria, em técnicas de caracterização de polímeros**/Sebastião V. Canevarolo Jr., Coordenação editorial – São Paulo: Artliber, 2004. 448p.

MEDEIROS, A. R. B. **Uso de ATR/FTIR e FTNIR associado à técnicas quimiométricas para quantificação de aditivos em gasolina automotiva**. Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. I Editora, 2002.

MOREIRA, E. **"Lubrificação de Turbinas Hidráulicas: Planejamento e Treinamento".** Escola Federal de Engenharia de Itajubá. (1987).

MOURA, M. **Óleo na pista**. Quatro Rodas, n. 598, p. 120-123, dez. 2009.

NEIVA, Jucy. **Conheça o Petróleo**. 6ª ed. Rio de Janeiro: Expressão e cultura, 1993. 170p cap. 8. Derivados de Petróleo, p. 103-115.

Óleo Mineral, Semi - Sintético e Sintético – Diferenças, Auto – Motivo, 2007. Disponível em: < **http://escolademecanica.wordpress.com/2007/11/18/oleo-mineral-semi-sintetico-e-sintetico-diferencas/>.** Acesso em: 20 de Julho de 2014.

OLIVEIRA, F. O.; TEIXEIRA, L.S.G.; ARAÚJO, M. C. U; KORN, M. **Screening Analysis to Detec Adulterations in Brasilian Gasoline Samples Using Distillation Curves.** Fuel, 2004, 83, 917-923.

OKORO, L. N.; BELABOH, S. V.; EDOYE, N. R.; MAKAMA, B. Y. **Syntesis, calorimetric and viscosimetric study of groundnut oil biodiesel and blends.** Research Journal of Chemical Sciences. Vol 1(3) June (2011).

RUPRECHT, V. C**. Lubrificação, Fricção e Adesão**, Disponível em http:// www.urgs.edu.br, Acesso em: 16 de Janeiro, 2013.

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

SHARMA, B. K.; STIPANOVIC, A. J. – **Development of a new oxidation stability test method for lubricanting oils using high-pressure differencial scaning calorimetry** – Thermochim Acta, 402, 1-18, 2003.

SPEIGTH, J. G. **The chemistry and technology of petroleum**. New York: Marcel Dekker, 1991.

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. – **Sunflower biodiesel use of PDSC in the evaluation of antioxidant efficiency**, 2011, J Therm Anal Calorim, DOI 10.1007/s10973-011-1357-4106:575-579.

WENDLANDT, W.W – **Thermal Analysis** 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 1986.