CECILIA ROCÍO MORALES LEIVA

O EMPREGO DA TERMOGRAVIMETRIA NA DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO NO PROCESSO DE COMBUSTÃO DE ÓLEOS COMBUSTÍVEIS

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: **Prof. Dr. Antônio Moreira dos Santos**

São Carlos

2005

Aos meus amados pais, Celia e Manuel que com muito amor me preparam para a vida, sempre mostrando que é com luta e batalha que se vence.

Às minhas amadas, Ximena e Ana Helena, por transmitirem alegria e amor na minha vida.

AGRADEÇO:

Primeiramente agradeço a Deus, por Ele estar presente na minha vida. A Ele seja dada toda a Glória, Honra, Louvor e Adoração.

Ao meu amado noivo, Roger Valeri Daleffe pelo apoio incondicional, amor, encorajamento e ajuda ao longo de todo mestrado.

Ao Professor Dr. Antonio Moreira dos Santos pela orientação, pela confiança depositada em mim, por todo o aprendizado ocorrido ao longo deste mestrado.

Aos professores Fernando Eduardo Milioli, Geraldo Lombardi, Josmar Davilson Pagliuso, Oscar Rodrigues, Paulo Seleghin Junior e Sérgio Fontes.

À Dra. Paula Manoel Crnkovic amiga e co-orientadora deste trabalho, por sua grande amizade, entusiasmo infinito e contagiante, por ter me animado em momentos difíceis e nunca ter me deixado esmorecer e acima de tudo, por ter acreditado neste projeto. Aprendi muitíssimo convivendo com você.

À amiga Ivonete Ávila pelo excelente convívio, amizade e aprendizado.

Às amigas Andresa Garcia, Fernanda Uslar, Mari Watanabe, Tatiana Lobeto e ao amigo André Grion, que apesar da distância sempre fizeram e irão fazer parte da minha vida, obrigada por mais esta conquista. Agradeço pelas orações que me dão sustento e suporte emocional.

Às amigas Selma Maria Rezende e Juliana de Oliveira, pela maravilhosa amizade que criamos ao longo deste mestrado e desejo que esta amizade perdure para sempre.

Aos meus avós Olga Ruiz e Juan Morales, amores da minha vida, que apesar da distância de toda uma vida sempre se fizeram presentes.

Às minhas queridas e estimadas professoras do colégio Espaço Livre, pelo profissionalismo, ética, companheirismo e, dedicação. Nunca pouparam esforços em

transmitir seus conhecimentos e nos embriagaram pelo saber. Que mesmo uma década depois, se preocupam com seus alunos como se fossem filhos. Espero um dia ser como vocês.

Aos técnicos do laboratório Hélio J. D. Trebbi, José F. Torres, Pedro Donisete Luchesi, Roberto A. Lourenço e Theodomiro Luchesi, Jorge Nicolau dos Santos e Roberto C. Pratavieira, pela prontidão ao ajudar.

Aos amigos do laboratório: André Morais, Antônio Venezuela, Bruno Vieira dos Santos, Carlos Regattieri, Deuzuita Oliveira, Ernesto Becker, Érica Filletti Nascimento, Ézio Mantegazza, Fabiana Klein, Felipe Soto Pau, Francisco Alves, Gisleine Campos, Graziela Tiago, Grazieli Carosio, Gustavo Souza, Israel Almeida, José Antônio, Julio Lindo Samaniego, Kelen Crivelaro, Keyll Martins, Luben Cabezas Gómez, Lúcio Zanite, Manoel Costa, Marcus Vinicius, Paulo Roberto Barbosa, Renata Haneda, Renato Silva, Rodrigo Estella, Teodora Figueroa e Vanessa Rolnik.

À equipe de bibliotecárias da Biblioteca Central da EESC, em especial a Elenise Araújo, pela cordialidade e excelente profissionalismo.

À Petrobrás – CENPES pelo envio das amostras utilizadas neste trabalho

Ao PRONEX (466.107/2001-3) pela aquisição dos equipamentos.

À CAPES pela bolsa concedida.

Quem é o homem que teve o poder de andar sobre o mar?
Quem é Ele que pode fazer o mar se calar?
No momento em que a tempestade vier te afogar,
Ele vem com toda autoridade e manda acalmar.
Quem é o homem que teve o poder de fazer Israel
Caminhar por entre as águas do Mar Vermelho.
Fez caminho no meio do mar
Para o povo de Israel passar.
Do outro lado com os pés enxutos
Puderam cantar: O hino da vitória
Quando estiver frente ao mar
E não puder atravessar
Chame este homem com fé
Só Ele abre o mar,
Não tenha medo irmão
Se atrás vem faraó
Deus vai te atravessar
E você vai entoar o hino da vitória
Toda vez que o Mar Vermelho tiver que passar,
Chame logo este homem para te ajudar
É nas horas mais difíceis que Ele mais te vê,
Pode chamar este homem que Ele tem poder.
Se passares pelo fogo não vai te queimar.
Se nas águas tu passares não vão te afogar.
Faça como Israel que o mar atravessou.

Roseane Ribeiro

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS ..... **I**

LISTA DE TABELAS ..... **IV**

LISTA DE ANEXOS ..... **VI**

LISTA DE APÊNDICES ..... **VII**

LISTA DE SÍMBOLOS ..... **VIII**

GLOSSÁRIO ..... **X**

RESUMO ..... **XII**

ABSTRACT ..... **XIII**

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS **1**

1.1. INTRODUÇÃO **1**

1.2. OBJETIVOS **3**

2. REVISÃO DA LITERATURA **5**

2.1. EMPREGO DE TÉCNICAS DE ANÁLISE TÉRMICA EM DERIVADOS DE PETRÓLEO **6**

2.1.1. Óleo cru e Óleo pesado 8

2.2. COMBUSTÃO IN-SITU **13**

2.3. MÉTODOS CINÉTICOS **17**

2.3.1. Método de Coats e Redfern 20

2.3.2. Método de Ozawa 21

2.3.3. Método de Flynn e Wall 23

2.3.4. Model Free Kinetics 25

3. MATERIAIS E MÉTODOS **28**

3.1. EQUIPAMENTOS **28**

3.2. MATERIAIS **30**

3.2.1. Gases 30

3.2.2. Matérias-Primas (Amostras) 30

3.2.3. Suporte de Amostra 30

3.3. MÉTODOS 31

3.3.1. Procedimento operacional para os estudos em análise térmica. 31

3.3.2. Determinação da Massa de Amostra: 32

3.3.3. Escolha da Atmosfera e da vazão do gás de arraste 32

3.3.4. Condições experimentais ultilizadas nos ensaios TG 33

3.3.5. Condições experimentais ultilizadas nos ensaios DTA 33

3.4. ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DE ÓLEO PESADO 34

3.4.1. Cálculo de Conversão 35

3.4.2. Metodologia Experimental – ASTM E 1641 36

3.4.2.1. Obtenção da Energia de Ativação 36

3.4.3. Metodologia Experimental – *Model Free Kinetics* 38

3.4.3.1. Obtenção da Energia de Ativação 38

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 39

4.1. DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS 39

4.1.1. Determinação da Massa da Amostra 39

4.1.2. Determinação da vazão do gás de arraste 40

4.2. ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DOS ÓLEOS 40

4.2.1. Curvas TG e DTG 40

4.3. CURVAS DTA 45

4.3.1. Determinação da Exotermicidade das amostras 49

4.4. CÁLCULOS PARA O ESTUDO CINÉTICO 52

4.4.1. Conversão (α) 52

4.4.2. Determinação da Energia de Ativação 55

4.4.2.1. Método ASTM E 1641 – Flynn e Wall 55

4.4.2.2. Método Model Free Kinetics 64

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES 68

5.1. CONCLUSÕES 68

5.2. SUGESTÕES 69

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA 70

ANEXO 74

APÊNDICE 80

Figura 1: Curvas TG/DTG e DSC para a combustão de óleo cru procedente do campo petrolífero de Iola, Kansas-USA (densidade 900 kg/m^3 e viscosidade 0,5 Pa.s a 25 ^{o}C, poder calorífico superior 5400 kJ/kg) (DRICI e VASSOUGHI, 1985) ... 9

Figura 2: Curva TG de óleo cru da Turquia, procedente do campo petrolífero de Bati Raman (12,9°API e viscosidade dinâmica 51935 a 20 ^{o}C) (KÖK, 1993). 10

Figura 3: Curvas TG/DTG e DTA para a combustão de óleo cru Arab Heavy procedente da Arábia Saudita (densidade 1270 kg/m^3 a 25°C, teor de enxofre 2,67% em peso) (ALI, 1998). 12

Figura 4: Curva de Arrhenius 27

Figura 5: Balança Termogravimétrica – Shimadzu51H 28

Figura 6: Analisador Térmico Diferencial– Shimadzu DTA 50 29

Figura 7: Calorímetro IKA C2000 29

Figura 8: Suporte de amostra de alumínio. 31

Figura 9: Experimento TG, amostra A com massa de 20 mg, razão de aquecimento de 10°C min-1, atmosfera de ar sintético com vazão 100 mL min-1. 32

Figura 10: Curva TG/DTG da amostra A, razão de aquecimento 15°C min^{-1} e vazão de 100 mL min^{-1}, atmosfera de ar sintético. 35

Figura 11: Exemplo de curvas de perdas de massa para diferentes razões de aquecimento (ASTM E 1641). 37

Figura 12: Exemplo de aproximação de reta (ASTM E 1641) 38

Figura 13: Curvas TG/DTG da amostra A, massa de 3, 10 e 20mg. Razão de aquecimento de 10°C min-1 e vazão de 50 mL min-1 39

Figura 14: (a) Curvas TG da amostra A. (b) respectivas curvas DTG. Condições: massa de 20 mg, razão de aquecimento de 10°C min^{-1} e vazão de 50 e 100 mL min^{-1} 40

Figura 15: Curvas duplicatas TG/DTG da amostra A, β=20°C min^{-1}. 41

Figura 16: Curvas duplicatas TG/DTG da amostra B, β=20°C min^{-1} 41

Figura 17: Curvas duplicatas TG/DTG da amostra C, β=20°C min^{-1} 42

Figura 18: Curvas termogravimétricas da amostra A com cinco razões de aquecimento. 42

Figura 19: Curvas DTG da amostra A com cinco razões de aquecimento. 43

Figura 20: Curvas termogravimétricas da amostra B com cinco razões de aquecimento. 44

Figura 21: Curvas DTG da amostra B com cinco razões de aquecimento..... 44

Figura 22: Curvas termogravimétricas da amostra C com cinco razões de aquecimento. 45

Figura 23: Curvas DTG da amostra C com cinco razões de aquecimento..... 45

Figura 24: Curvas DTA da amostra A, β=5°C min^{-1}, 100 mL min^{-1}. 46

Figura 25: Curvas DTA da amostra B, β=5°C min^{-1}, 100 mL min^{-1}. 46

Figura 26: Curvas DTA da amostra C, β=5°C min^{-1}, 100 mL min^{-1}. 47

Figura 27: Curvas TG e DTA da amostra A, β=5°C min^{-1}, 100 mL min^{-1}. 48

Figura 28: Curvas TG e DTA da amostra B, β=5°C min^{-1}, 100 mL min^{-1}. 48

Figura 29: Curvas TG e DTA da amostra C, β=5°C min^{-1}, 100 mL min^{-1}. 49

Figura 30: Cálculo da área da curva DTA da amostra A, β=5°C min^{-1}, 100 mL min^{-1}. . 50

Figura 31: Cálculo da área da curva DTA da amostra B, β=5°C min^{-1}, 100 mL min^{-1}. . 50

Figura 32: Cálculo da área da curva DTA da amostra C, β=5°C min^{-1}, 100 mL min^{-1}. . 51

Figura 33: Conversão (α) em função da temperatura (°C) (Amostra A). 53

Figura 34: Conversão (α) em função da temperatura (°C) (Amostra B). 53

Figura 35: Conversão (α) em função da temperatura (°C) (Amostra C). 54

Figura 36: Conversão (α) em função da temperatura (°C) com indicação das conversões selecionadas (Amostra A). 56

Figura 37: Logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) (Amostra A). 57

Figura 38: Conversão (α) em função da temperatura (°C) com indicação das conversões selecionadas (Amostra B). 58

Figura 39: Logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) (Amostra B). 59

Figura 40: Conversão (α) em função da temperatura (°C) com indicação das conversões selecionadas (Amostra C). 60

Figura 41: Logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) (Amostra C). 61

Figura 42: Energia de Ativação (E_a) em função da conversão (α) (Amostra A). 62

Figura 43: Energia de Ativação (E_a) em função da conversão (α) (Amostra B). 63

Figura 44: Energia de Ativação (E_a) em função da conversão (Amostra C). 63

Figura 45: Comparação das curvas de energia de ativação (E_a) em função da conversão obtidas pelos métodos ASTM E 1641 e *Model Free Kinetics* (Amostra A).. 64

Figura 46: Comparação das curvas de energia de ativação (E_a) em função da conversão obtidas pelos métodos ASTM E 1641 e *Model Free Kinetics* (Amostra B).. 65

Figura 47: Comparação das curvas de energia de ativação (E_a) em função da conversão obtidas pelos métodos ASTM E 1641 e *Model Free Kinetics* (Amostra C).. 65

Tabela 1: Propriedades das Amostras A, B e C. 30

Tabela 2: Valores de PCS das amostra A, B e C. 30

Tabela 3: Temperatura de pico da curva DTG para as amostras A, B e C para cada razão de aquecimento. 52

Tabela 4: Temperaturas (°C) correspondentes a cada conversão (α) para as cinco razões de aquecimento (Amostra A). 56

Tabela 5: Temperaturas (K) correspondentes a cada conversão (α) para as cinco razões de aquecimento (Amostra A). 56

Tabela 6: Inverso da temperatura (K) correspondente a cada conversão (α) e log da razão de aquecimento (β) (Amostra A). 57

Tabela 7: Energia de Ativação aproximada para as conversões de 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0 e 80,0% (Amostra A). 57

Tabela 8: Temperaturas (°C) correspondentes a cada conversão (α) para as cinco razões de aquecimento (Amostra B). 58

Tabela 9: Temperaturas (K) correspondentes a cada conversão (α) para as cinco razões de aquecimento (Amostra B). 58

Tabela 10: Inverso da temperatura (K) correspondente a cada conversão (α) e log da razão de aquecimento (β) (Amostra B). 59

Tabela 11: Energia de Ativação aproximada para as conversões de 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0 e 80,0% (Amostra B). 59

Tabela 12: Temperaturas (°C) correspondentes a cada conversão (α) para as cinco razões de aquecimento (Amostra C). 60

Tabela 13: Temperaturas (K) correspondentes a cada conversão (α) para as cinco razões de aquecimento (Amostra C). 60

Tabela 14: Inverso da temperatura (K) correspondente a cada conversão (α) e log da razão de aquecimento (β) (Amostra C). 61

Tabela 15: Energia de Ativação aproximada para as conversões de 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0 e 80,0% (Amostra C). 61

Tabela 16: Energia de Ativação aproximada para as conversões de 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0 e 80,0% para as amostra A, B e C pelo método ASTM E 1641. 62

Tabela 17: Energia de ativação aproximada em faixas de conversões (α) para os

métodos ASTM E 1641 e *Model Free Kinetics* para as amostras A, B e C com os receptivos desvios padrões. 66

Tabela 18: Comparação entre a energia de ativação para os métodos ASTM E 1641 e *Model Free Kinetics* com o grau de exotermicidade para as amostras A, B e C. 67

Anexo I: Valores tabelados por Doyle (1961) 74

Anexo II: Análise Térmica (TG/DTG, DTA e DSC)..... 76

Anexo III: Método dos Mínimos Quadrados (Regressão Linear)..... 79

Apêndice I: Matriz de Cálculo desenvolvida no Excel para o método *Model Free Kinetics* 80

Apêndice II: Matriz de Cálculo desenvolvida no Excel para o método ASTM E 1641 81

Apêndice III: CD anexado a Dissertação 82

LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLOS GERAIS:

A	fator pré-exponecial de Arrhenius	[s^{-1}]
E	energia de ativação	[$J.mol^{-1}$]
E_{ae}	energia de ativação estimada	[$J.mol^{-1}$]
k	coeficiente taxa de reação ou constante de velocidade	[s^{-1}]
m	massa da amostra	[kg]
m_0	massa inicial da amostra	[kg]
m_∞	massa da amostra remanescente	[kg]
T	temperatura	[°C] ou [K]
T_c	temperatura da constante de conversão mais aproxima do ponto médio de β	[°C]
T_α	temperatura correspondente a conversão	[°C]
R	constante universal dos gases	[$kJ.mol^{-1}.K$]
W	peso ponderal do material reagente	[kg]
$f(\alpha)$	modelo de reação	
$g(\alpha)$	forma integral do modelo de reação	
n	ordem de reação	

LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLOS GREGOS

α	conversão	[adm]
β	razão de aquecimento	[°C.min^{-1}]

°API (AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE): é uma forma de expressar à densidade relativa de um óleo ou derivado. A escala °API varia inversamente com a densidade relativa.

Asfaltenos: são substâncias neutras e insolúveis nas frações leves de petróleo, tais como gasolina e pentano e se precipitam na presença de excesso de hidrocarbonetos parafínicos leves.

Coking: é empregado em certas refinarias para quebrar os resíduos finais do coque. Significa coqueificar ou coqueificação, que é o processo de transformar o carvão em coque (carvão relativamente puro que se obtém como resíduo na destilação do petróleo).

Coque de petróleo: caracteriza-se por sua baixa percentagem de materiais voláteis e por apresentar pequena quantidade de cinzas e, um produto sólido, negro e brilhante obtido por craqueamento dos resíduos pesados (coqueamento). Queima sem deixar cinzas.

Craqueamento térmico: é um processo usado para converter as frações mais pesadas do petróleo em produtos mais leves, ou seja, transformar hidrocarbonetos de alto peso molecular em outros de baixo peso molecular.

DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial): técnica na qual a diferença de energia fornecida a substância e ao material de referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

DTA (Análise Térmica Diferencial): técnica na qual a diferença de temperatura entre a substância e o material de referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

DTG (Termogravimetria derivada): técnica que fornece a primeira derivada da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura.

FD (*Fuel Deposition*): depósito de combustível.

HTO *(High Temperature Oxidation)*: oxidação a alta temperatura.

ICO: Motores a ignição por compressão.

LTO (*Low Temperature Oxidation*): oxidação a baixa temperatura.

NETeF: Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos da EESC - USP

TG (Temogravimetria): técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Visbreaking: é um processo usado para quebrar os resíduos pesados remanescentes no processo de refino, pois essas substâncias são muito difíceis de serem transportadas.

Xisto: o óleo de xisto é definido como sendo uma fração do material orgânico na rocha sedimentária, é insolúvel em solventes comuns de petróleo.A outra fração é chamada de betume e é solúvel em solventes orgânicos, porém representa um pequeno montante nos materiais orgânicos presentes nos óleos de xisto, este óleo é obtido por meio de destilação destrutiva.

LEIVA, C. R. M. (2005). *O emprego da Termogravimetria na determinação da energia de ativação no processo de combustão de óleos combustíveis*. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

Neste trabalho, determinou-se a energia de ativação (E_a) no processo de combustão de três óleos combustíveis cedidos pela Petrobrás–Cenpes e denominados por A, B e C. Empregou-se análise termogravimétrica (TG) utilizando um sistema Shimadzu 51H e, para todas as amostras observaram-se três regiões oxidativas distintas identificadas como, oxidação à baixa temperatura (LTO), depósito de combustível (FD) e oxidação à alta temperatura (HTO). As energias de ativação foram determinadas como uma função do grau de conversão (α) e temperatura na região LTO e utilizando-se dois métodos cinéticos, denominados ASTM E 1641 (Flynn eWall) e *Model Free Kinetics* de Vyazovkin. Empregaram-se as seguintes razões de aquecimento: 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0°C min^{-1} entre a temperatura ambiente e 600°C. As demais condições experimentais foram: massa da amostra de aproximadamente 20 mg, suporte de amostra de alumínio e gás de arraste ar sintético com vazão de 100 mL min^{-1}. Os valores de E_a encontrados foram os mesmos para ambos os métodos cinéticos: 44 ± 7% kJ mol^{-1} (α=0,1 a 0,9) para amostra A. Para a amostra B os valores de E_a foram em média de 48 ± 4% kJ mol^{-1} (α=0,1 a 0,5) e 66 ± 16% kJ mol^{-1} (α=0,5 a 0,9) e, para a amostra C os valores de E_a foram em média de 58 ± 4% kJ mol^{-1} (α=0,1 a 0,5) e 65 ± 5% kJ mol^{-1} (α=0,5 a 0,9). Conclui-se que a E_a pode ser usada como um parâmetro adequado para apontar uma tendência de comportamento e para caracterizar diferentes óleos sob processo de combustão.

Palavras-Chave: combustão, óleo combustível, energia de ativação, termogravimetria.

LEIVA, C. R. M., (2005). *Use of thermogravimetric analysis to determine the activation energy in the combustion process of fuels oils.* Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

In this work activation energies (E_a) in the combustion of three fuels oils were determined through thermogravimetry. The oil samples, here named A, B and C were supplied by Petrobras-Cenpes. The thermogravimetric experiments were performed in a Shimadzu TGA-51H analyzer. In all the combustion experiments three distinct oxidation regions were observed, identified as low temperature oxidation (LTO), fuel deposition (FD) and high temperature oxidation (HTO). Activation energies were determined as a function of conversion degree (α) and temperature for LTO region, following two different procedures, namely Model Free Kinetics and ASTM E 1641. Transient experiments were performed from room temperature up to 600°C, at heating rates of 2.5, 5.0, 10.0, 15.0 and 20.0°C min^{-1}. Samples of 20.0±0.5 mg and aluminum crucibles were used. The reacting atmosphere was synthetic air, which was continuously blown over the samples, throughout the analyzer furnace, at a volumetric rate of 100 mL min^{-1}. The activation energies resulted equal for both considered methods. For oil A, the activation energy resulted 44 ± 7% kJ mol^{-1} (α=0.1 to 0.9). For oil B it resulted in average 48 ± 4% kJ mol^{-1} (α=0.1 to 0.5) and 66 ± 16% kJ mol^{-1} (α=0.5 to 0.9). For oil C the activation energy resulted 58 ± 3% kJ mol^{-1} (α=0.1 to 0.5) e 65 ± 5% kJ mol^{-1} (α=0.5 to 0.9). It is concluded that the oxidation activation energy is a suitable parameter concerning to point out a tendency of behavior and characterizing different oils under combustion process.

Keywords: combustion, fuel oil, activation energy, thermogravimetry

Capítulo 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO

Petróleo, do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo). O petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro. O petróleo é constituído basicamente por uma mistura de compostos químicos orgânicos formados por átomos de hidrogênio e carbono denominados hidrocarbonetos. O petróleo bruto possui em sua composição uma cadeia de hidrocarbonetos, cujas frações leves formam os gases e, as frações pesadas dão origem ao óleo cru (óleo líquido). A distribuição destes percentuais de hidrocarbonetos caracteriza os diversos tipos de petróleo existentes no mundo. O petróleo contém centenas de compostos químicos e, separá-los em componentes puros ou misturas de composição conhecida, é praticamente impossível (TRIGGIA *et al*., 2001).

Óleo pesado é um tipo de óleo cru muito viscoso, não escoa com facilidade e suas propriedades características mais comuns são: alta densidade especifica, baixa razão hidrogênio/carbono, alto resíduo de carbono, alto conteúdo de asfaltenos, metais pesados, enxofre e nitrogênio e podem ser utilizados como combustíveis em motores a ignição por compressão (ICO).

No anseio de se estudar o processo de combustão tanto de óleos crus quanto de óleos pesados, técnicas de análise térmica tem sido utilizadas como ferramentas na busca da compreensão desses processos. De acordo com a literatura, as técnicas mais empregadas são termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e, calorimétrica exploratória diferencial (DSC) e calorimétrica exploratória diferencial pressurizada (PDSC).

Há inúmeros trabalhos na literatura que empregam estas técnicas para a compreensão do processo de combustão, pirólise, simular combustão *in-situ*, estudar efeitos catalíticos em argilas, estudar as características cinéticas (energia de ativação), entre outros. No entanto, são escassos os trabalhos voltados para um estudo aprofundado de óleos brasileiros.

Entre os precursores dos trabalhos empregando Análise Térmica, Tadema (1959)[1] se destaca como sendo o primeiro pesquisador que aplicou estas técnicas no estudo dos efeitos térmicos resultantes da combustão de mistura de vários óleos crus e argilas. Com isso, mostrou a viabilidade da utilização de ferramentas como DTA no estudo de combustão de óleo cru. A partir das curvas DTA, observou duas regiões distintas de reação, denominadas oxidação à baixa (220°C) e alta temperatura (350°C).

Apesar dessa iniciativa proposta por Tadema, Kök *et al.* (1996) relatam que as técnicas de análise térmica (DSC, TG e DTA) foram largamente utilizadas principalmente a partir de 1980 na caracterização de minerais, argilas, polímeros, alimentos e carvão, porém suas aplicações na pesquisa relacionada com a indústria do petróleo foi limitada. Mais adiante, Kök e Karacan (1998) observam que, a aplicação de técnicas de análise térmica (TG e DSC) no estudo do comportamento da pirólise em combustíveis fósseis tem ganhado uma ampla aceitação entre os trabalhos de pesquisa.

Como todos os óleos crus sofrem perda de massa por aquecimento, é possível então estabelecer uma diferença entre dois óleos crus com base no formato de suas curvas TG. Por este motivo a termogravimetria tem sido extensivamente utilizada para estudar as características dos óleos crus e outros produtos de petróleo (ALI *et al*., 1998).

Parte dessa tendência deve-se à rapidez, pequena escala e baixo custo que caracterizam os ensaios em análise térmica quando comparados aos experimentos em protótipos de sistemas de combustão em geral. Muitos dos trabalhos em análise térmica estão direcionados para correlacionar o comportamento térmico da amostra com a cinética de degradação (KÖK, 2002).

Métodos térmicos de análise são efetivamente utilizados também para se estudar a cinética de reações químicas. Estes estudos têm usualmente dois objetivos: fornecer o

---

[1] Tadema H. J., Proc. World Pet. Congr., 5th, Section II, Paper 22,279 apud Kök, M.V. Use of thermal equipament to evaluate crude oils, Thermochimica Acta, 214 (1993) 315-324.

mecanismo da reação e determinar os parâmetros cinéticos destas reações. Adicionalmente estes parâmetros são rotineiramente usados para se predizer a respeito da estabilidade térmica dos materiais e até mesmo caracterizá-los.

Especialmente para óleos pesados a energia de ativação é um dos parâmetros que pode avaliar a qualidade de um combustível, pois esta diretamente relacionado com o atraso de ignição (τ) de acordo com a Equação (1) (LICHTY, 1967).

$$\tau = f\left(e^{-E/RT} / p^{b}\right) \tag{1}$$

Sendo E a energia de ativação, R a constante universal dos gases, T a temperatura, p a pressão e b o coeficiente cinético.

Em motores a ignição por compressão (ICO) o início da combustão se dá por auto-ignição do combustível, o ar é aspirado para o interior do cilindro o qual é comprimido pelo êmbolo de forma a elevar a temperatura e pressão. O intervalo entre o início da injeção e o início da combustão é definido como atraso de ignição. Um atraso longo provoca um acúmulo de combustível sem queimar na câmara, e este quando entra em auto-ignição, já fora do ponto ideal, provoca um fenômeno indesejável denominado "batida de pino" (HEYWOOD, 1988; OBERT, 1971).

Partindo deste princípio, melhor será a ignição, quanto menor for o atraso de ignição e, conseqüentemente, menor a energia de ativação da combustão do óleo combustível.

Este trabalho é parte de uma ampla linha de pesquisa em desenvolvimento no laboratório de motores do NETeF (Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos) da Escola de Engenharia de São Carlos relacionada ao estudo de tecnologia em motores e combustíveis.

1.2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é determinar a energia de ativação de uma das etapas de combustão de óleos combustíveis e estabelecer esta energia de ativação como um parâmetro que caracteriza os diferentes óleos.

Dentre os objetivos específicos estão:

- Utilizar dados das curvas termogravimétricas empregando os modelos cinéticos isoconversionais e não-isotérmicos de Flynn e Wall e *Model Free Kinetics* para se determinar a energia de ativação;
- Estabelecer a energia de ativação como uma proposta de parâmetro para caracterizar a qualidade de óleos combustíveis;
- Relacionar a energia de ativação com o grau de exotermicidade do evento oxidativo denominado LTO (oxidação à baixa temperatura).

Capítulo 2

REVISÃO DA LITERATURA

Em anos mais recentes, a aplicação de técnicas de análise térmica para estudar a cinética da pirólise e da combustão de combustíveis fósseis tem alcançado ampla aceitação entre pesquisadores (KÖK, 2002).

Dentre as técnicas de análise térmica, a termogravimetria (TG), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) são largamente utilizadas em todos os campos da Química e áreas afins. A termogravimetria é aplicada universalmente em problemas analíticos inclusive no estudo da combustão de óleo cru (petróleo bruto) ou de derivados de petróleo. Podemos destacar os trabalhos de Drici e Vossoughi (1985), Verkoczy e Jha (1986), Kök (1993), Kök *et al.* (1996), Kök e Okandan (1997), Kök e Karacan (1998), Ali *et al.* (1998), Kök (2001), Kök e Keskin (2001), Gonçalves *et al.* (2001) e, Kök (2003).

Milhares são os produtos obtidos do petróleo, tais como, combustíveis, naftas-solventes, óleos lubrificantes, asfaltos, ceras de parafina, coque e, entre outros. Os combustíveis derivados do petróleo são: gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, querosene, óleo diesel, óleo combustível destilado e óleo combustível residual. Cada tipo de produto é fabricado conforme determinadas especificações, que resultam da conciliação entre as características que o mesmo deve possuir para atender as exigências de suas aplicação e, a capacidade dos métodos de refinação para satisfazê-las (PERRONE, 1965).

Os óleos combustíveis são largamente utilizados na indústria moderna para aquecimento de fornos e caldeiras, ou em motores de combustão interna para geração de calor. São produzidos de duas maneiras: o destilado e o residual. O tipo destilado é utilizado em sistemas centrais de aquecimento doméstico ou equipamentos similares e, o residual (*bunker fuel oil*), que representa o resíduo da refinação do petróleo, é usado

para a produção de vapor em caldeiras industriais, em navios e em locomotivas, na fundição e tratamento de metais, fornos para cimentos, tijolos entre outros (PERRONE, 1965).

O óleo combustível residual é considerado um produto de menor valor, proveniente da refinação do petróleo, representa o principal combustível empregado pela indústria e pela navegação marítima. É constituído pelo resíduo deixado pela destilação direta do petróleo ou pelo material residual resultante das operações de craqueamento do petróleo para obtenção de gasolina. Até certos petróleos de baixa qualidade são vendidos como óleo combustível, isoladamente, ou em misturas com resíduos. Os óleos residuais resultantes da destilação direta do petróleo contêm compostos de enxofre, cera de parafina e materiais asfálticos existentes no petróleo, são muitos viscosos, possuem alto ponto de fluidez e geralmente são difíceis de ser manuseados. Os que provem das operações de craqueamento térmico possuem elevada percentagem de parafina e produzem óleos combustíveis de elevado ponto de fluidez e alta viscosidade (PERRONE, 1965).

Há uma vasta literatura que se dedica ao emprego de técnicas de análise térmica para uma maior compreensão do comportamento de degradação desses derivados de petróleo.

2.1. EMPREGO DE TÉCNICAS DE ANÁLISE TÉRMICA EM DERIVADOS DE PETRÓLEO

Yoshiki e Phillips (1985) utilizaram DTA para investigar características cinéticas, termo-oxidativas e de craqueamento térmico do betume de Athabasca. Reações cinéticas de oxidação à baixa temperatura (LTO) e oxidação à alta temperatura (HTO) foram determinadas. Estudou-se o efeito da atmosfera, da pressão, da razão de aquecimento e do suporte da amostra. Verificaram que, baixas razões de aquecimento favorecem a oxidação do betume na região de baixa temperatura.

Wendlant (1986) cita em seu trabalho, que a análise termogravimétrica é uma das possíveis técnicas que pode ser usada para estudar os processos oxidativos e de degradação envolvendo o óleo de xisto (vide glossário).

Técnicas de análise térmica também têm sido usadas para melhor compreender a base constituinte de um óleo lubrificante e de seus aditivos. Perez (2000) aborda que o

desenvolvimento de um lubrificante automotivo, ou de algum outro lubrificante para qualquer sistema mecânico é um processo complexo. Dependendo da aplicação, o custo final de um lubrificante é de 80% da base fluida (originários do petróleo) e apenas 20% são de aditivos usados para aumentar a performance da base fluida. Este mesmo autor afirma que, o aperfeiçoamento das técnicas de análise térmica e o emprego desta tecnologia é um bom exemplo na mudança ocorrida na indústria que permite uma rápida avaliação da principal base constituinte de um óleo lubrificante e dos aditivos, enquanto há uma redução do número de testes de grande escala.

Gonçalves *et al.* (2001) investigaram o comportamento térmico dos asfaltenos do óleo cru usando um sistema simultâneo TG-DTA e acoplado com cromatografia gasosa (GC) e espectrometria de massa (MS). O trabalho envolveu estudo cinético (método Flynn e Wall) da decomposição térmica do asfalteno e, caracterização de suas frações voláteis. Os valores de energia de ativação obtidos foram em média de 215 kJ mol^{-1} para as conversões (α) de 0,1 a 0,9.

Kök (2001) empregou as técnicas de termogravimetria (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) para investigar o comportamento do óleo de xisto proveniente de Seyitomer (Turquia). No processo de degradação, o autor salientou que o evento de oxidação é demonstrado por meio de picos nas curvas DSC por volta de 310°C e a região de reação depende da razão de aquecimento. Altas razões de aquecimento resultaram em altas temperaturas de reações em ambos os experimentos, DSC e TG/DTG. Na análise cinética realizada para os resultados provenientes da termogravimetria (método de Coats e Redfern) observou-se que, óleo de xisto estudado possui mais de uma região de degradação sendo que a energia de ativação da primeira região (77,6 a 71,8 kJ mol^{-1}) é maior do que na segunda região (5,9 a 8,1 kJ mol^{-1}). Segundo autor, isto ocorre por que os componentes orgânicos normalmente se decompõem em temperaturas menores.

Barkia *et al.* (2003) aplicaram TG e DTA para estudar óleos de xisto. Um consenso foi obtido entre ambas as técnicas, verificando-se que a combustão de materiais orgânicos ocorrem em duas etapas. Aplicou-se o método de Kissinger para obter os parâmetros cinéticos. Compararam o método de Kissinger com o de Coats-Redfern, observaram que o primeiro apresentou boa linearidade, no entanto, concluíram que o método Coats-Redfern deve ser modificado para melhor ajustar a reação de

oxidação do óleo de xisto. Cada estágio de reação deve ser considerado para modificar a equação de Coats-Redfern e todos os parâmetros, incluindo os estruturais, devem ser tomados em conta para o desenvolvimento de um novo modelo para a evolução da cinética do óleo de xisto.

A partir da descrição feita até o momento, nota-se que a análise térmica tem sido empregada como uma ferramenta útil na caracterização e no estudo de diversos derivados de petróleo. Contudo, para o propósito deste trabalho, será dada maior ênfase ao óleo cru (petróleo bruto) e a uma classe específica de seus derivados, denominados por óleos pesados.

2.1.1. ÓLEO CRU E ÓLEO PESADO

Bae (1977)[2] investigou o comportamento termo-oxidativo de vários óleos crus e o processo de formação do combustível usando termogravimetria. Os resultados indicaram que os óleos crus podem ser classificados de acordo com suas características oxidativas.

A partir desse conceito de classificação de região oxidativas, inúmeros trabalhos na literatura descrevem as regiões características de decomposição de óleo cru, tais como, Drici e Vossoughi (1985), Verkoczy e Jha (1986), Kök (1993), Millington *et al.* (1993), Kök *et al*. (1996), Ali *et al.* (1998) e Kök e Keskin (2001).

Teoricamente a combustão do combustível inicia-se quando o oxigênio entra em contato com o combustível. No entanto, a temperatura, a composição do combustível e o suprimento de oxigênio impõem à natureza da reação (KÖK e KESKIN, 2001).

Drici e Vossoughi (1985) reportam que por meio das curvas TG e DSC (Figura 1) é possível definir as diferentes regiões reativas, e estas são denominadas de destilação, oxidação à baixa temperatura, primeira região de combustão e craqueamento e segunda região de combustão e craqueamento. Observa-se na curva DSC elevados picos exotérmicos característicos das regiões de oxidação em comparação com a inexpressiva variação energética observada na região de destilação. Nota-se, em cada região reativa, os pronunciados picos DTG, e estes indicam as máximas taxas de reação.

[2] Bae, J. H., Soc. Pet. Eng. AIME, (1977), 211 apud Kök, M.V. (1993) Use of thermal equipment to evaluate crude oils, Themochimica Acta v. 241, p. 315-324.

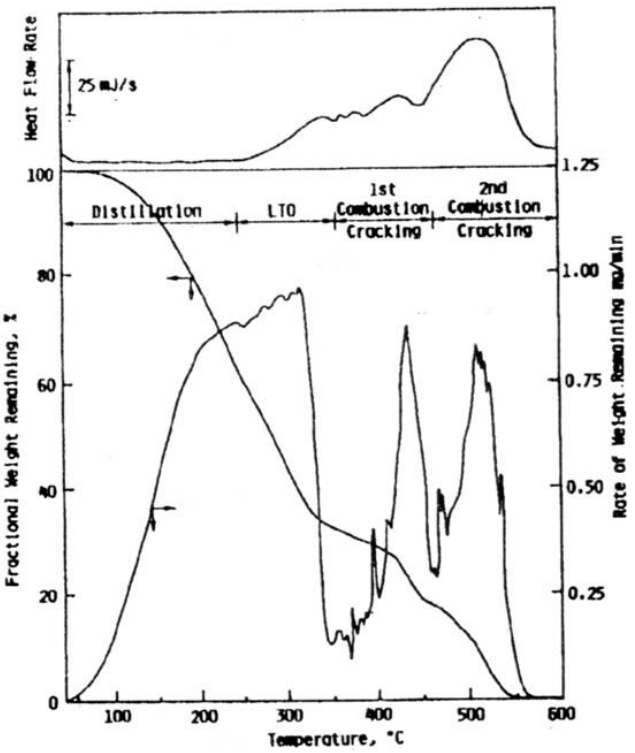

Figura 1: Curvas TG/DTG e DSC para a combustão de óleo cru procedente do campo petrolífero de Iola, Kansas-USA (densidade 900 kg/m^3 e viscosidade 0,5 Pa.s a 25 ^{o}C, poder calorífico superior 5400 kJ/kg) (DRICI e VASSOUGHI, 1985)

Verkoczy e Jha (1986) realizaram experimentos em analisador termogravimétrico (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC) para determinar parâmetros cinéticos de quatro óleos pesados. Dados cinéticos e termoquímicos foram estimados nas regiões de oxidação à baixa temperatura, oxidação à alta temperatura, craqueamento térmico e *coking*. Os resultados mostraram que a oxidação e a taxa de reação de combustão são não-lineares e dependem da razão de aquecimento.

Millington *et al.* (1993) aplicaram calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC) para avaliar o efeito da pressão na combustão de óleos pesados e leves. Os autores descrevem quatro regiões características. A região entre 200 e 300°C é considerada por envolver combustão de hidrocarbonetos líquidos e é responsável por apresentar uma curva de perda de massa mais suave. A região entre 300 e 400°C, denominada de oxidação à baixa temperatura (LTO) ocorre na presença de ar. Neste processo o óleo é oxidado e produz cetonas, aldeídos, álcoois e outras espécies oxigenadas. Nas regiões entre 400 a 450°C e 450 a 500°C, a primeira e segunda região de combustão ocorrem. Essas regiões se referem à oxidação a alta temperatura (HTO) e envolvem a combustão de coque que foi formado durante o processo LTO. Observaram

que com o aumento na pressão total resulta num aumento da geração de calor da oxidação à baixa temperatura (LTO), conseqüência da maior disponibilidade de frações de óleo mais leves que deixam de evaporar em estágios anteriores a esta etapa de oxidação. Relacionaram também a dependência da entalpia com a densidade do óleo.

Kök (1993) caracterizou pirólise e o comportamento termo-oxidativo de dois óleos crus utilizando TGA e DSC, em atmosferas de nitrogênio e ar. Parâmetros cinéticos dos óleos foram calculados a partir desses experimentos. Quando o óleo foi aquecido em atmosfera de nitrogênio, observaram-se duas regiões de perda de massa, a primeira referente à destilação e a segunda região envolvendo *visbreaking* e craqueamento térmico. Nos ensaios envolvendo atmosfera oxidante (ar), três regiões distintas (Figura 2**)** foram identificadas para ambos os óleos, LTO, FD e HTO. A primeira região (LTO) ocorre até 390°C. A segunda transição (FD) ocorre entre 390 e 490°C e a última região (HTO) se encontra entre 490 e 600°C. Altos valores de energia de ativação foram obtidos na região de oxidação à alta temperatura (HTO), pois estudos cinéticos indicaram valores de energia de ativação de 128,3 e 142,3 kJ mol^{-1} para os dois óleos avaliados. Observaram também que à medida que a energia de ativação aumenta o ºAPI do óleo diminui.

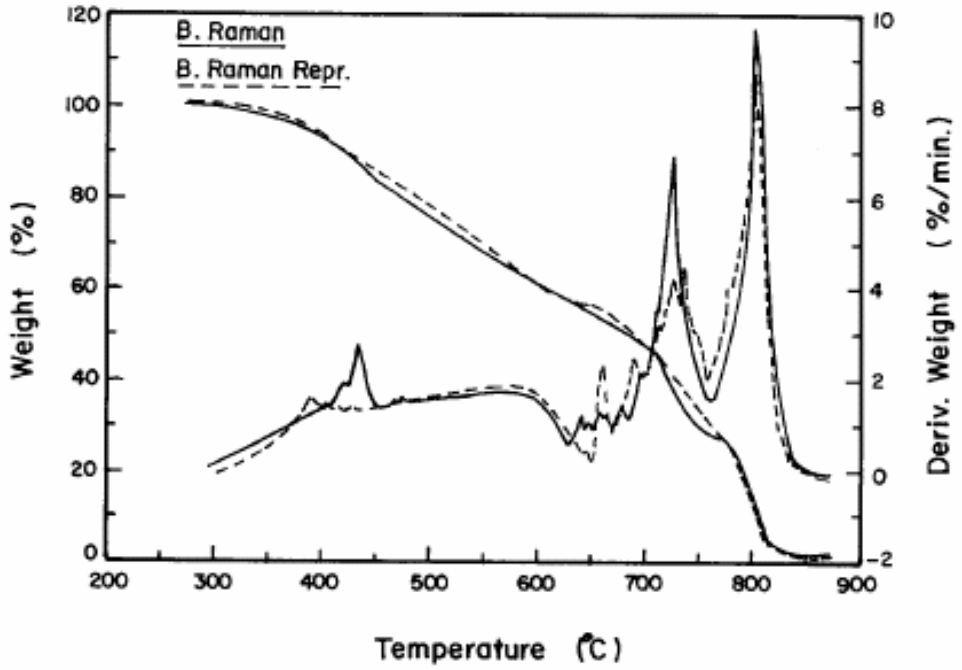

Figura 2: Curva TG de óleo cru da Turquia, procedente do campo petrolífero de Bati Raman (12,9°API e viscosidade dinâmica 51935 a 20 °C) (KÖK, 1993).

Kök *et al.* (1996) utilizaram um analisador termogravimétrico de alta pressão

(HPTGA) para estudar a oxidação de três óleos crus sob condições pressurizadas (100, 200 e 300 psig). Os autores empregaram um meio oxidante, razão de aquecimento constante (10°C min^{-1}) e observaram três diferentes regiões nas curvas TG. Utilizaram o método de Coats e Redfern para a obtenção dos parâmetros cinéticos na região LTO e HTO. Os valores obtidos de energia de ativação para as três amostras na pressão de 100 psig foram de 22,6; 23,9 e 41,1 kJ mol^{-1} para a região LTO e 99,6; 77,9 e 97,1 kJ mol^{-1} para a região HTO. Para as demais pressões avaliadas (200 e 300 psig), os autores verificaram que os parâmetros cinéticos não são influenciados pelo efeito da pressão.

Kök e Okandan (1997) aplicaram o método não-isotérmico com o uso de TG/DTG e excesso de ar para determinar a reatividade de óleos crus. Os autores correlacionaram os valores de energia de ativação com o °API e, concluíram que estes parâmetros são inversamente proporcionais, isto é, enquanto a energia de ativação variou de 67,4 a 131,9 kJ mol^{-1} o °API variou de 26,1 a 11,3 respectivamente.

Kök *et al.* (1997) utilizaram a técnica calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC) para obter informações das características de combustão de óleos crus e suas misturas com dois materiais, areia e calcário. Realizaram-se comparações a partir das curvas do óleo cru e óleo cru com adição de areia e calcário. As curvas PDSC demonstraram claramente dois estágios distintos de transição, denominados combustão de hidrocarbonetos líquidos e combustão de coque. Observaram que o aumento da pressão total leva a um acréscimo no calor envolvido. Para as amostras de óleo cru puras o maior fluxo de calor foi uma indicação da maior disponibilidade de coque. Para uma das amostras (óleo cru leve), a adição de areia e calcário levou a uma maior intensidade do pico referente à combustão dos hidrocarbonetos líquidos, razão pela qual ser mais suscetível à combustão de líquidos. Para todas as amostras estudadas verificou-se um decréscimo no valor da energia de ativação com o aumento da pressão.

Kök e Karacan (1998) analisaram a pirólise e o comportamento cinético de seis óleos crus, utilizando DSC e TG por meio do modelo típico de Arrhenius. Observaram nas curvas TG/DTG basicamente duas regiões de perda de massa. A primeira, denominada região de destilação, ocorre entre a temperatura ambiente até 400°C, e nesta etapa se desenvolve a destilação dos hidrocarbonetos de baixo e médio peso molecular e estes são vaporizados devido ao efeito do aquecimento. Nas reações de pirólise quando a temperatura é levada a valores mais altos (400 a 600°C) algumas reações químicas tornam-se completas,

como *visbreaking* e craqueamento Nestas regiões, nota-se um salto nas curvas TG/DTG. Nas curvas DSC as reações de destilação e craqueamento demonstraram fenômenos endotérmicos. Os valores de energia de ativação obtida das análises das curvas TG utilizando o modelo cinético de Arrhenius são: 58,9; 54,2; 67,4; 46,2; 48,1 e 51,2 kJ mol^{-1} respectivamente para as seis amostras estudadas.

Ali *et al.* (1998) utilizaram TG e DTA (Figura 3) para caracterizar quatro óleos crus, a fim de promover a investigação das propriedades dos componentes voláteis desses óleos e correlacionar as características termo-oxidativas no comportamento de tais óleos. Para todas as amostras foram observadas quatro regiões características, a primeira região se encontra entre 25 e 280°C, há uma perda de massa em decorrência da liberação dos hidrocarbonetos voláteis por meio de reações endotérmicas e de evaporação. A segunda região está entre 280 e 400°C e corresponde a oxidação de hidrocarbonetos de baixo peso molecular através de reações exotérmicas. A terceira região compreende entre 400 e 510°C, os hidrocarbonetos de médio peso molecular sofrem degradação oxidativa e a porcentagem de massa diminuiu. A quarta região se localiza entre 510 e 600°C, os hidrocarbonetos de elevado peso molecular são oxidados em todas as amostras, indicando que elas possuem o mesmo tipo de componentes de elevado peso molecular. Nota-se na curva DTA o caráter endotérmico da região de evaporação, e o forte perfil exotérmico das regiões de oxidação. Observam-se, em cada região reativa, os picos DTG indicativos de máximas taxas de reação.

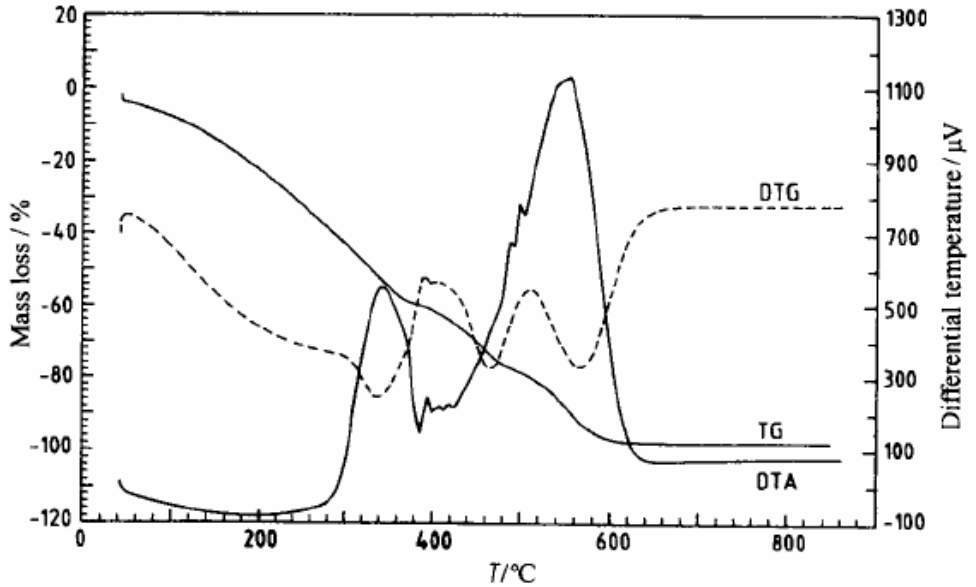

Figura 3: Curvas TG/DTG e DTA para a combustão de óleo cru Arab Heavy procedente da Arábia Saudita (densidade 1270 kg/m^3 a 25°C, teor de enxofre 2,67% em peso) (ALI, 1998).

Kök e Keskin (2001) apresentam análises complementares para o óleo cru de Raman, comparado com outros óleos crus de diferentes densidades. Aplicaram diferentes modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e de pseudo ordem n. Observaram que, para todos os modelos considerados, quanto mais pesado o óleo, maior a energia de ativação nas regiões de oxidação à alta temperatura, e menor a energia de ativação na região de oxidação à baixa temperatura.

Kök (2003) investigou a cinética de combustão de óleos crus leves na presença e ausência do catalisador (solução de $FeCl_3$), utilizando um equipamento simultâneo TG/DTA e, empregou o método ASTM E 698 para determinar os parâmetros cinéticos. Observou que na presença do catalisador em diferentes concentrações (de 1 a 15 mol%), o comportamento da combustão e da cinética foi diferente daqueles na ausência do catalisador. Os valores de energia de ativação obtidos variaram de 59,8 a 49,8 kJ mol^{-1} para 1 e 15 mol% de $FeCl_3$ respectivamente e 94,7 kJ mol^{-1} na ausência do catalisador. Estes resultados permitiram concluir que os catalisadores aumentam as taxas de reações de combustão e podem ser usados para estimular o processo de combustão nas aplicações em reservatórios.

2.2. COMBUSTÃO IN-SITU

Existem métodos especiais de recuperação de óleo, entre eles, o método térmico. Estas técnicas são empregadas onde às técnicas convencionais de recuperação não poderiam ser aplicadas ou falhariam. Emprega-se esta técnica nos reservatórios cujos óleos são muito viscosos, pois a alta viscosidade do óleo dificulta a sua movimentação, o que ocasiona uma baixa eficiência na recuperação. Ao ser aquecido, no entanto, o óleo tem sua viscosidade substancialmente reduzida, e este foi o ponto de partida para o desenvolvimento dos métodos térmicos.

Há dois tipos de métodos térmicos que diferem na maneira de como é feito o aquecimento do fluido do reservatório. No primeiro, chamado de Injeção de Fluidos Aquecidos, o calor é gerado na superfície e em seguida é transportado para o interior da formação por meio de um fluido. No segundo, o calor é gerado no interior do próprio reservatório, decorrente da combustão de uma parte do óleo lá existente. Este processo é denominado combustão *in-situ*.

A combustão *in-situ* inicia-se por meio de injeção de ar aquecido, um processo

de oxidação do óleo vai gerando calor, que por sua vez intensifica a oxidação em um processo crescente até atingir a uma temperatura chamada "ponto de ignição", a partir da qual está estabelecida a combustão. O calor gerado desencadeia processos que resultam no aumento do fator de recuperação de óleo.

Na literatura, há diversos trabalhos que relatam o uso de técnicas de análise térmica como uma ferramenta que auxilia na simulação de processos de combustão *in-situ*.

Millington *et al.* (1993) descrevem combustão *in-situ* como uma técnica que aumenta a recuperação de óleo e que deve ser utilizada na recuperação nos depósitos de óleos pesados. A exploração dessas reservas ocorre em três estágios, recuperação primária, secundária e terciária, respectivamente. Os dois primeiros estágios devem recuperar mais de 40% do óleo original no local. Uma das técnicas usadas na recuperação do óleo remanescente é a combustão *in-situ (ISC – in-situ combustion).*

É um método térmico de recuperação em que a chama é gerada dentro do reservatório por meio da injeção de gás oxidante. Um aquecedor especial dentro do poço inflama o óleo no reservatório e se inicia a chama. O calor gerado pela queima de hidrocarbonetos pesados no local provoca a quebra desses hidrocarbonetos, vaporizando as frações mais leves (hidrocarbonetos leves), e ocorre a deposição das frações mais pesadas (hidrocarbonetos pesados) os quais são conhecidos como coque. Com o movimento da chama, o fronte de queima empurra a diante a mistura de gases quentes de combustão, vapor e água quente, reduzem a viscosidade e desta maneira deslocam o óleo para poços de produção.

Antes de implantação desta técnica de aumento de recuperação de óleo, conhecida como *EOR – Enhanced Oil Recovery*, são realizadas simulações que avaliam a potencialidade do reservatório em questão, a característica do óleo, assim como a geologia de formação, composição deste óleo e a cinética do processo de combustão são determinantes. Essas informações cinéticas provavelmente não estarão disponíveis e terão que ser obtidas através de investigações laboratoriais. Dois tipos de procedimento laboratoriais que obtém dados de simulação de combustão *in-situ* são: tubos de combustão e técnicas de análise térmica. O primeiro consiste em reatores tubulares de alta pressão (0,1m de diâmetro x 1m de comprimento). Estes tubos são recheados com rochas ou pedras do reservatório (inteiras ou trituradas) e óleo. São instrumentados com

termopares e os experimentos são considerados adiabáticos, aquecedores em forma de anéis se localizam no exterior do tubo e este é pressurizado para que haja a formação de pressão. A ignição ocorre quando o gás oxidante passa através do tubo. O perfil de temperatura ao longo do tubo é registrado em função do tempo, e os gases de exaustão e a produção do óleo são analisados. Esta parte do equipamento fornece a informação de capacidade de formação e se a combustão é sustentada sob condições particulares, a percentagem de óleo recuperado, e as características do fluido e da transferência de calor na formação.

Porém, esse experimento possui um elevado custo financeiro e despende um grande tempo.

Uma alternativa é a aplicação das técnicas de análise térmica, tais como, TG/ DTG e DSC, as quais complementam os experimentos no tubo de combustão. Essas técnicas possuem uma extensa vantagem sob os experimentos de grande escala, pois suas amostras são pequenas (20-50 mg) e possuem um tempo de experimento relativamente curto (MILLINGTON *et al.*, 1993).

Kök e Okandan (1995) também estudaram o processo de combustão *in-situ* por meio de um experimento tubo de reação e por técnicas termogravimétricas (TG/DTG). Três regiões de reação de combustão do óleo cru foram observadas, tanto nos experimentos no tubo quanto nos TG e DTG. Os parâmetros cinéticos foram calculados para cada região de reação. Utilizando o modelo de Weijdema nos experimentos no tubo de combustão e Arrhenius para experimentos em TG. Compararam os resultados cinéticos obtidos entre ambos os experimentos e concluíram que, os resultados obtidos por meio da termogravimetria devem ser considerados como aproximações simplificadas, devido ao pequeno espaço de tempo de cada experimento. No entanto, os experimentos do tudo de reação são mais complicados e consomem mais tempo, porém representa mais as situações de campo do que as técnicas de análise térmica.

Uma compreensão da geologia do reservatório e da composição química do óleo é essencial para a seleção, projeto e a aplicação no processo de combustão *in-situ.* Mudança na composição do reservatório durante o aquecimento determinará o depósito de combustível, a quantidade de oxigênio necessária, a eficiência na utilização do oxigênio, craqueamento, *coking* e reações de combustão. Por esse motivo, as técnicas de análise térmica são muito utilizadas para um estudo de simulação destes processos

(combustão *in-situ*, craqueamento, entre outros). Além de ser uma técnica de baixo custo, permite gerar dados reais para um estudo cinético (VERKOCZY e JHA, 1986).

Kök e Okandan (1995) relatam que muitos trabalhos enfocam os aspectos térmicos e fluidodinâmicos no processo de combustão *in-situ*, porém, as reações cinético-quimica restam como as menos investigadas no aspecto da combustão subterrânea. Limitados dados cinéticos estão disponíveis na literatura de petróleo. No entanto, dados cinéticos adequados e suficientes são necessários para qualquer predição de confiança no desempenho e validação de modelos matemáticos porque grande parte dos fenômenos tais como, transferência de calor, transferência de massa, fenômenos de reações químicas, entre outros, ocorre no processo de combustão *in-situ*.

Problemas específicos foram criados pela combustão *in-situ*, desde que a possibilidade de propagação do fronte de combustão e do ar requerido são controlados para estender das reações de oxidação exotérmicas. De fato, a velocidade de propagação para promover o fronte de combustão depende da formação do combustível, o qual é controlado pela cinética destes processos, ademais, o pico de temperatura está relacionado com o calor envolvido na oxidação e na reação de combustão (BURGER e SAHUQUEST, 1972).

Quando o calor liberado pelo processo de combustão não é levado a diante pelo meio reagente, a temperatura neste meio aumentará progressivamente. Nestas condições, promove-se a decomposição dos produtos na oxidação primária, a taxa de oxidação e a taxa de calor liberado aumentará, de modo que depois do atraso de ignição uma reação de combustão completa pode ocorrer (BURGER e SAHUQUEST, 1972).

Burger e Sahuquest (1972) estudaram o aspecto químico na combustão *in-situ* (calor de reação e a cinética), porém não apresentaram um modelo cinético na forma que permitiria a predição destes parâmetros. As observações gerais nas reações de oxidação de hidrocarbonetos envolvidas na combustão *in-situ* são seguidos por estimativas na liberação de calor. As reações cinéticas em meios porosos foram aplicadas na combustão *in-situ*. Observou-se que a classificação da oxidação e reação de combustão de hidrocarbonetos é dada em função do calor liberado pelo consumo de 1 mol de oxigênio quando a água produzida é condensada.

Há trabalhos que estudam a presença de aditivos na combustão *in-situ*, entre eles, Drici e Vossoughi (1985) utilizaram DSC e TG para investigar o efeito da área

superficial na combustão do óleo cru na presença de aditivos (argila, sílica, alumina) com variadas áreas superficiais. Mostraram que o fluxo de calor aumenta quando um aditivo é incorporado ou adicionado ao óleo cru. A oxidação à baixa temperatura (LTO) é fortemente influenciada pela área superficial dos aditivos, com considerável deslocamento da liberação de calor para regiões de temperaturas mais baixas. Observaram que as energias de ativação decrescem com o aumento da área superficial do aditivo. Relataram a evidência da combustão do óleo cru, a qual é influenciada não somente por um aditivo (argila), mas também por qualquer material granular com grande área superficial.

2.3. MÉTODOS CINÉTICOS

Os métodos mais utilizados para a determinação dos parâmetros cinéticos em óleos pesados são: Arrhenius, Coats e Redfern, Michelson e Eirnhorn (*Ratio model*), Ingraham e Marrier, Freeman e Carroll e, Flynn e Wall.

A seguir serão apresentados os principais modelos utilizados neste tipo de estudo.

Svante Arrhenius (1889) estabeleceu que somente aquelas moléculas possuindo energia maior que uma certa quantidade de E_a irão reagir quimicamente.

Define-se energia de ativação como sendo a energia necessária para que uma reação química ocorra, isto é a energia necessária para mover os reagentes através de uma "barreira energética" de forma que a reação possa iniciar (KUO, 1986).

Além da energia de ativação, outros parâmetros cinéticos são normalmente utilizados para se prever o comportamento térmico de um sistema reacional tais como o fator pré-exponencial (A) que representa a freqüência das colisões efetivas entre as moléculas e K, a constante da taxa a uma determinada temperatura.

A energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial (A) e a constante específica de taxa de reação (k) podem ser obtidos a partir de ensaios experimentais e a Análise Térmica apresenta-se como uma ferramenta útil possibilitando tais determinações.

Para tal necessita-se definir modelos descritivos destes processos. Na literatura, inúmeros trabalhos propuseram e ainda propõem modelos cinéticos e isto gera muita controvérsia (BROWN, 1988). Contudo, o atual estado do conhecimento em cinética de

reações complexas ainda não produziu alternativa claramente melhor, e a expressão de Arrhenius mantém-se largamente utilizada.

$$k = A\exp\left(-E/RT\right) \tag{2}$$

Burnham e Braun (1999) relatam que há grande discussão na literatura relativa a qual modelo cinético é mais adequado para diferentes processos reativos de materiais complexos, tais como óleos pesados, polímeros, minerais entre outros. Conseqüentemente, uma variedade de técnicas matemáticas, freqüentemente denominadas por análise cinética global foi desenvolvida para caracterizar o comportamento cinético desse tipo de reação.

As reações de interesse muitas vezes envolvem complexas séries de reações químicas uni-moleculares e bi-moleculares seqüenciais e paralelas, as quais são muitas vezes impossíveis de caracterizar algum nível significante de detalhes. A análise cinética deve capturar a essência nas séries complexas de reações e tratá-las de maneira matemáticas.

Há os denominados modelos convencionais, e aqueles assumindo reatividade distribuída. Nos primeiros buscam-se energias de ativação constantes, representativas de todo um dado processo em ampla faixa de temperaturas. Nos modelos distribuídos propõem-se distribuições pré-estabelecidas de energias de ativação em função da temperatura.

Ozawa (1965) salienta que muitos métodos propõem a obtenção de parâmetros cinéticos por meio de termogravimetria e, podem ser classificadas em duas categorias, em ambas as taxas de decomposição deve seguir a seguinte forma,

$$-\frac{dW}{dt} = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)W^n \tag{3}$$

Sendo W a fração residual da massa da amostra e n a ordem de reação.

Na primeira classe integra-se equações de taxa global de reação em função da temperatura, gerando relações que, com a inclusão de dados empíricos termoanalíticos, permitem a determinação dos parâmetros cinéticos. O outro procedimento, mais comum, consiste em transformar as equações de taxa global de reação para formas

lineares, e então obter parâmetros cinéticos por regressão linear. Esses métodos são aplicáveis apenas quando a decomposição é expressa pela Equação (3).

Assumindo que, sistemas de reações tão complexos de ser caracterizado de uma maneira fundamental, então as reações descritas em termos de pseudo. As concentrações absolutas não são importantes, assim, todas as espécies podem ser caracterizadas em termos de fração inicial ou final. Portanto, a base de todos os modelos de processos reativos de materiais complexos é a denominada reação pseudo uni-molecular, cuja taxa de reação é descrita por:

$$dx/dt = -k\, f\left(x\right) \tag{4}$$

Sendo, x representa a fração de material não reagido, $f(x)$ é uma função considerando a ordem de reação em relação a x, k representa um coeficiente de taxa de reação, e t é o tempo. Seguindo esse modelo propõem-se diferentes mecanismos onde reações ocorrem em paralelo e/ou em série. A forma mais comum de $f(x)$ é aquela para reações de pseudo primeira ordem em relação a x, i.e.

$$f\left(x\right) = x \tag{5}$$

Para reações de pseudo ordem n tem-se

$$f\left(x\right) = x^n \tag{6}$$

A forma final pode ser considerada, usualmente aplicada para regiões de nucleação (que iniciam aleatoriamente numa variedade de diferentes sítios) é descrita por Sestak e Berggren (1971)[3] Pode ser chamada também de sigmoidal ou reação catalítica.

$$f\left(x\right) = x^n\left(1 - qx\right)^m \tag{7}$$

Sendo, q e m parâmetros denominados, respectivamente, de iniciação e de nucleação.

Entre os denominados modelos cinéticos convencionais, a literatura apresenta

[3] Sestak, J.; Berggrem, G, Thermochimica Acta (1971), v.3, p.1-12 apud Burnham, A. K.; Braun, R. L. (1999). Global kinetic analysis of complex materials, Energy&Fuel, v.13, p.1-22.

modelos para reações de pseudo primeira ordem e pseudo ordem n aplicando a equação de Arrhenius e similares. Friedman (1963), Coats e Redfern (1964), Michelson e Einhorn (1970) descrevem vários destes modelos, os quais dão origem a equações do tipo descrito pela Equação (8) (e.g. para cinética de Arrhenius de primeira ordem).

$$\ln\left(-\frac{1}{x}\frac{dx}{dt}\right) = -E/RT + \ln(A) \tag{8}$$

Por meio de relações como a Equação (8), e aplicando regressão linear, constrói-se as denominadas curvas de Arrhenius e determina-se *A* e *E*.

Há dois tipos básicos de estudos cinético-químicos aplicando técnicas de análise térmica, os isotérmicos e os não isotérmicos. Existe uma considerável literatura argumentando a favor de cada um dos procedimentos tendo em vista diferentes processos reativos de diferentes materiais (PRASAD *et al.*, 1992). Os ensaios isotérmicos são desejáveis posto que em muitos sistemas de combustão o combustível é rapidamente aquecido e o processo reativo ocorre, na sua maior parte, em condições aproximadamente isotérmicas. Há, contudo, um aspecto dos ensaios isotérmicos, quando aplicados a materiais complexos, que prejudica a validade dos resultados ou mesmo invalida-os de acordo com Draper (1970)[4]. O fato é que, em muitos casos, durante a fase de aquecimento da amostra até que o desejado patamar isotérmico seja alcançado, desenvolvem-se processos reativos descaracterizando o material inicial. No caso de óleos pesados, por exemplo, ocorre vaporização de frações mais leves, e o material sujeito à análise isotérmica não é mais o material inicial.

Embora os ensaios isotérmicos pareçam representativos em condições de rápido aquecimento dos combustíveis, é fato que em qualquer sistema de combustão o combustível desenvolve uma história de aquecimento sob reação, desde sua temperatura inicial até a temperatura de processo. Esse histórico aparenta mais compatível com estudos não isotérmicos.

2.3.1. MÉTODO DE COATS E REDFERN

[4] Draper, A. L., Proc. 3rd Toronto Symp. Therm. Anal., Chemical Institute of Canada, Canada, 1970, p. 73. (apud Prasad *et al.*, 1992).

Coats e Redfern (1964) desenvolveram um método integral que pode ser aplicado em dados TG/DTG assumindo várias ordens de reação, por exemplo, n = 0; 1; 1/2 e 2/3.

A forma da equação que é útil para as análises é

$$\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = \ln\left[\frac{AE}{R\beta}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \tag{9}$$

Deste modo, plota-se $\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right]$ versus $1/T$ resultando em uma linha reta com a inclinação (-E/R) para cada valor de ordem de reação (n).

Este modelo é comumente usado nos trabalhos de Kök *et al*. (1996), Kök (2001) e Kök e Keskin (2001) para se determinar os parâmetros cinéticos, E e A para óleos pesados.

A melhor ordem de reação será aquela que melhor se ajustar e por meio desta, a energia de ativação será determinada.

2.3.2. MÉTODO DE OZAWA

Ozawa (1965) propõe um método de obtenção de parâmetros cinéticos a partir de curvas termogravimétricas.

Neste método o peso ponderal, *W* do material reagente, é expresso em função da fração da quantidade estrutural, tal como um grupo, um constituinte, uma quebra de ligação, a qual é representada por *x*.

$$W = f(x) \tag{10}$$

Onde x varia de acordo com a Equação cinética (11)

$$\frac{-dx}{dt} = A\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)g(x) \tag{11}$$

Integrando a Equação (11), obtém-se a Equação (12), onde x_0 é o valor de x em $t=t_0$

$$-\int_{x_0}^{x} \frac{dx}{g(x)} = A\int_{t_0}^{t} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)dt \tag{12}$$

Quando a temperatura da amostra é elevada a uma razão constante, β, a mudança de *x* é dada por:

$$-\int_{x_0}^{x} \frac{dx}{g(x)} = \frac{A}{a}\int_{T_0}^{T} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)dT \tag{13}$$

Sendo T_0 o valor da temperatura em $t=t_0$ .Usualmente, a taxa de reação é muito pequena a baixas temperaturas. No entanto, uma outra aproximação será válida,

$$\int_{T_0}^{T} \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)dt = \int_{0}^{T} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)dT = px \tag{14}$$

O valor do lado direito da Equação (14) acima é expresso e tabelado por Doyle como função de *p*, como apresentado na Equação (15)

$$\frac{E}{R}\,p\left(\frac{E}{RT}\right) = \int_{0}^{T} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)dT = \frac{E}{R}\,px \tag{15}$$

Se E/RT for maior que 20, $p\left(\frac{E}{RT}\right)$ pode ser aproximado pela Equação (16)

$$\log p\left(\frac{E}{RT}\right) = -2,315 - 0,4567\frac{E}{RT} \tag{16}$$

Se a massa da amostra diminuir para uma dada fração à temperatura constante, T_1, para uma razão de aquecimento a_1, e T_2, para a_2 e prosseguindo, a Equação (16) é obtida.

$$\frac{AE}{a_1 R}\,p\left(\frac{E}{RT_1}\right) = \frac{AE}{a_2 R}\,p\left(\frac{E}{RT_2}\right) = \ldots \tag{17}$$

Usando a equação (14), as relações lineares seguintes podem ser facilmente derivadas:

$$-\log a_1 - 0,4567\frac{E}{RT_1} = -\log a_2 - 0,4567\frac{E}{RT_2} = ... \tag{18}$$

Então, plota-se *log a versus 1/T* para um dado valor de *W* deverá resultar numa linha reta, onde a inclinação obterá o valor da energia de ativação (*E*).

2.3.3. MÉTODO DE FLYNN E WALL

Flynn e Wall (1966) propõem um método rápido para determinação da energia de ativação a partir de dados termogravimétricos. Este método consiste em determinar a energia de ativação diretamente das curvas termogravimétricas em várias razões de aquecimento.

A razão termogravimétrica é dada pela Equação (19),

$$d\alpha / dT = (A/\beta) f(\alpha) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \tag{19}$$

Sendo *T* a temperatura absoluta, β a taxa de aquecimento constante, *A* a fator pré-exponencial da equação de Arrhenius, *E* a energia de ativação, *R a* constante universal dos gases e $f(\alpha)$ uma função do grau de conversão (perda de massa).

Supondo que *A, f(α)* e *E* são independentes de *T* e que *A* e *E* são dependentes de α. Então, separando as variáveis e integrando se obtém,

$$F(\alpha) = \int_0^{\alpha} d\alpha / f(\alpha) = (A/\beta)\int_{T_0}^{T} e^{-E/RT} dT$$

$$= (AE/\beta R)\left\{ e^{-E/RT} /(E/RT) + \int_{-\infty}^{-E/RT} \left(e^x / x\right) dx \right\}$$

$$= (AE/\beta R) p(E/RT) \qquad x = E/RT \tag{20}$$

Equação(20) expressa na forma logarítmica,

$$\log F(\alpha) = \log(AE/R) - \log\beta + \log p(E/RT) \tag{21}$$

Doyle (1961, 1962) encontrou que E/RT≥20 deve ser aproximado com atenção pela Equação (22)

$$\log p(E/RT) \cong -2,315 - 0,457E/RT_i \tag{22}$$

Conseqüentemente, a Equação (22) torna-se:

$$\log F(\alpha) \cong \log AE/R - \log\beta - 2,315 - 0,457E/RT \tag{23}$$

Diferenciando a Equação (23) num grau de conversão constante resulta em

$$\Delta\log\beta/\Delta 1/T \cong (0,457/R)E \tag{24}$$

$$E = -(R/b)*\Delta\log(\beta)/\Delta(1/T) \tag{25}$$

Podemos calcular uma energia de ativação estimada, utilizando a Equação (25), empregando-se o valor da inclinação da reta, Δ(logβ)/Δ(1/T) e fixando o valor de 0,457/K para b na primeira iteração.

Este é um método iterativo, utilizam-se valores tabelados para as iterações de b. Esses valores foram determinados e tabelados por Doyle (1961 e 1962) e compreendem a uma faixa de 7≤ *E/RT*≤ 60.

Este procedimento deve ser repetido para outros valores de conversão (1-α), assim testando a estabilidade de *E* em relação à α e *T*.

A norma ASTM E 1641 para determinação de parâmetros cinéticos por meio de termogravimetria utiliza como base o método proposto por Flynn e Wall (1966).

Os métodos de Flynn e Wall (1966) e Ozawa (1965) são chamados de métodos isoconversionais. Flynn (1983) salienta que os métodos isoconversionais têm sido extensivamente usados para calcular energias de ativação proveniente de experimentos termoanáliticos em uma razão de aquecimento constante. Sua popularidade é devida principalmente a potencialidade de render energias de ativação independentemente do modelo cinético. Assim, um modelo incorreto para a relação entre a taxa e a conversão deverá proporcionar valores grosseiros para energia de ativação desde que, a temperatura e a fração de conversão estejam mudando simultaneamente em experimentos não-isotérmicos.

2.3.4. MODEL FREE KINETICS

Em vários processos, a determinação da taxa de reação específica depende da conversão (α), temperatura (T) e do tempo (t). A taxa de reação representada como função da conversão $f(\alpha)$ é diferente para cada processo e o modelo de reação deve ser determinada experimentalmente. Para reações simples, o valor estimado de $f(\alpha)$ com ordem de reação *n* é possível. Para reações complexas a $f(\alpha)$ é complicada e geralmente desconhecida, neste caso o algoritmo de ordem *n* causa dados cinéticos imprecisos.

O emprego do modelo *Model free Kinetics* com base na teoria de Vyazovkin (Vyazovkin, 1996; Vyazovkin e Sbirrazzuoli, 1997 e Vyazovkin, 1999), permite obter informações cinéticas de reações complexas.

Este modelo é baseado em técnicas isoconversionais para o cálculo da energia de ativação efetiva (*E*) como uma função da conversão (α) da reação química, $E=f(\alpha)$.

Assim, em sua aproximação seguem-se todas as conversões obtidas a partir de múltiplos experimentos. A teoria é baseada assumindo-se que:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)\, f(\alpha) \tag{26}$$

sendo *t* o tempo, *T* a temperatura e α a extensão de conversão, $f(\alpha)$ representa o modelo de reação e *k(T)* o coeficiente taxa de reação de Arrhenius, então:.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A\exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \tag{27}$$

Sendo R a constante universal dos gases.

As taxas globais de um processo de múltiplos passos podem ser representadas por meio da combinação de uma equação de único passo, portanto, a Equação (26) é representativa para todo o processo. Na prática, a taxa global do processo é aproximada pela combinação de poucas (normalmente dois a três) taxas de equação *(rate equation)* e cada uma delas influencia toda a região de temperatura (região T) e a extensão de reação (VYAZOVKIN, 2002).

Tomando como base a Equação (26) e dividindo pela razão de aquecimento β=dT/dt obtém-se,

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \Rightarrow \frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{\beta} f(\alpha) \tag{28}$$

Sendo dα/dt a taxa de reação (s^{-1}), k a constante de velocidade (s^{-1}). Substituindo a Equação (28) na Equação (27), têm-se:

$$\frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} dT \tag{29}$$

Integrando até a conversão , α (na temperatura T),

$$\int_0^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = g(\alpha) = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} dT \tag{30}$$

Desde que $E/2RT \gg 1$, a integral da temperatura poderá ser aproximada por,

$$\int_{T_0}^{T} e^{-E/RT} dT \approx \frac{R}{E} \cdot T^2 \cdot e^{-E/RT} \tag{31}$$

Substituindo a integral da temperatura e rearranjando na forma logarítmica,

$$\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln \left[\frac{RA}{E_\alpha g(\alpha)} \right] - \frac{E_\alpha}{R_\alpha} \frac{1}{T_\alpha} \tag{32}$$

Sendo,

$$\int_0^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} = g(\alpha) \tag{33}$$

Uma das principais vantagens deste método é a possibilidade de isolar a função g(α) do coeficiente linear. A determinação desta função em processos complexos é difícil de ser determinada (VYAZOVKIN e WIGHT, 1999).

A Equação (31) é definida como equação dinâmica, que é usada para a determinação da energia de ativação para todos os valores de conversão.

A Equação (32) permite obter a energia de ativação E_α, e o fator pré-exponencial A. A Figura 4 ilustra a obtenção da energia de ativação e do fator pré-exponencial a partir da curva de Arrhenius (regressão linear). Sendo a equação da reta $y = a_0 + a_1 \cdot x$ temos

que,

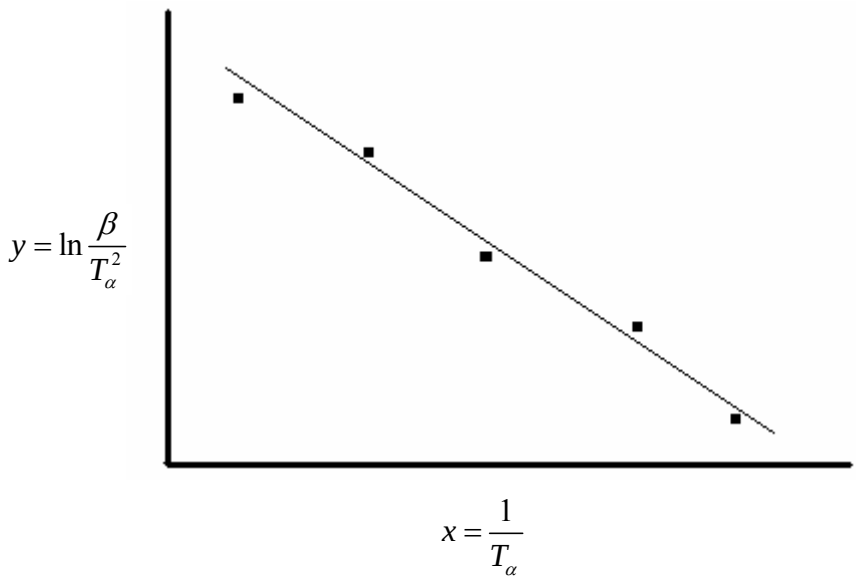

Figura 4: Curva de Arrhenius

Por regressão linear ajusta-se a melhor reta $y = a_0 + a_1 \cdot x$. Tem-se que $a_0 = \ln\left[\frac{RA}{E_\alpha g(\alpha)}\right]$ e $a_1 = \frac{-E_\alpha}{R}$. Da Equação (32) obtém-se que $E = -R \cdot a_1$.

Em experimentos típicos é necessário obter pelo menos três razões de aquecimento (β) diferentes e as respectivas curvas de conversão são avaliadas a partir da curva TG. Para cada conversão (α), plotando-se $\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha{}^2}\right)$ versus $1/T_\alpha$ obtém-se uma reta cujo inclinação é -E/R e o fator pré-exponencial (A) é obtido por meio de cálculos que dependem do intercepto da extrapolação da reta no eixo y, assim tanto E quanto A são obtidos em função da conversão.

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. EQUIPAMENTOS

Os equipamentos usados neste trabalho foram:

Balança Termogravimétrica TGA– Shimadzu51H – Permite utilizar massa de amostra até 2.000 mg. A faixa de temperatura, da temperatura ambiente até 1500°C. Vazão máxima do gás de arraste 100 mL min^{-1}. Razão de aquecimento programável de 0,1°C hr^{-1} até 50,0°C min^{-1}.

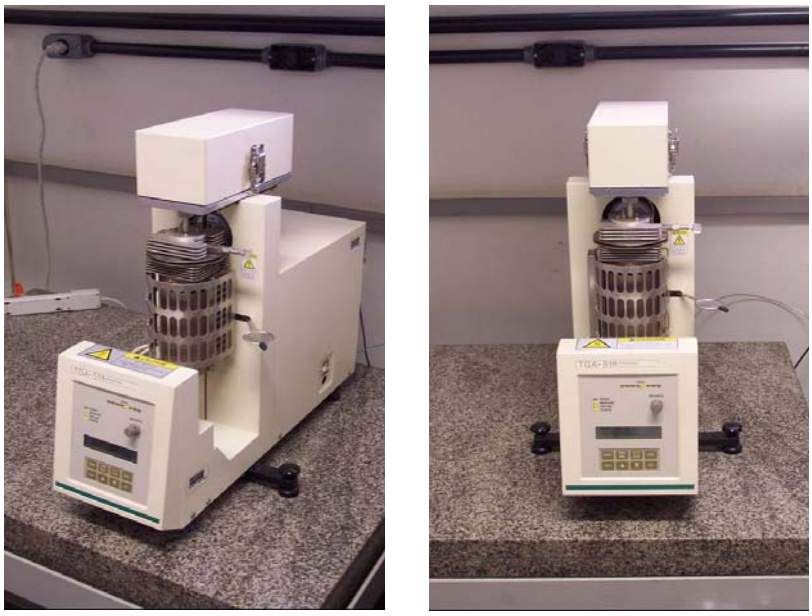

Figura 5: Balança Termogravimétrica – Shimadzu51H

Analisador Térmico Diferencial – DTA – Shimadzu50 – Faixa de temperatura desde a ambiente até 1500°C. Vazão máxima do gás de arraste 100 mL min^{-1}. Razão de aquecimento programável 0,1 a 50,0°C min^{-1} ou 0,1 a 50,0°C hr^{-1}.

Figura 6: Analisador Térmico Diferencial– Shimadzu DTA 50

Calorímetro IKA C 2000 – Mede o poder calorífico superior de amostras de líquido e de sólidos. A validação está de acordo com as normas DIN 51900, ASTM 240 D, ISO 1928, BSI etc.

Figura 7: Calorímetro IKA C2000

Balança Analítica METTLER TOLEDO – modelo AG 245

Sistema de aquisição de dados – computador COMPAQ K6II 450 mHz com memória de 160 MB e interface TA-50WSI para acoplamento da balança termogravimetria (TG) e analisador térmico diferencial (DTA).

3.2. MATERIAIS

3.2.1. GASES

Cilindro de gases especiais fornecido pela White Martins padrão primário: ar sintético (20 ± 0,5)% de oxigênio e (80 ± 0,5)% de nitrogênio.

3.2.2. MATÉRIAS-PRIMAS (AMOSTRAS)

Três amostras distintas e especificadas foram cedidas pela Petrobrás - Cenpes. São elas: MF-380, óleo combustível A1 e óleo combustível A2 e neste trabalho foram denominadas por A, B e C respectivamente. As especificações das amostras estão contidas na Tabela 1 e os valores de poder calorífico na Tabela 2.

Tabela 1: Propriedades das Amostras A, B e C.

	AMOSTRA A	**AMOSTRA B**	**AMOSTRA C**
Classificação (Petrobrás)	MF 380 (A)	Óleo Combustível A2 *	Óleo Combustível A1*
Viscosidade Cinemática	(50°C)300 e 380 cSt	(60°C) máximo de 960 cSt	(60°C) máximo de 620 cSt
Densidade 15°C/4°C	0,98 a 0,99	0,98 a 1,02	0,98 a 1,02
Teor de Cinzas	~ 0,05%	não é especificação da ANP	não é especificação da ANP
Teor de Enxofre	~ 1%	~ 0,8 a 1%	~ 0,8 a 1%

* Óleo combustível são as frações mais pesadas da destilação atmosférica do petróleo. Largamente utilizado como combustível industrial em caldeiras, fornos, etc.

Tabela 2: Valores de PCS das amostra A, B e C.

PCS	Amostra A (J/g)	Amostra B (J/g)	Amostra C (J/g)
1° Ensaio	42.622	41.611	42.936
2° Ensaio	42.504	41.728	43.212
3° Ensaio	43.554	41.658	42.819
Média	42.893 ± 575	41.666 ± 59	42.989 ± 202

Os valores de poder calorífico foram determinados no calorímetro em funcionamento no NETeF utilizando massa de amostra de 0,5 g.

3.2.3. SUPORTE DE AMOSTRA

Para este trabalho optou-se pelo suporte de amostra de alumínio com as seguintes dimensões, 6 mm de diâmetro e 5 mm de altura. Este escolha foi feita com

base nas características da amostra, pelo fato da temperatura máxima desejada ser de 600°C.

Figura 8: Suporte de amostra de alumínio.

3.3. MÉTODOS

3.3.1. PROCEDIMENTO OPERACIONAL PARA OS ESTUDOS EM ANÁLISE TÉRMICA.

As condições de operação de um equipamento termoanalítico devem garantir a estabilidade do equipamento e repetitividade dos resultados, assim aplicou-se a seguinte seqüência operacional na rotina dos experimentos.

1) Inserção do suporte de amostra vazio dentro do forno da Balança TG;
2) Injeção do gás de arraste ar sintético com vazão de 100 mL min^{-1};
3) Estabilização da Balança para "tarar" com o suporte vazio;
4) Retirada do suporte da amostra;
5) Pesagem da amostra na balança analítica;
6) Inserção do suporte contendo a amostra dentro da Balança TG e,
7) Aquecimento do forno desde a temperatura ambiente até 600°C com diferentes razões de aquecimentos.

Utilizaram-se razões de aquecimento de 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 °C min^{-1}. Para cada aquecimento procedeu-se como descrito nos itens de 1 a 7.

Utilizou-se oxalato de cálcio para a calibração do equipamento TG e para cada medida descontou-se o "branco".

3.3.2. DETERMINAÇÃO DA MASSA DE AMOSTRA:

Para os testes preliminares utilizou-se a razão de aquecimento de 10°C min^{-1}, vazão do gás de arraste (ar sintético) de 50mL min^{-1} e amostra A com massa de 3, 10 e 20 mg. Estes valores foram estabelecidos com base na literatura. A norma ASTM E 1641 descreve uma massa de 3 ± 1 mg, Kök (1993, 2001) e Kök e Okandan (1997) adotam uma massa de 10 mg, Millington *et al*. (1993) empregaram massa que variou entre 20 e 50 mg.

Não foram feitos testes com massa superior a 20 mg, pois se observou que durante o processo de degradação das amostras havia formação de resíduos tendendo a transbordar para fora do suporte. Este fato foi observado ao final dos experimentos em que empregaram razões de aquecimento de 10,0; 15,0 e 20,0 °C min^{-1}, pois ao atingir 600°C a amostra ainda não estava totalmente decomposta. A Figura 9 ilustra este fato.

Figura 9: Experimento TG, amostra A com massa de 20 mg, razão de aquecimento de 10°C min^{-1}, atmosfera de ar sintético com vazão 100 mL min^{-1}.

3.3.3. ESCOLHA DA ATMOSFERA E DA VAZÃO DO GÁS DE ARRASTE

A atmosfera escolhida foi ar sintético, pois o intuito deste trabalho é de fazer experimentos de combustão e para promovê-la há a necessidade de uma atmosfera oxidante.

A escolha da vazão do gás de arraste foi feita com base na literatura, pois grande parte dos trabalhos adota vazão de gás de arraste entre 50 a 100 mL min^{-1}. Por exemplo, Kök *et al.* (1996) adotaram uma vazão de 100 mL min^{-1} para o estudo de combustão de óleo cru, porém mais recentemente Kök (2001), este mesmo autor empregou em trabalhos nesta mesma linha de pesquisa uma vazão de 50 mL min^{-1}.

No presente trabalho foram feitos ensaios para se comparar as vazões de 50 e 100 mL min^{-1}.

3.3.4. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS ULTILIZADAS NOS ENSAIOS TG

Após os testes preliminares, as condições estabelecidas para todos os ensaios TG para o estudo cinético foram:

- Razão de aquecimento de 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0°C min^{-1} desde a temperatura ambiente até 600°C
- Suporte da amostra = Alumínio
- Massa da amostra = ~ 20 mg
- Atmosfera = Ar sintético
- Vazão do gás de arraste = 100 mL min^{-1}

Obs: Todos os experimentos foram feitos em duplicata. Totalizando assim 30 ensaios, ou seja, 10 para cada amostra.

Para o estudo cinético proposto neste trabalho, os parâmetros são obtidos à partir das curvas TG. Contudo, estas curvas por si só não revelam informações sobre o comportamento endotérmico ou exotérmico de cada etapa de degradação. Assim, a análise DTA fornece dados nesse sentido.

3.3.5. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS ULTILIZADAS NOS ENSAIOS DTA

Os experimentos DTA foram feitos para a amostra A, B e C. As condições empregadas foram:

- Razão de aquecimento de 5°C min^{-1} desde a temperatura ambiente até 600°C,
- Suporte da amostra = Alumínio
- Massa da amostra = ~ 20 mg
- Atmosfera = Ar sintético
- Vazão do gás de arraste = 100 mL min^{-1}

3.4. ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DE ÓLEO PESADO

Enfatizando o que foi dito anteriormente, há possibilidade de se utilizar técnicas de Análise Térmica para determinação dos parâmetros cinéticos. Os métodos mais empregados são isotérmicos e os não-isotérmicos.

Na literatura, a grande maioria dos trabalhos opera em condições não-isotérmicas entre eles, Verkoczy e Jha (1986); Kök (1993); Kök *et al*. (1996); Kök e Okandan (1997); Ali *et al.*(1998); Kök e Karacan (1998) e Gonçalves *et al*. (2001).

Entre os métodos não-isotérmicos destacam-se os seguintes modelos: Newkirk, Coats e Redfern, Doyle, Ingraham e Marier, Ozawa, Kissinger, Flynn e Wall e Vyazovkin (MOTHÉ, 2002).

No presente trabalho, optou-se por determinar a energia de ativação pelos seguintes métodos não-isotérmicos e isoconversionais: norma ASTM E 1641 com base no método de Flynn e Wall e pelo método proposto por Vyazovkin.

Ambos os métodos, por serem isoconversionais, proporcionam informações cinéticas sobre processos complexos os quais ocorrem com grande freqüência, porém menos explorados (VYAZOVKIN e LESNIKOVICH, 1992). A aplicabilidade é devida principalmente à capacidade de se determinar a energia de ativação independentemente do modelo de reação, pois este dado, quando incorreto, pode levar a erros na determinação dos parâmetros cinéticos (FLYNN, 1983).

A aplicação destes métodos para as amostras de óleos pesados tem como base a degradação oxidativa, própria destas amostras em condições de temperatura elevada e atmosfera oxidante, uma curva termogravimétrica ilustra esta degradação.

A Figura 10 mostra as curvas TG e DTG da decomposição da amostra A e, a partir deste perfil de degradação é selecionada a região a ser estudada. Este procedimento foi feito para que se possam realizar os cálculos na determinação da energia de ativação em ambos os métodos. Para se selecionar a região a ser estudada, tomou-se como base o final da primeira região de combustão – oxidação à baixa temperatura (LTO) da curva DTG, ou seja, a região da curva TG deve corresponder ao mesmo intervalo que antecede e procede esta região na curva DTG. O início desta região é considerado o grau 0% de conversão e o final desta região é considerado como grau 100% de conversão. A partir deste princípio, é possível determinar a conversão de acordo com os cálculos apresentados a seguir.

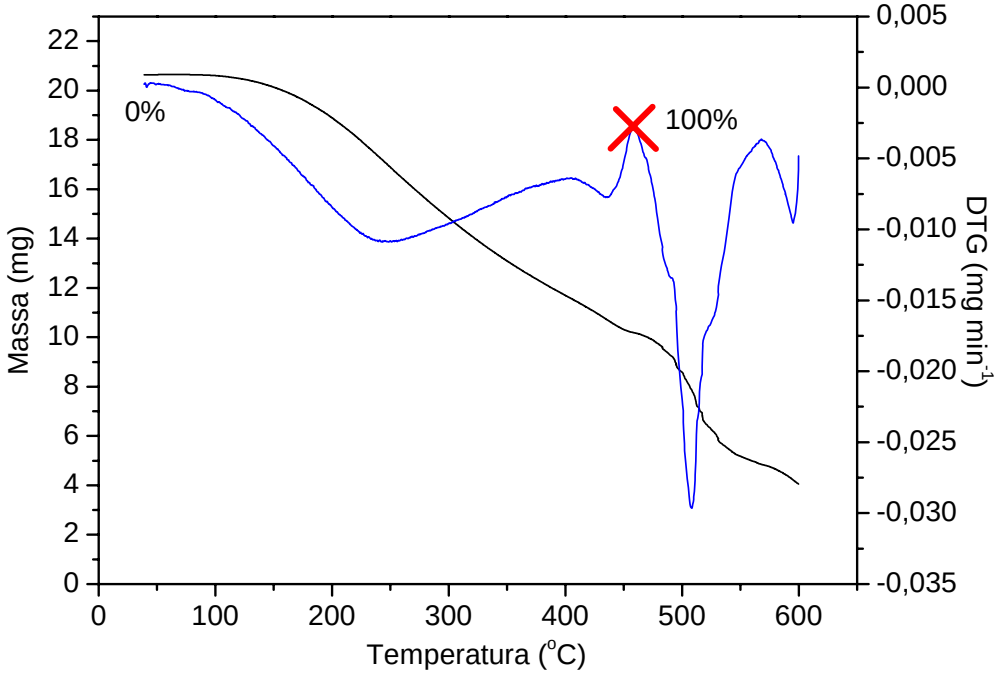

Figura 10: Curva TG/DTG da amostra A, razão de aquecimento 15°C min^{-1} e vazão de 100 mL min^{-1}, atmosfera de ar sintético.

3.4.1. CÁLCULO DE CONVERSÃO

O grau de conversão ou simplesmente conversão (α) é definida em termos da mudança de massa na amostra.

Os valores de conversão são determinados a partir da diferença entre a massa inicial e final da amostra (curvas TG). A massa inicial é tomada como sendo a massa na temperatura ambiente e a massa final está definida pela curva DTG como ilustrado na Figura 11.

Para o cálculo da conversão utilizou-se a Equação (34)

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_\infty - m_0} \tag{34}$$

Sendo:

α a conversão

m a massa da amostra que varia com o tempo (t)

m_0 a massa inicial da amostra

m_∞ a massa da amostra remanescente

3.4.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL – ASTM E 1641

3.4.2.1. Obtenção da Energia de Ativação

O método desenvolvido pelo comitê ASTM permite a obtenção dos parâmetros cinéticos energia de ativação de Arrhenius e fator pré-exponencial por meio de termogravimetria. Este método tem como base a suposição de que a decomposição obedece a cinética de primeira ordem e foi desenvolvido de acordo com o método proposto por Flynn e Wall (1966).

Neste método, a temperatura da amostra sofre um aumento linear nas razões de aquecimento. As temperaturas correspondentes a cada conversão são determinadas por meio da curva perda de massa. Determina-se a energia de ativação de Arrhenius plotando o logaritmo da respectiva razão de aquecimento (log β) versus o inverso da temperatura absoluta no nível da constante de conversão ($1/T_\alpha$).

Por meio das curvas TG/DTG, determina-se a região de degradação que será estudada (LTO) e calcula-se a conversão (α) em função da temperatura (T) para todas as razões de aquecimentos. Para cada conversão (α) determina-se as temperaturas absolutas correspondentes (T_α).

Na Figura 12 está exemplificado o cálculo da conversão a partir da curva TG.

Para cada conversão (α), $\log \beta$ será plotada versus $1/T_\alpha$. Uma reta aproximada deverá ser encontrada, similar a da Figura 13

A inclinação da reta, $\Delta(\log\beta)/\Delta(1/T)$ será determinada pelo método dos mínimos quadrados (regressão linear).

Portanto, a energia de ativação estimada (E_{ae}) pode ser calculada por meio da Equação (35), empregando-se o valor da inclinação da reta, $\Delta(\log\beta)/\Delta(1/T)$ e fixando o valor de ***0,457*** para ***b*** na primeira iteração.

$$E_{ae} = -(R/b) * \Delta\log(\beta)/\Delta(1/T) \qquad (35)$$

Este é um método iterativo, utilizam-se valores tabelados para as iterações de *b*. Esses valores foram determinados e tabelados por Doyle (1961 e 1962) e compreendem a uma faixa de 7≤ *E/RT*≤ 60 (Anexo I).

Determinado o novo valor de E_{ae} obtido pela Equação (35), para a primeira iteração, determinar um novo valor de ***b*** por meio de E/RT_c (este valor é tabelado e encontra-se no Anexo I) onde T_c = temperatura da constante de conversão que mais se aproxima do ponto médio da razão de aquecimento experimental (neste trabalho, β=10°Cmin^{-1}).

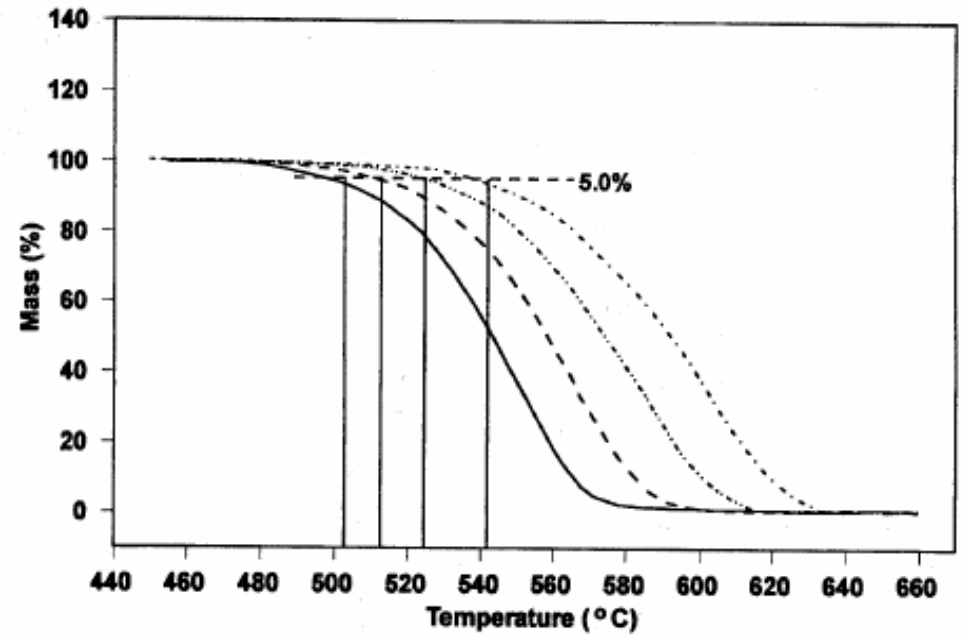

Figura 12: Exemplo de curvas de perdas de massa para diferentes razões de aquecimento (ASTM E 1641).

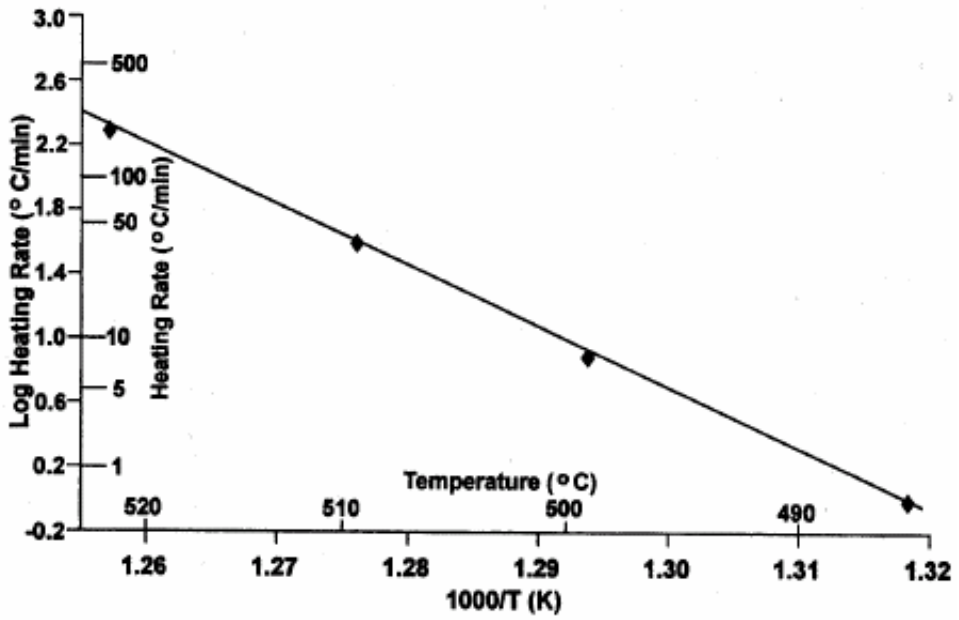

Figura 13: Exemplo de aproximação de reta (ASTM E 1641)

3.4.3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL – *MODEL FREE KINETICS*

3.4.3.1. Obtenção da Energia de Ativação

O procedimento para se determinar a energia de ativação pelo método *Model Free Kinetics* é similar àquele empregado para o método ASTM E 1641 até o cálculo da conversão obtendo-se um conjunto de curvas de conversão em função da temperatura.

À partir deste ponto, o cálculo da energia de ativação pelo método *Model Free Kinetics* será calculada para cada conversão com base na inclinação das retas obtidas quando se plota $\ln(\beta/T_\alpha^2)$ em função de $1/T_\alpha$.

Utilizando o Método dos Mínimos Quadrados (Regressão Linear) para determinar os coeficientes a_0 e a_1. O coeficiente a_1 é utilizado para determinar a energia de ativação $(-E_\alpha/R)$.

À partir do procedimento descrito, extrapolou-se o cálculo da energia de ativação para 1000 conversões ($0{,}001 \leq \alpha \leq 1$), no entanto, para uma melhor visualização desses pontos, selecionaram-se valores de energia de ativação para 50 conversões ($0{,}02 \leq \alpha \leq 1$). Estes cálculos foram feitos numa planilha Excel, a matriz utilizada está descrita em detalhe no Apêndice I e os dados experimentais e calculados constam no CD anexado a esta dissertação (Apêndice III).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

4.1.1. DETERMINAÇÃO DA MASSA DA AMOSTRA

Na Figura 14, estão representadas três curvas TG e suas respectivas DTG da amostra A. Cada experimento foi feito para as massas avaliadas, ou seja, 3; 10 e 20 mg.

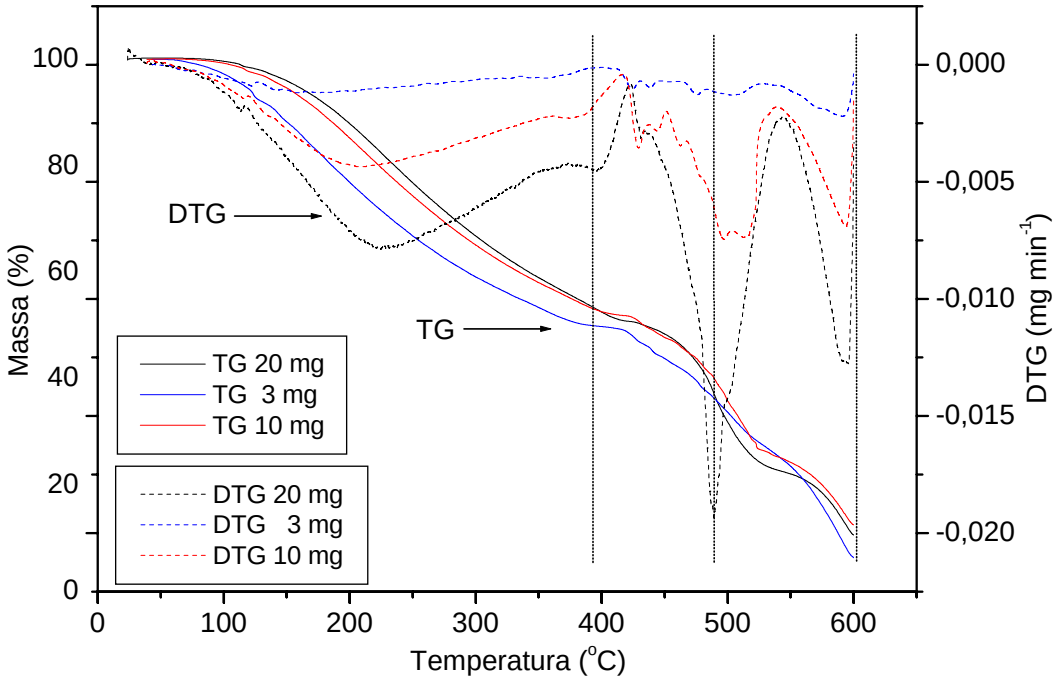

Figura 14: Curvas TG/DTG da amostra A, massa de 3, 10 e 20mg. Razão de aquecimento de 10°C min-1 e vazão de 50 mL min-1.

Verificou-se que quanto maior a massa da amostra, mais pronunciados eram os eventos para cada etapa de degradação. A curva DTG evidencia estas três etapas, LTO

(oxidação a baixa temperatura), FD (depósito de combustível) e HTO (oxidação à lata temperatura) detalhadas no Item 2.1.1.

4.1.2. DETERMINAÇÃO DA VAZÃO DO GÁS DE ARRASTE

A Figura 15 mostra as curvas TG e DTG para as duas vazões de gás de arraste empregadas, 50 e 100 mL min^{-1}. Nota-se que para ambas as vazões há um comportamento análogo e, assim, pode-se dizer que a vazão do gás de arraste não influi no processo de degradação. Porém, uma vazão alta auxilia de maneira mais eficiente no processo de combustão.

A partir desta premissa todos os experimentos foram realizados com a vazão de 100 mL min^{-1}, pois nesta condição há uma minimização dos possíveis danos que os gases promovidos durante na combustão dos óleos poderiam causar nos mecanismos mais sensíveis do equipamento, desta forma, possibilita-se manter as boas condições operacionais do mesmo.

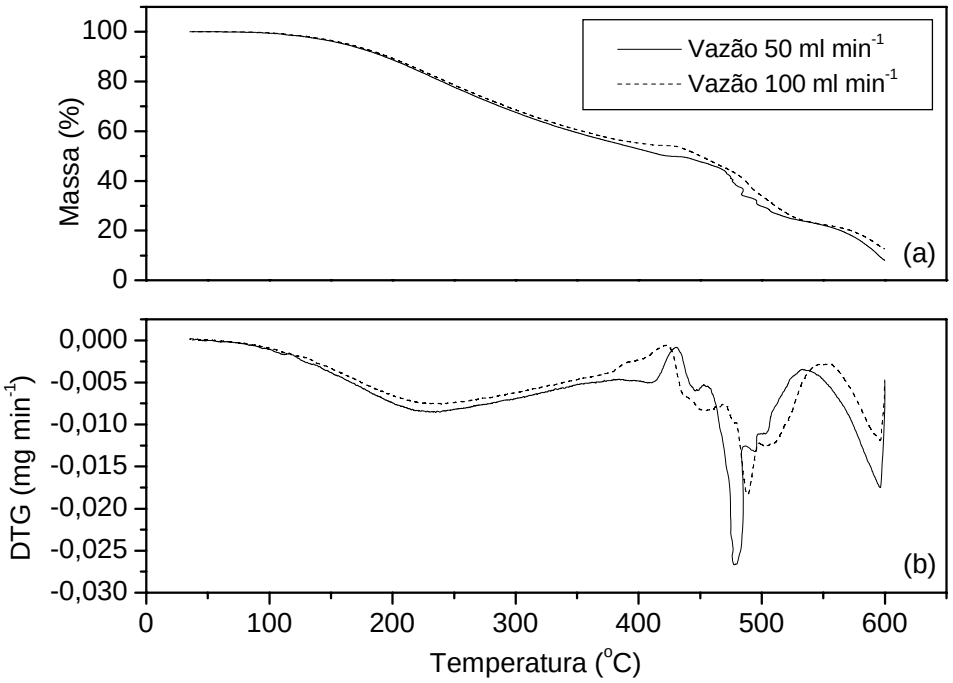

Figura 15: (a) Curvas TG da amostra A. (b) respectivas curvas DTG. Condições: massa de 20 mg, razão de aquecimento de 10°C min^{-1} e vazão de 50 e 100 mL min^{-1}

4.2. ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO DOS ÓLEOS

4.2.1. CURVAS TG E DTG

Por se tratar de material natural, as amostras poderiam apresentar pequenas variações nas curvas TG/DTG. Para garantir a confiabilidade das medidas, os experimentos foram feitos em duplicatas, em condições idênticas, para que o resultado final fosse a média entre esses dois ensaios.

No intuito de mostrar estas variações, a Figura 16, Figura 17 e Figura 18 representam as duplicatas das curvas TG e DTG das amostras A, B e C respectivamente.

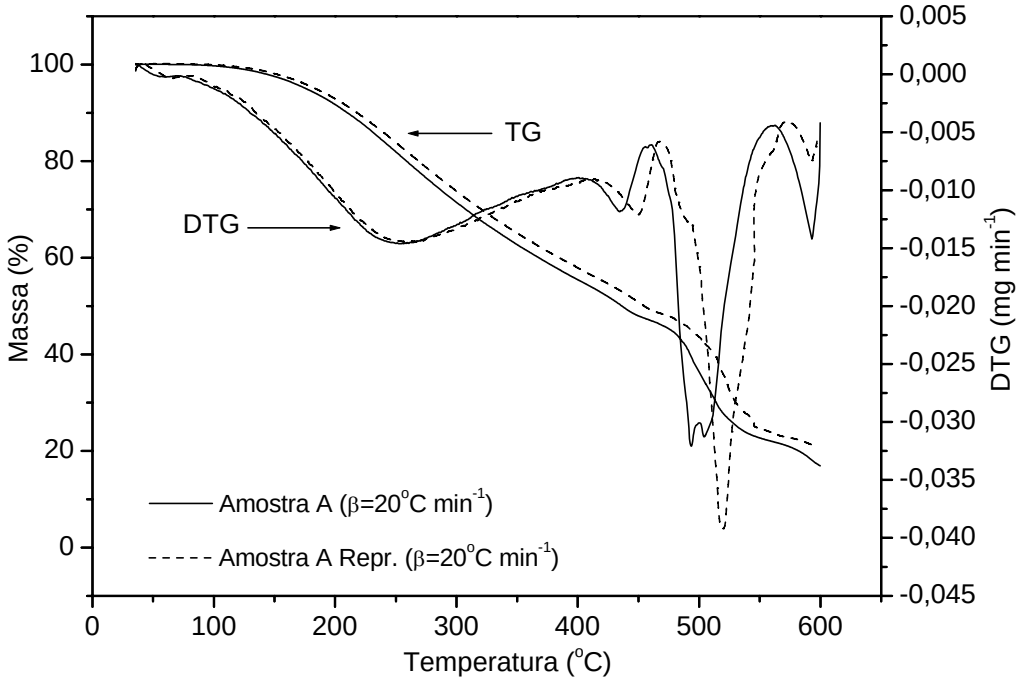

Figura 16: Curvas duplicatas TG/DTG da amostra A, β=20°C min^{-1}.

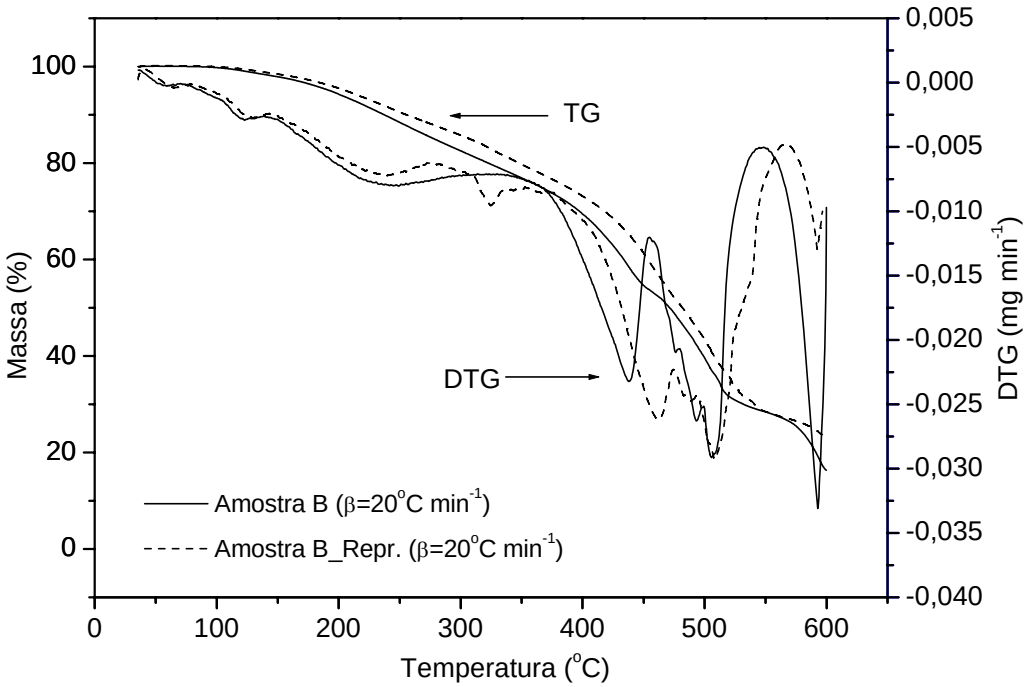

Figura 17: Curvas duplicatas TG/DTG da amostra B, β=20°C min^{-1}

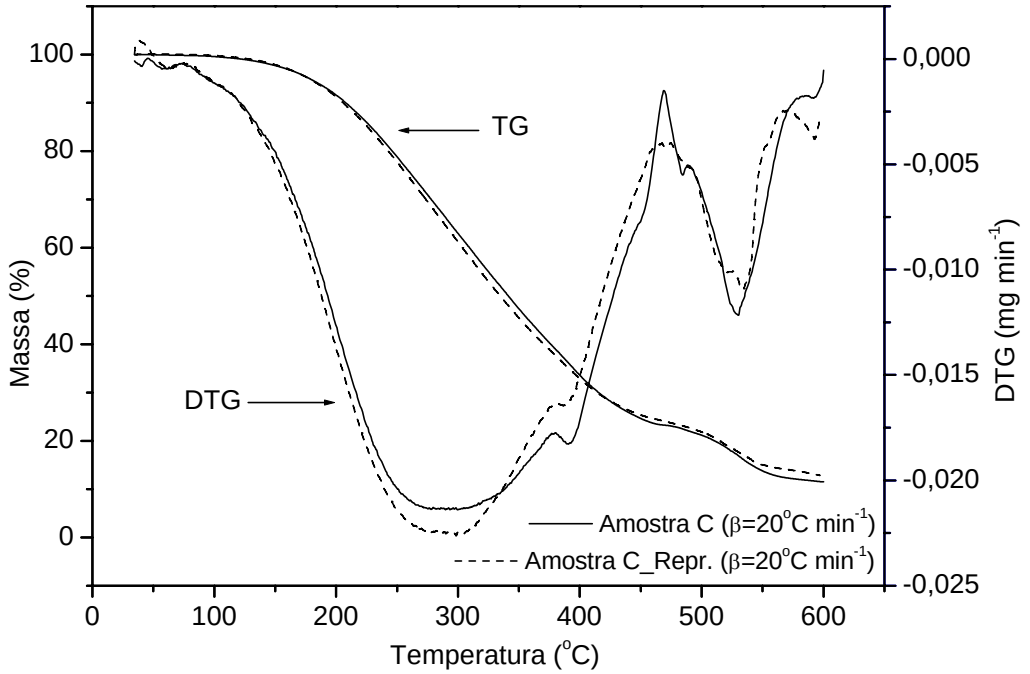

Figura 18: Curvas duplicatas TG/DTG da amostra C, β=20°C min^{-1}.

A Figura 19 mostra a comparação entre as curvas TG obtidas para a amostra A para as cinco razões de aquecimento. Cada curva apresentada é a média entre os dois experimentos.

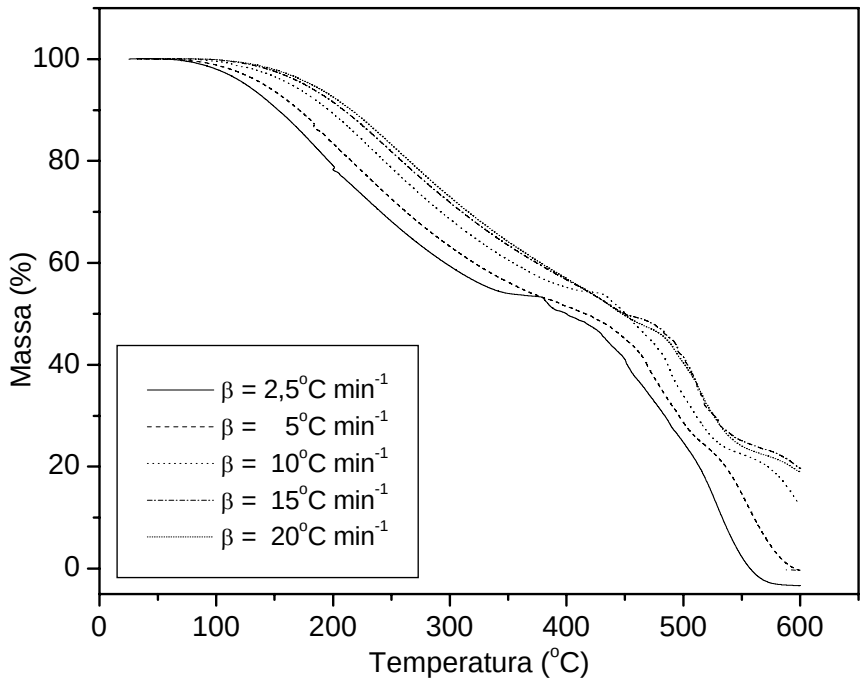

Figura 19: Curvas termogravimétricas da amostra A com cinco razões de aquecimento.

Observa-se na Figura 19 um comportamento análogo em todas as razões de aquecimento. Constata-se que com razões de aquecimento menores (2,5 e 5,0°C min^{-1}) a amostra sofre uma degradação completa até 600°C, portanto, não há resíduo no final do ensaio. Para as razões de aquecimento maiores (10,0; 15,0 e 20,0 °C min^{-1}), o percentual de massa remanescente no suporte da amostra é de aproximadamente 19 %.

A Figura 20 mostra as derivadas das curvas termogravimétricas apresentada na Figura 19.

A curva DTG evidencia a característica de cada amostra, podendo ser denominada como "impressão digital" do óleo. Os perfis destas curvas são parecidos, no sentindo de apontar as três regiões de degradação, contudo, cada amostra tem sua própria estrutura de picos complexos variando em posição e área. Nota-se que nas razões de aquecimento mais elevadas (10,0; 15,0 e 20,0 °C min^{-1}), há uma melhor visualização dos eventos.

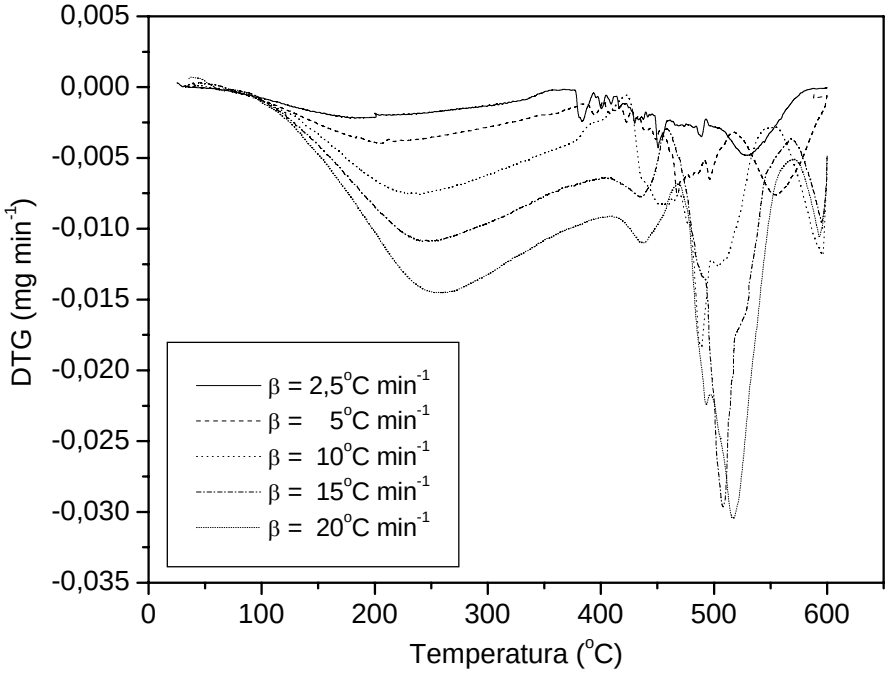

Figura 20: Curvas DTG da amostra A com cinco razões de aquecimento.

A Figura 21 mostra a comparação entre as curvas obtidas para a amostra B em todas as razões de aquecimento. As respectivas curvas DTG estão representada na Figura 22.

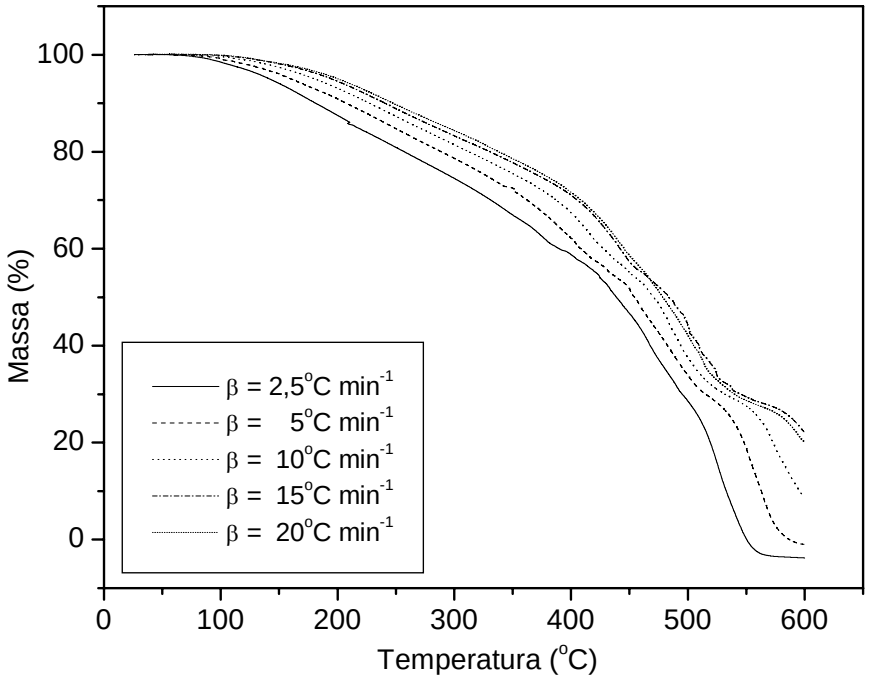

Figura 21: Curvas termogravimétricas da amostra B com cinco razões de aquecimento.

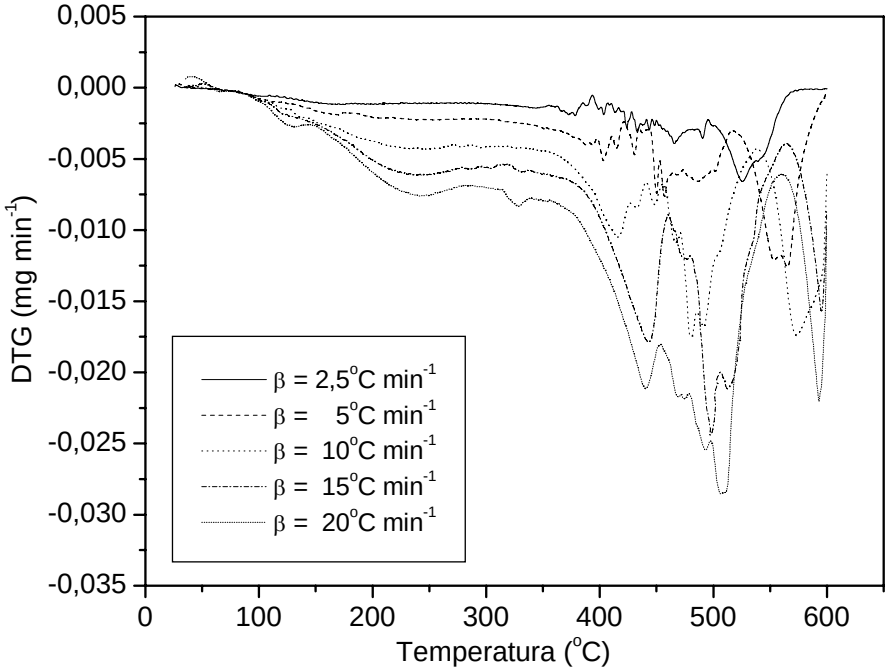

Figura 22: Curvas DTG da amostra B com cinco razões de aquecimento.

A Figura 23 mostra a comparação entre as curvas obtidas para a amostra C em todas as razões de aquecimento. As respectivas curvas DTG estão representada na Figura 24.

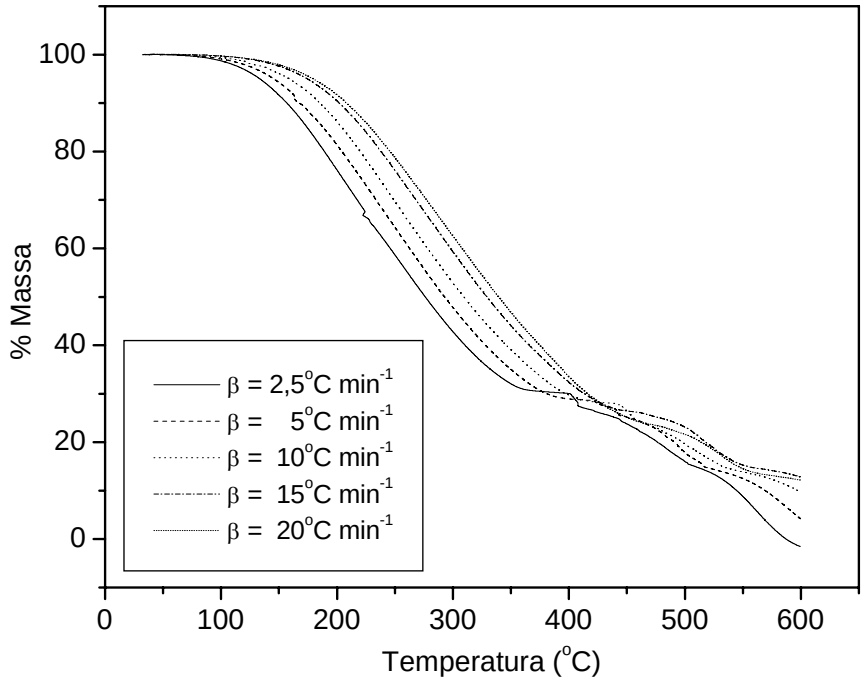

Figura 23: Curvas termogravimétricas da amostra C com cinco razões de aquecimento.

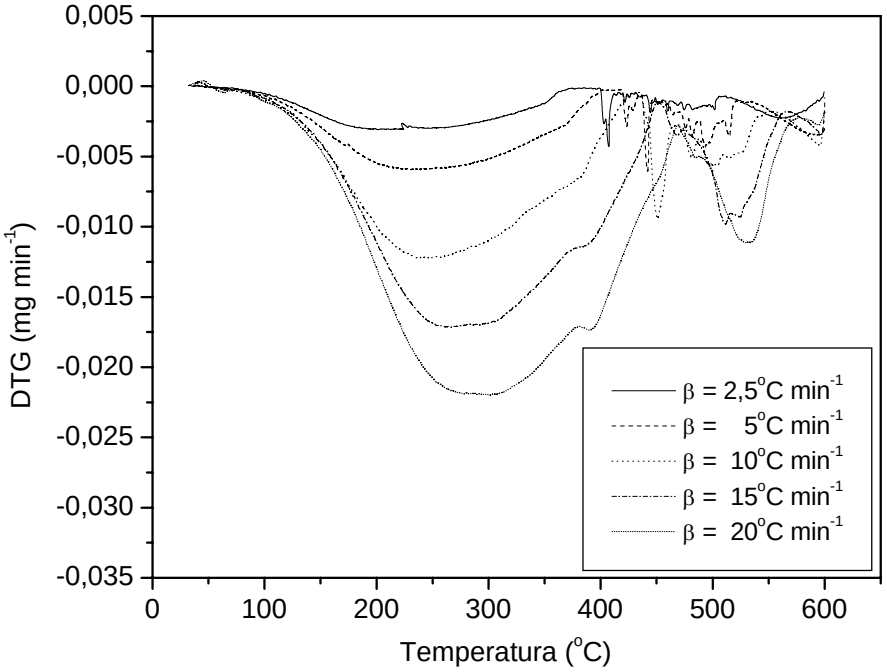

Figura 24: Curvas DTG da amostra C com cinco razões de aquecimento

4.3. CURVAS DTA

A Figura 25, Figura 26 e Figura 27 mostram as curvas DTA das amostras A, B e C respectivamente.

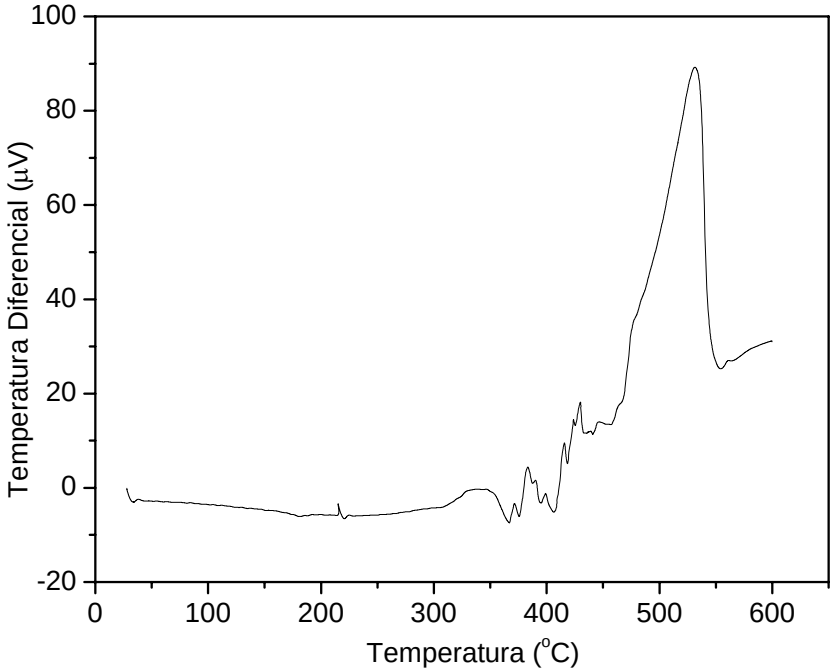

Figura 25: Curvas DTA da amostra A, β=5°C min^{-1}, 100 mL min^{-1}.

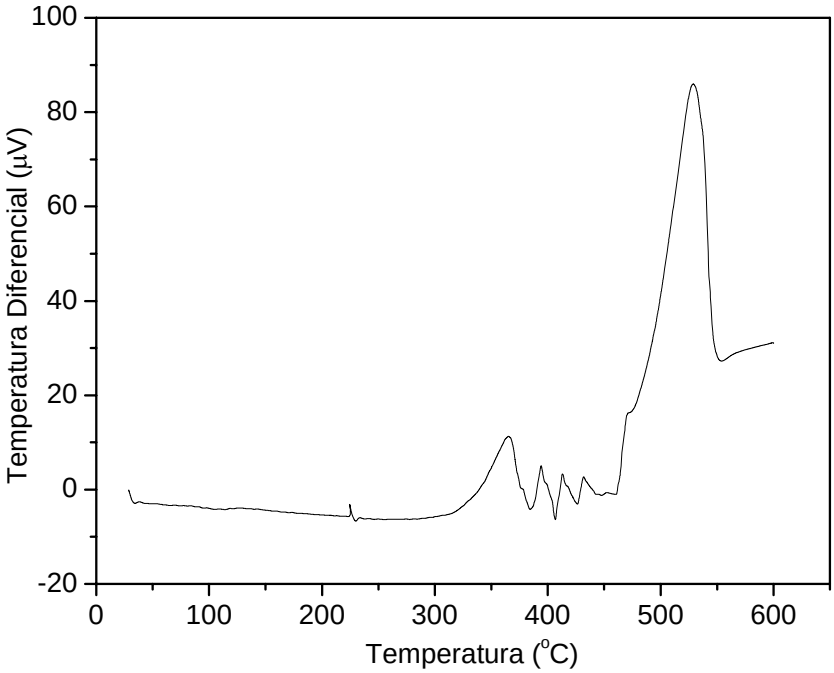

Figura 26: Curvas DTA da amostra B, β=5°C min^{-1}, 100 mL min^{-1}.

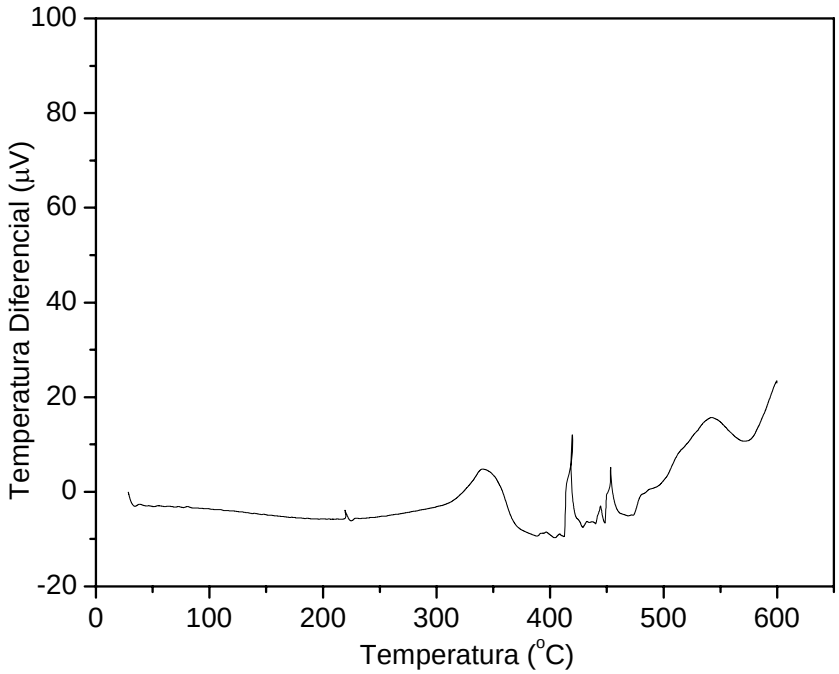

Figura 27: Curvas DTA da amostra C, β=5°C min^{-1}, 100 mL min^{-1}.

Nota-se que as amostras A e B (Figura 25 e Figura 26) possuem comportamentos semelhantes principalmente ao que se refere à terceira etapa de oxidação (HTO), ou seja, acima de 490°C.

Verifica-se que a amostra C apresenta comportamento distinto das demais amostras para esta etapa de degradação (Figura 27), ou seja, a amostra C possui uma baixa exotermicidade quando comparada com as amostras A e B. Porém é importante salientar que, em relação à primeira etapa de oxidação (LTO), o comportamento é semelhante e o pico deste evento está próximo de 350°C para as três amostras.

A seguir serão apresentados os gráficos das curvas TG e DTA com o objetivo de se identificar cada etapa de degradação e relacioná-la com o grau de exotermicidade.

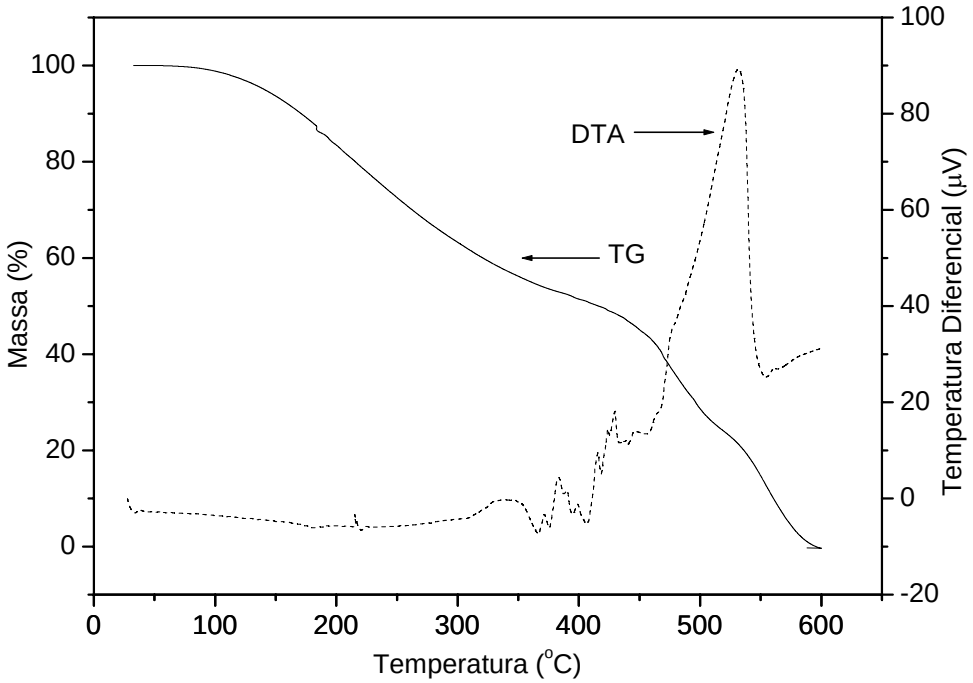

Figura 28: Curvas TG e DTA da amostra A, β=5°C min^{-1}, 100 mL min^{-1}.

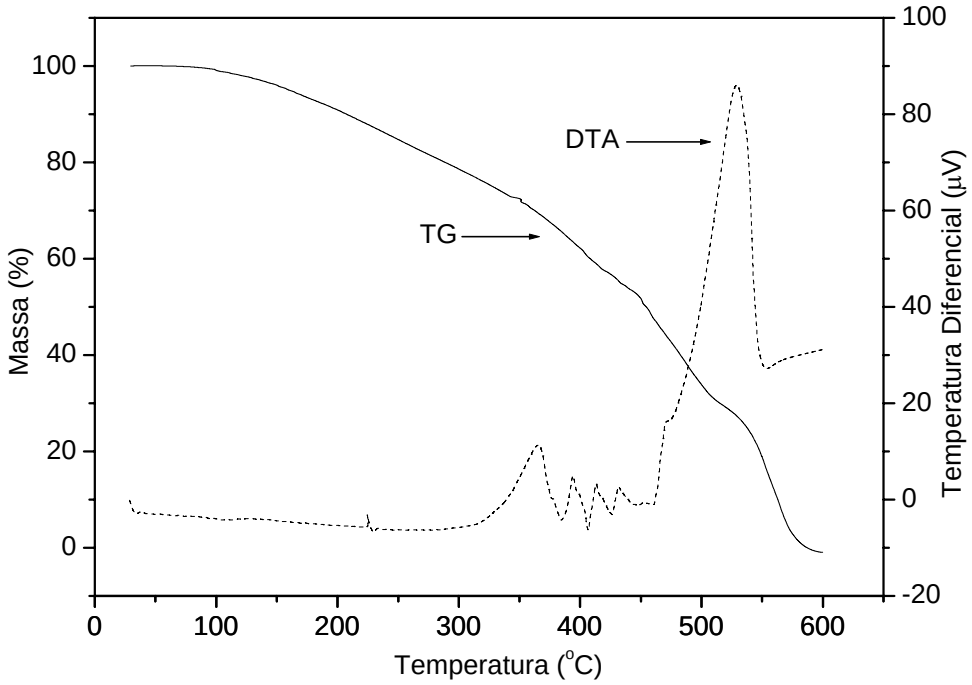

Figura 29: Curvas TG e DTA da amostra B, β=5°C min^{-1}, 100 mL min^{-1}.

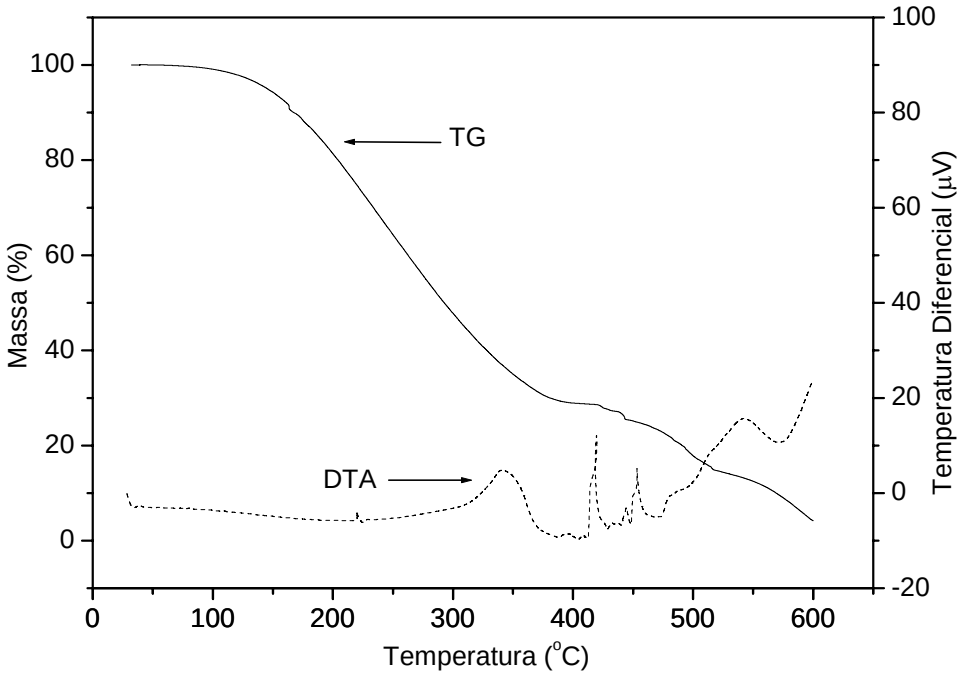

Figura 30: Curvas TG e DTA da amostra C, β=5°C min^{-1}, 100 mL min^{-1}.

Observando-se a Figura 28 e a Figura 29, na região entre 480 e 550°C, o processo de oxidação proporciona um elevado pico exotérmico para ambas as amostras. Os picos ocorrem em 532 e 527°C, respectivamente. Já para esta amostra C (Figura 30) não se observa um pico exotérmico tão acentuado nesta região.

4.3.1. DETERMINAÇÃO DA EXOTERMICIDADE DAS AMOSTRAS

Como mencionado anteriormente, a região escolhida para a determinação da energia de ativação corresponde ao processo de oxidação à baixa temperatura (LTO) sendo este caracterizado por um evento exotérmico. A técnica DTA caracteriza este evento e a área sob a curva DTA é proporcional ao calor envolvido neste processo, entretanto, este valor pode ser usado para se avaliar semiquantitativamente o calor de reação (WENDLANDT, 1986).

A Figura 31, Figura 32 e Figura 33 mostram as curvas DTA apenas na região LTO das amostras A, B e C notando-se picos exotérmicos em torno de 384, 366 e 340°C respectivamente.

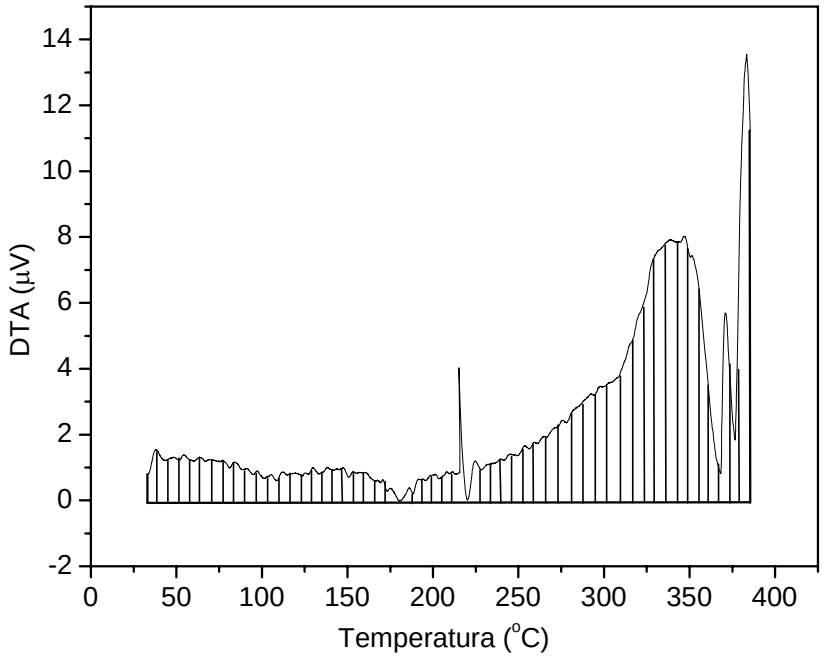

Figura 31: Cálculo da área da curva DTA da amostra A, β=5°C min^{-1}, 100 mL min^{-1}.

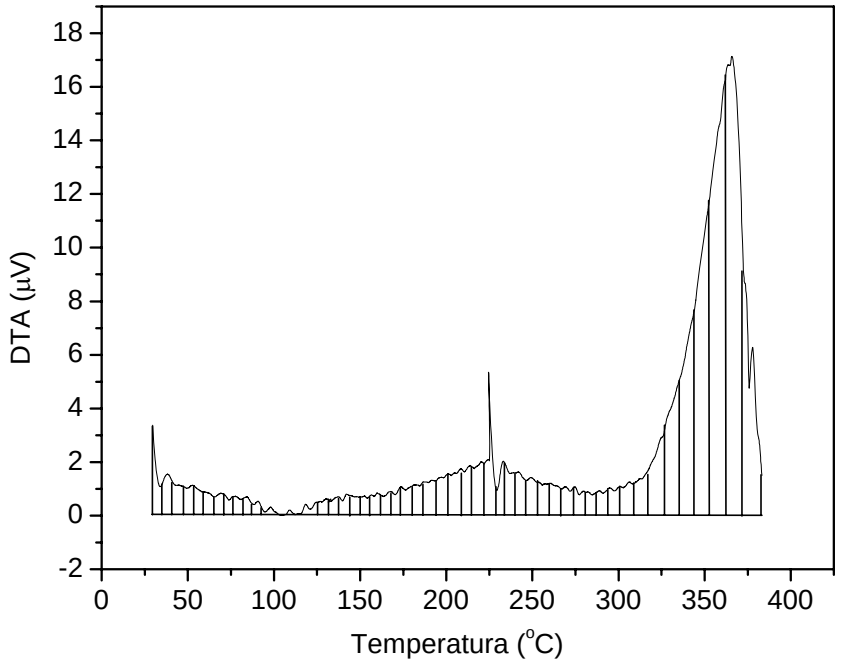

Figura 32: Cálculo da área da curva DTA da amostra B, β=5°C min^{-1}, 100 mL min^{-1}.

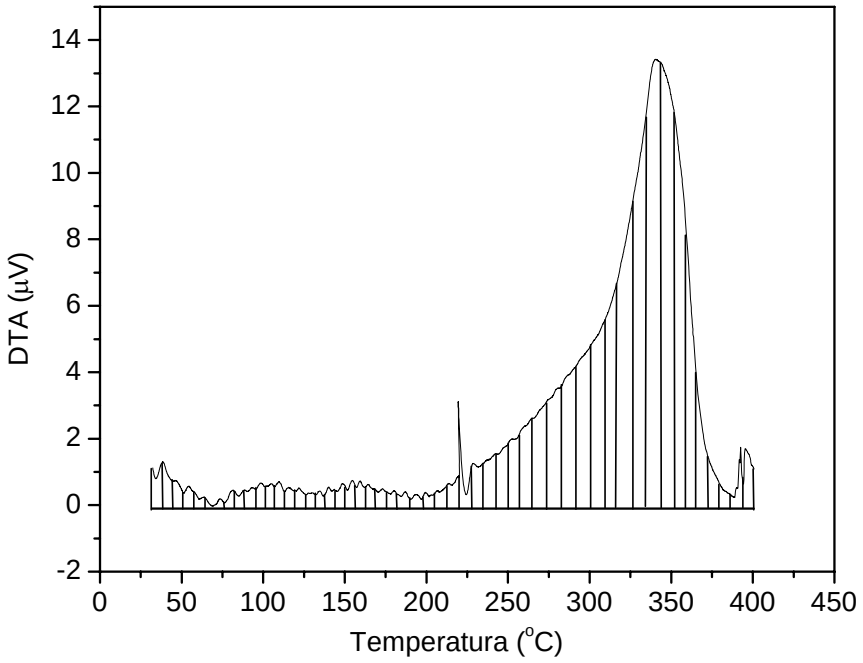

Figura 33: Cálculo da área da curva DTA da amostra C, β=5°C min^{-1}, 100 mL min^{-1}.

Como estas curvas apresentam uma certa irregularidade em seu formato devido ao alto grau de complexidade de degradação, as áreas correspondentes a esse evento são designadas de uma forma mais "correta" como sendo uma "área aproximada". Assim, para se obter um melhor entendimento, a linha de base e a área calculada encontra-se hachurada na Figura 31, Figura 32 e Figura 33. A extensão da curva DTA foi escolhida com base na mesma região em que se fizeram os cortes das curvas TG e DTG. Esse cortes estão na Tabela 3.

As áreas correspondentes a essa região LTO nas curvas DTA para as três amostras estudadas foram:

- Amostra A = 817μV°C
- Amostra B = 836μV°C
- Amostra C = 916 μV°C

Por meio do cálculo da área das curvas DTA foi possível determinar que a amostra C é mais exotérmica que as outras duas no que se refere à região LTO. Porém, esse grau de exotermicidade pode ser usado apenas como um parâmetro semiquantitativo na avaliação das amostras.

4.4. CÁLCULOS PARA O ESTUDO CINÉTICO

4.4.1. CONVERSÃO (α)

A conversão foi obtida por meio da relação descrita no item 3.4.1. Selecionou-se a região de degradação a ser estuda nas curvas TG, no caso, oxidação à baixa temperatura (LTO). Fez-se um corte na curva TG a fim de que os cálculos de conversão e energia de ativação fossem realizados apenas para a região estudada. Na Tabela 3 estão descritas as temperaturas de pico das curvas DTG para as três amostras em cada razão de aquecimento. Fizeram-se todos os cortes seguindo a mesma metodologia, tomando-se como base o primeiro pico pronunciado nas curvas DTG.

Tabela 3: Temperatura de pico da curva DTG para as amostras A, B e C para cada razão de aquecimento.

	Amostra A	Amostra B	Amostra C
β (°C/min)	Temp. Pico (°C)	Temp. Pico (°C)	Temp. Pico (°C)
2,5	359	393	375
5,0	384	422	402
10,0	421	441	432
15,0	458	460	450
20,0	468	453	469

Na Figura 34, Figura 35 e Figura 36 apresentam-se as curvas de conversão obtidas para as amostras A, B e C respectivamente.

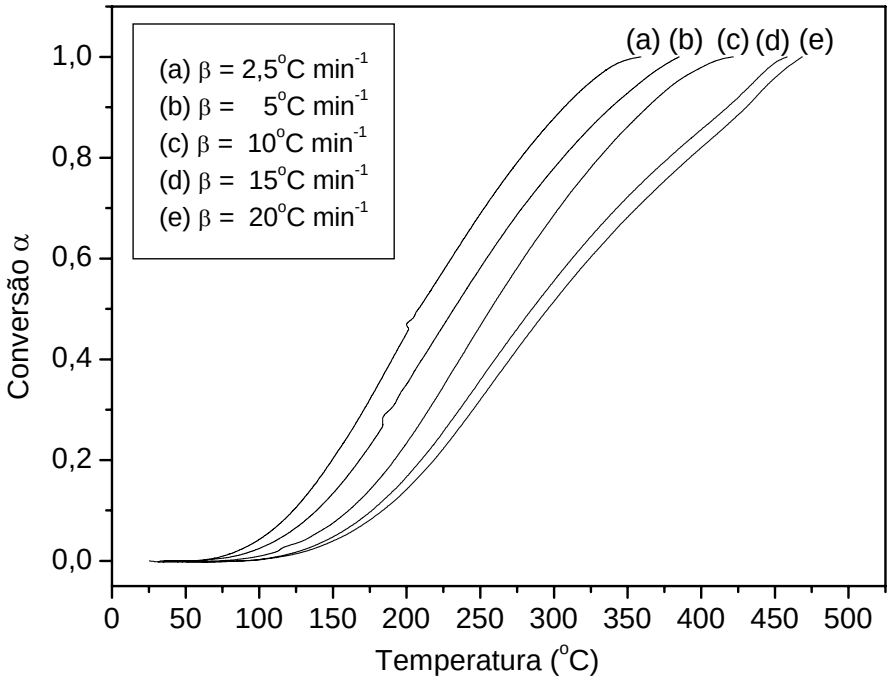

Figura 34: Conversão (α) em função da temperatura (°C) (Amostra A).

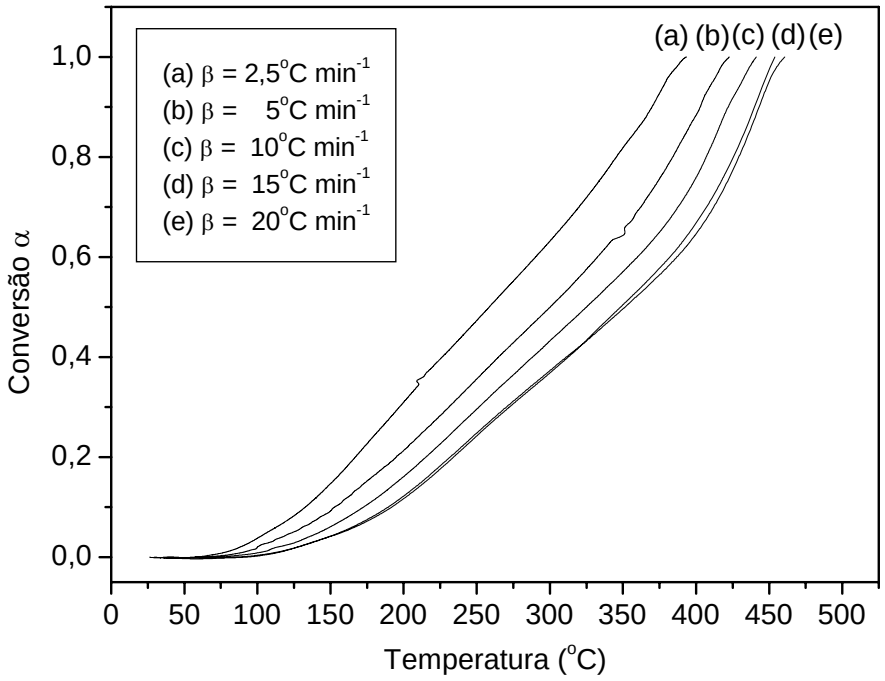

Figura 35: Conversão (α) em função da temperatura (°C) (Amostra B).

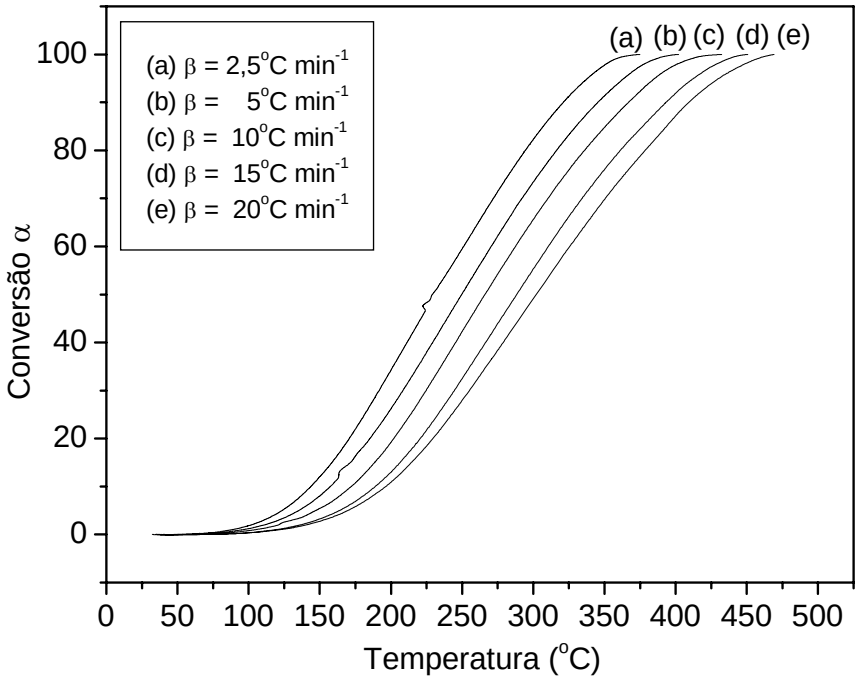

Figura 36: Conversão (α) em função da temperatura (°C) (Amostra C).

4.4.2. DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

4.4.2.1. Método ASTM E 1641 – Flynn e Wall

Os cálculos da energia de ativação são feitos a partir da conversão em cinco razões de aquecimento como apresentadas.

O método ASTM E 1641 salienta que, valores de energia de ativação são independentes da ordem de reação nos primeiros estágios de decomposição. Esta mesma suposição não é valida para os últimos estágios e deve ser tomada com cautela. Sugere-se que os cálculos devam ser feitos em diferentes níveis de decomposição, por exemplo, 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0%. Resultados consistentes para todas as conversões validam o método para a extensão das conversões examinadas.

Os cálculos de E_a da região de oxidação à baixa temperatura (LTO) neste trabalho tomaram como base as seguintes conversões: 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0 e 80,0%.

A seguir será apresentada a seqüência dos resultados obtidos para finalmente se calcular a energia de ativação para cada amostra (A, B e C). Nesta seqüência estão:

- a curva de conversão (α) versus temperatura (°C) com indicação das conversões selecionadas (Figura 37, Figura 39 e Figura 41);
- a tabela constando a temperatura em °C correspondente a cada conversão (Tabela 4, Tabela 8 e Tabela 12);
- a tabela constando a temperatura em K correspondente a cada conversão (Tabela 5, Tabela 9 e Tabela 13);
- a tabela constando o inverso da temperatura em K e o logβ (Tabela 6, Tabela 10 e Tabela 14);
- o gráfico dos pontos logβ versus $1/T_\alpha$ para obtenção das retas (Figura 38 Figura 40 e Figura 42) e,
- a tabela constando os valores de energia de ativação de acordo com a descrição no item 3.4.2.1. (Tabela 7, Tabela 11e Tabela 15).

RESULTADOS OBTIDOS PARA A AMOSTRA A

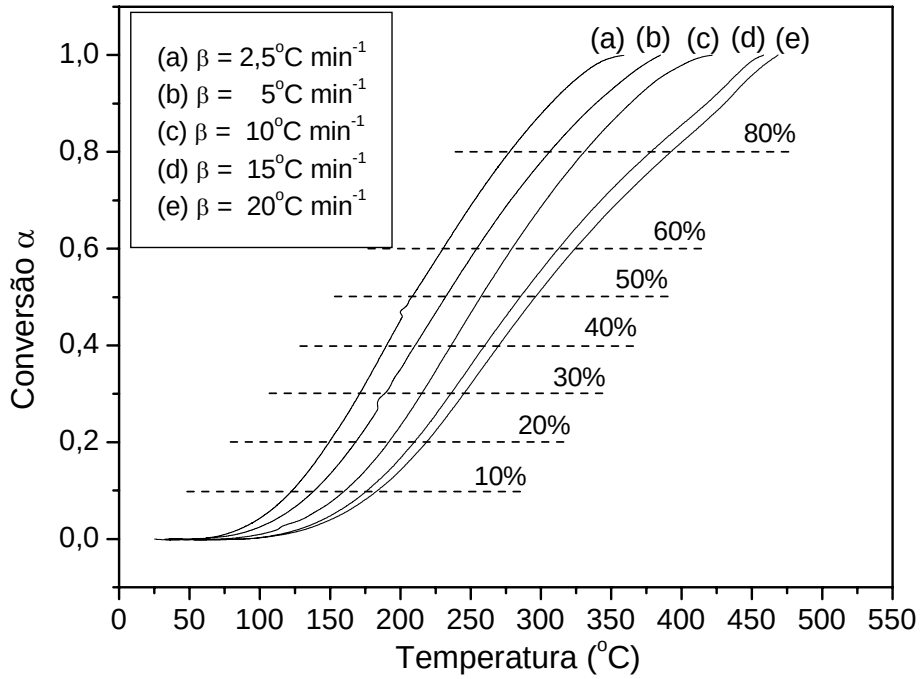

Figura 37: Conversão (α) em função da temperatura (°C) com indicação das conversões selecionadas (Amostra A).

Tabela 4: Temperaturas (°C) correspondentes a cada conversão (α) para as cinco razões de aquecimento (Amostra A).

	α 10%	**α 20%**	**α 30%**	**α 40%**	**α 50%**	**α 60%**	**α 80%**
β(°C/min)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)
2,5	121,95	148,63	170,63	190,06	207,85	230,78	277,13
5,0	138,80	166,89	188,89	209,72	231,72	254,66	306,62
10,0	161,27	190,76	215,57	236,40	257,00	278,53	330,49
15,0	175,31	209,02	235,23	258,82	285,09	312,24	378,24
20,0	183,74	218,85	245,06	270,11	296,32	324,88	392,28

Tabela 5: Temperaturas (K) correspondentes a cada conversão (α) para as cinco razões de aquecimento (Amostra A).

	α 10%	**α 20%**	**α 30%**	**α 40%**	**α 50%**	**α 60%**	**α 80%**
β(°C/min)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)
2,5	395,10	421,78	443,78	463,21	481,00	503,93	550,28
5,0	411,95	440,04	462,04	482,87	504,87	527,81	579,77
10,0	434,42	463,91	488,72	516,44	530,15	551,68	603,64
15,0	448,46	482,17	508,38	532,02	558,24	585,39	651,39
20,0	456,89	492,0	518,21	543,26	569,47	598,03	665,43

Tabela 6: Inverso da temperatura (K) correspondente a cada conversão (α) e log da razão de aquecimento (β) (Amostra A).

	α 10%	**α 20%**	**α 30%**	**α 40%**	**α 50%**	**α 60%**	**α 80%**
log β	10^3/T (K)	10^3/T (K)	10^3/T (K)	10^3/T (K)	10^3/T (K)	10^3/T (K)	10^3/T (K)
0,398	2,53	2,37	2,25	2,16	2,08	1,98	1,82
0,699	2,43	2,27	2,16	2,07	1,98	1,89	1,72
1,000	2,30	2,16	2,05	1,94	1,89	1,81	1,66
1,176	2,23	2,07	1,97	1,88	1,79	1,71	1,54
1,301	2,19	2,03	1,93	1,84	1,76	1,67	1,50

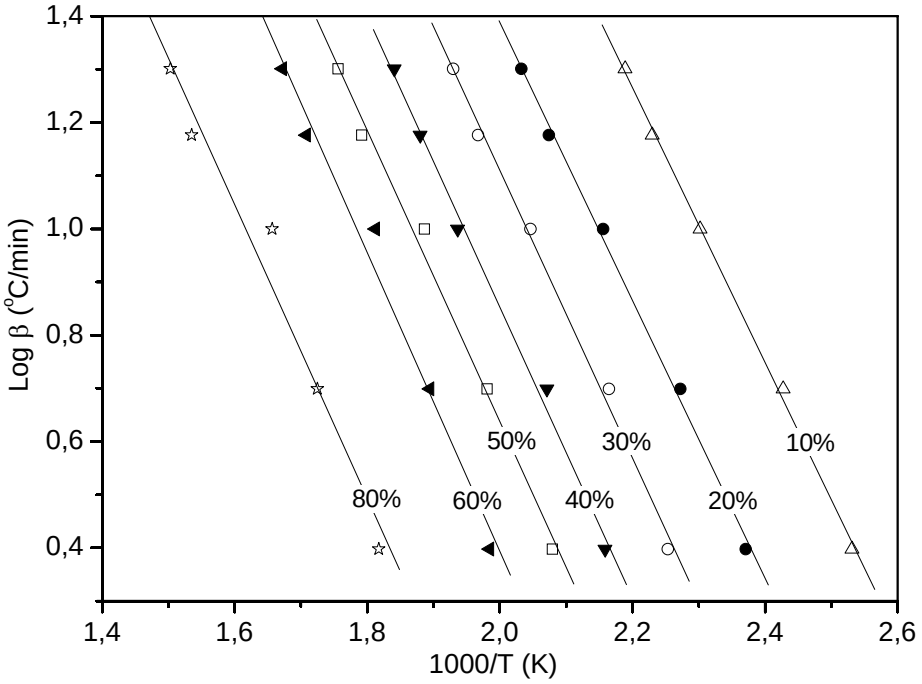

Figura 38: Logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) (Amostra A).

Tabela 7: Energia de Ativação aproximada para as conversões de 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0 e 80,0% (Amostra A).

Conversão (%)	E_{aprox} (cont=0,457) (kJ mol^{-1})	$E/RT_{(aprox.)}$	Constante *b* Reavaliada	Energia de Ativação (kJ mol^{-1})
10	48,00	12,03	0,5049	43,44
20	48,55	11,28	0,5099	43,52
30	50,76	11,18	0,5106	45,43
40	51,65	10,70	0,5138	45,94
50	50,86	10,20	0,5172	44,95
60	52,62	10,13	0,5176	46,45
80	52,25	9,07	0,5248	45,50

RESULTADOS OBTIDOS PARA A AMOSTRA B

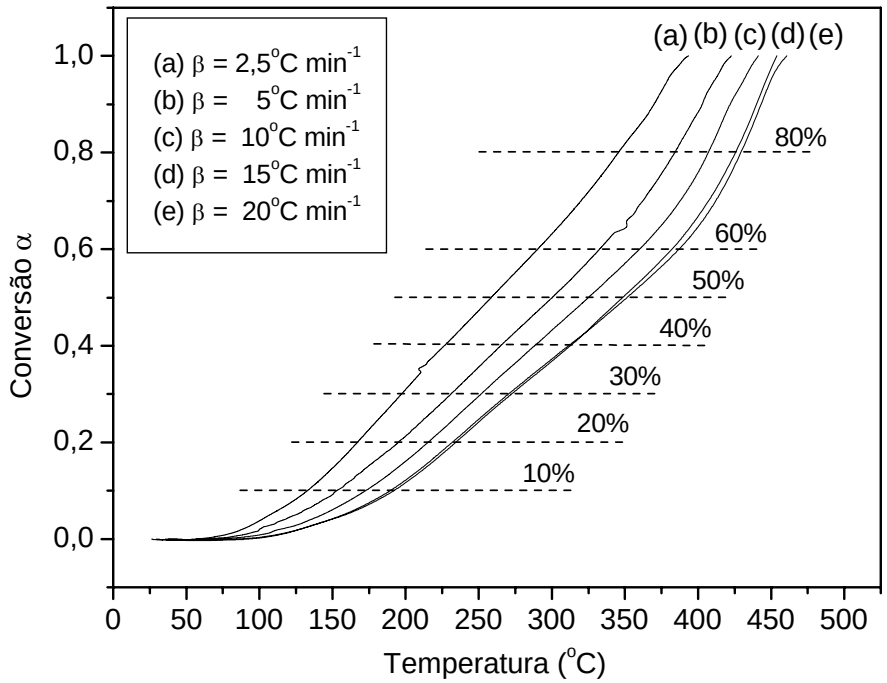

Figura 39: Conversão (α) em função da temperatura (°C) com indicação das conversões selecionadas (Amostra B).

Tabela 8: Temperaturas (°C) correspondentes a cada conversão (α) para as cinco razões de aquecimento (Amostra B).

	α 10%	**α 20%**	**α 30%**	**α 40%**	**α 50%**	**α 60%**	**α 80%**
β(°C/min)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)
2,5	132,67	166,92	197,10	226,36	258,56	290,24	345,45
5,0	152,63	194,87	230,92	264,78	300,28	332,54	384,05
10,0	172,36	215,22	251,40	287,97	324,91	359,87	406,87
15,0	189,29	231,66	270,06	311,11	351,34	386,78	429,08
20,0	191,67	234,15	272,32	312,28	348,32	381,76	425,42

Tabela 9: Temperaturas (K) correspondentes a cada conversão (α) para as cinco razões de aquecimento (Amostra B).

	α 10%	**α 20%**	**α 30%**	**α 40%**	**α 50%**	**α 60%**	**α 80%**
β(°C/min)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)
2,5	405,82	440,07	470,25	499,51	531,71	563,39	618,60
5,0	425,78	468,02	504,07	537,93	573,43	605,69	657,20
10,0	445,51	488,37	524,55	561,12	598,06	633,02	680,02
15,0	462,44	504,81	543,21	584,26	624,49	659,93	702,23
20,0	464,82	507,30	545,47	585,43	621,47	654,91	698,57

Tabela 10: Inverso da temperatura (K) correspondente a cada conversão (α) e log da razão de aquecimento (β) (Amostra B).

	α 10%	**α 20%**	**α 30%**	**α 40%**	**α 50%**	**α 60%**	**α 80%**
log β	10^3/T (K)	10^3/T (K)	10^3/T (K)	10^3/T (K)	10^3/T (K)	10^3/T (K)	10^3/T (K)
0,398	2,46	2,27	2,13	2,00	1,88	1,77	1,62
0,699	2,35	2,14	1,98	1,86	1,74	1,65	1,52
1,000	2,24	2,05	1,91	1,78	1,67	1,58	1,47
1,176	2,16	1,98	1,84	1,71	1,60	1,52	1,42
1,301	2,15	1,97	1,83	1,71	1,61	1,53	1,43

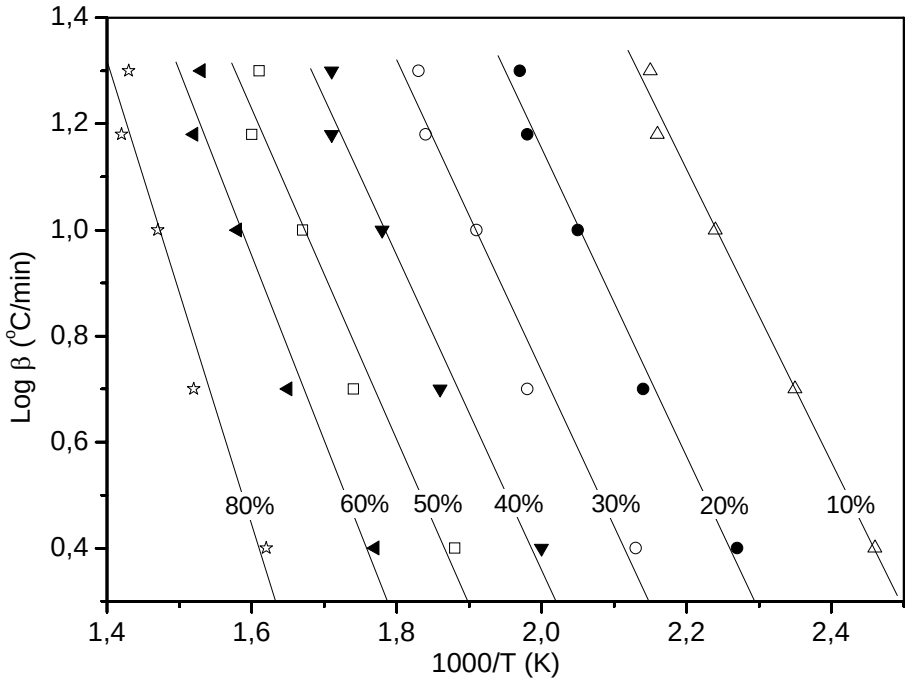

Figura 40: Logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) (Amostra B).

Tabela 11: Energia de Ativação aproximada para as conversões de 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0 e 80,0% (Amostra B).

Conversão (%)	E_{aprox} (cont=0,457) (kJ mol^{-1})	E/RT (aprox.)	Constante *b* Reavaliada	Energia de Ativação (kJ mol^{-1})
10	52,53	12,96	0,5001	48,00
20	54,56	12,17	0,5045	49,42
30	56,03	11,56	0,5080	50,40
40	55,92	10,68	0,5129	49,82
50	60,48	10,86	0,5119	54,00
60	66,24	11,29	0,5095	59,41
80	88,78	14,62	0,4908	82,66

RESULTADOS OBTIDOS PARA A AMOSTRA C

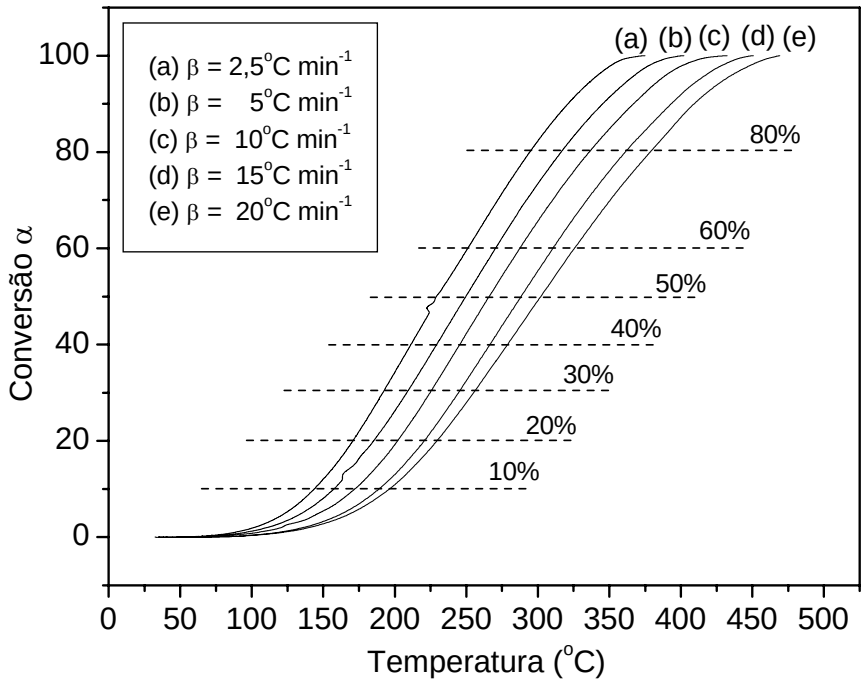

Figura 41: Conversão (α) em função da temperatura (°C) com indicação das conversões selecionadas (Amostra C).

Tabela 12: Temperaturas (°C) correspondentes a cada conversão (α) para as cinco razões de aquecimento (Amostra C).

	α 10%	**α 20%**	**α 30%**	**α 40%**	**α 50%**	**α 60%**	**α 80%**
β(°C/min)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)	T (°C)
2,5	143,01	170,41	190,06	210,19	228,91	250,68	293,98
5,0	157,06	184,44	208,31	228,44	248,57	270,34	316,45
10,0	171,10	201,30	223,76	243,89	265,43	287,19	336,11
15,0	187,95	219,55	243,42	264,96	287,89	309,66	359,98
20,0	196,38	229,38	254,66	279,00	301,94	325,11	378,24

Tabela 13: Temperaturas (K) correspondentes a cada conversão (α) para as cinco razões de aquecimento (Amostra C).

	α 10%	**α 20%**	**α 30%**	**α 40%**	**α 50%**	**α 60%**	**α 80%**
β(°C/min)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)	T (K)
2,5	416,16	443,56	463,21	483,34	502,06	523,83	567,13
5,0	430,21	457,59	481,46	501,59	521,72	543,49	589,60
10,0	444,25	474,45	496,91	517,04	538,58	560,34	609,26
15,0	461,10	492,70	516,57	538,11	561,04	582,81	633,13
20,0	469,53	502,53	527,81	552,15	575,09	598,26	651,39

Tabela 14: Inverso da temperatura (K) correspondente a cada conversão (α) e log da razão de aquecimento (β) (Amostra C).

	α 10%	**α 20%**	**α 30%**	**α 40%**	**α 50%**	**α 60%**	**α 80%**
log β	10^3/T (K)	10^3/T (K)	10^3/T (K)	10^3/T (K)	10^3/T (K)	10^3/T (K)	10^3/T (K)
0,398	2,40	2,25	2,16	2,07	1,99	1,91	1,76
0,699	2,32	2,19	2,08	1,99	1,92	1,84	1,70
1,000	2,25	2,11	2,01	1,93	1,86	1,78	1,64
1,176	2,17	2,03	1,94	1,86	1,78	1,72	1,58
1,301	2,13	1,99	1,89	1,81	1,74	1,67	1,54

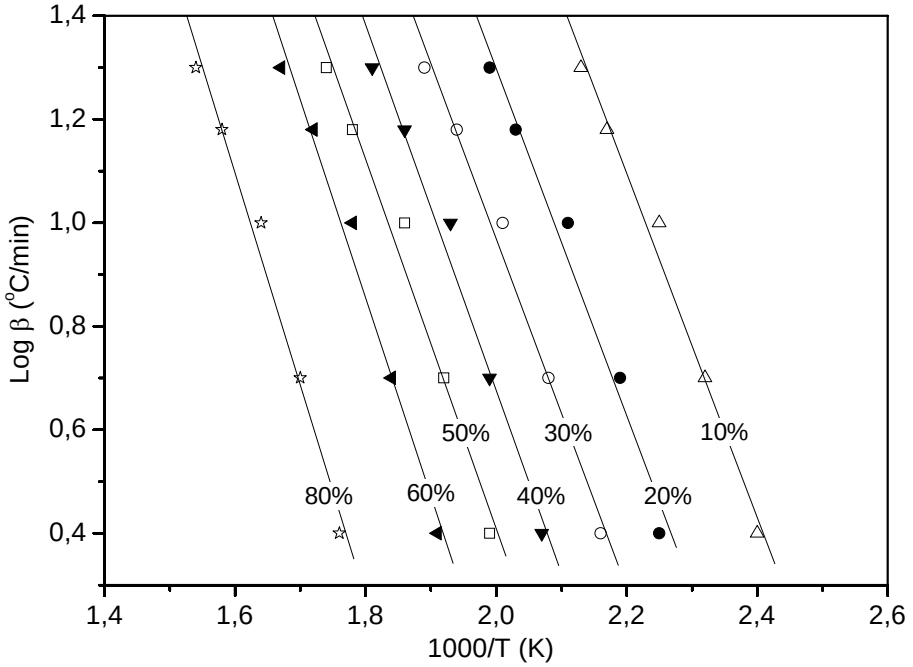

Figura 42: Logaritmo da razão de aquecimento (logβ) versus o inverso da temperatura (K) (Amostra C).

Tabela 15: Energia de Ativação aproximada para as conversões de 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0 e 80,0% (Amostra C).

Conversão (%)	E_{aprox} (cont=0,457) (kJ mol^{-1})	E/RT (aprox.)	Constante *b* Reavaliada	Energia de Ativação (kJ mol^{-1})
10	60,15	15,17	0,4906	56,03
20	62,10	14,60	0,4929	57,58
30	62,18	13,88	0,4957	57,33
40	63,72	13,64	0,4966	58,64
50	64,96	13,32	0,4979	59,62
60	69,18	13,67	0,4965	63,67
80	72,03	13,02	0,4990	65,97

Tabela 16: Energia de Ativação aproximada para as conversões de 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0 e 80,0% para as amostra A, B e C pelo método ASTM E 1641.

	Amostra A	Amostra B	Amostra C
Conversão (%)	Energia de Ativação (kJ mol^{-1})	Energia de Ativação (kJ mol^{-1})	Energia de Ativação (kJ mol^{-1})
10	43,44	48,00	56,03
20	43,52	49,42	57,58
30	45,43	50,40	57,33
40	45,94	49,82	58,64
50	44,95	54,00	59,62
60	46,45	59,41	63,67
80	45,50	82,66	65,97

A Figura 43, Figura 44 e Figura 45 mostram a energia de ativação para as 50 conversões ($0,02 \leq \alpha \leq 1$).

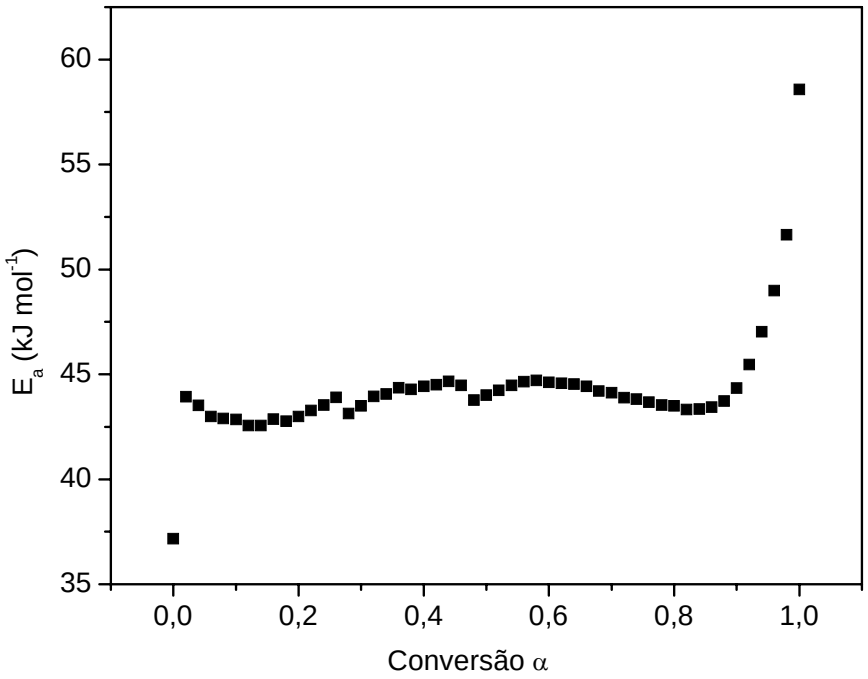

Figura 43: Energia de Ativação (E_a) em função da conversão (α) (Amostra A).

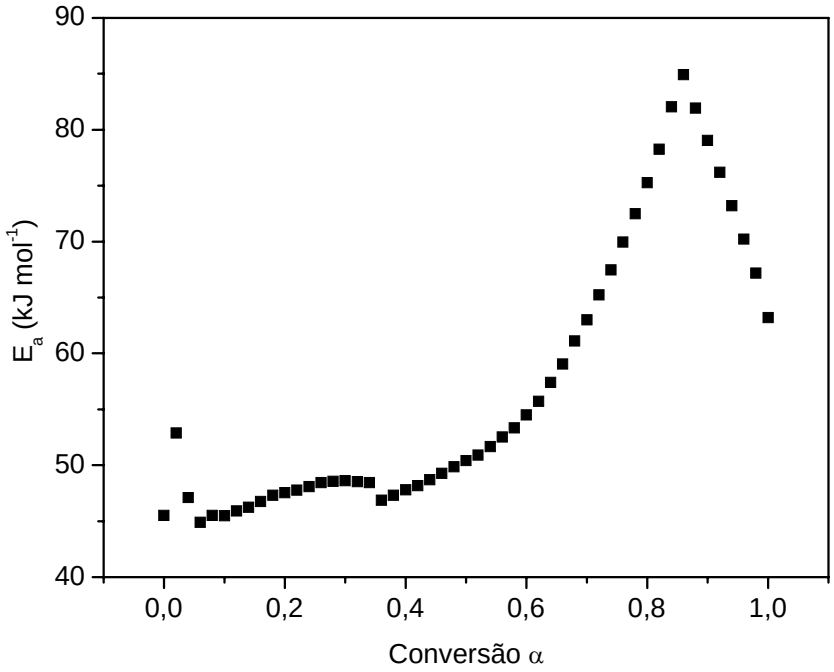

Figura 44: Energia de Ativação (E_a) em função da conversão (α) (Amostra B).

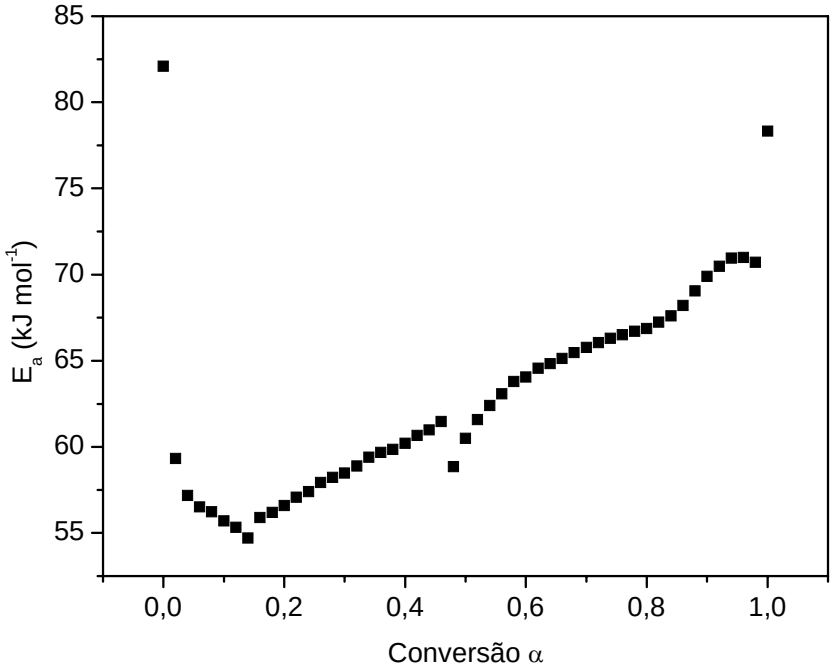

Figura 45: Energia de Ativação (E_a) em função da conversão (Amostra C).

Observa-se que cada curva de energia de ativação em função da conversão apresenta um perfil distinto e isto ocorre em função da característica de cada amostra, ou seja, devido à composição de cada amostra. Diferentes substâncias participam do

processo tanto em relação à degradação quanto à formação de novas substâncias nos vários estágios de decomposição.

4.4.2.2. Método Model Free Kinetics

Embora ambos os métodos apresentem equacionamentos diferentes (como descrito nos Itens 2.3.3 e 2.3.4) as curvas de energia de ativação em função da conversão são semelhantes.

A Figura 46, Figura 47 e Figura 48 apresentam estas curvas para os métodos em questão.

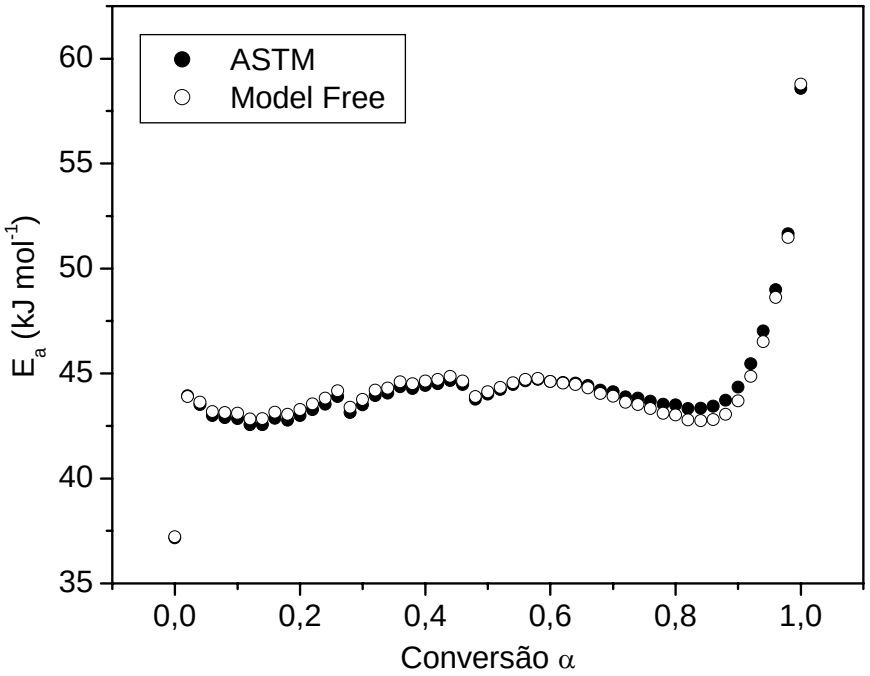

Figura 46: Comparação das curvas de energia de ativação (E_a) em função da conversão obtidas pelos métodos ASTM E 1641 e *Model Free Kinetics* (Amostra A).

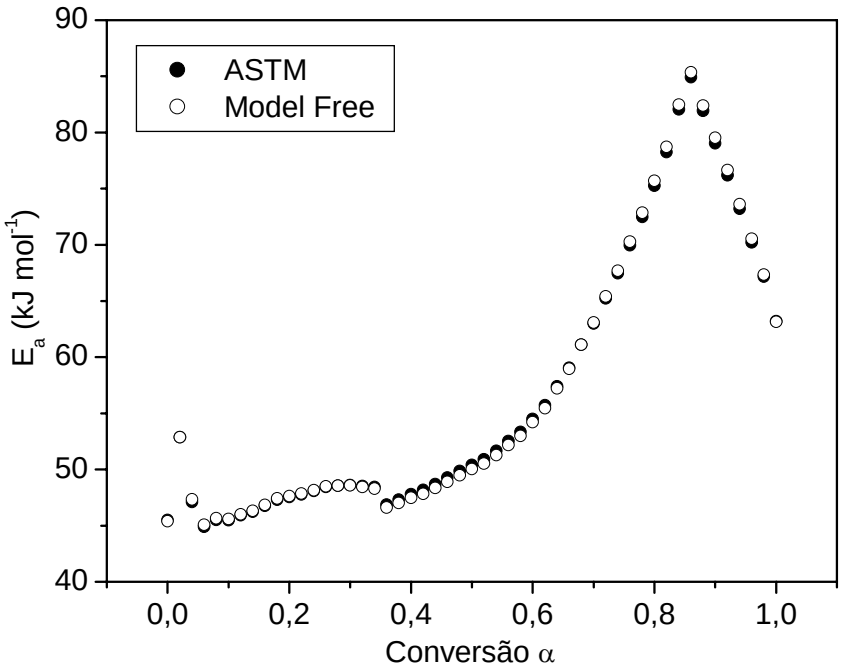

Figura 47: Comparação das curvas de energia de ativação (E_a) em função da conversão obtidas pelos métodos ASTM E 1641 e *Model Free Kinetics* (Amostra B).

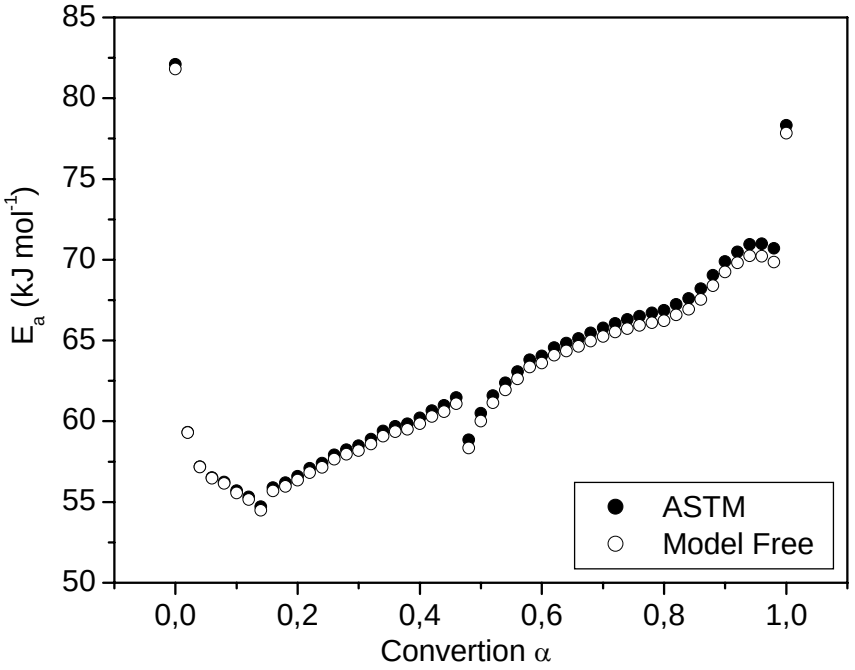

Figura 48: Comparação das curvas de energia de ativação (E_a) em função da conversão obtidas pelos métodos ASTM E 1641 e *Model Free Kinetics* (Amostra C).

Kök (2003) enfatiza que o estudo cinético não-isotérmico no processo de combustão é extremamente complexo para combustíveis fósseis devido à presença de um numeroso complexo de componentes e suas reações paralelas e consecutivas.

Esta observação também é valida para o presente estudo, pois a partir das curvas de Ea em função da conversão nota-se este comportamento caracterizado por processos complexos, isto é, como por exemplo, a Figura 46 apresenta um elevado valor de E_a para conversão entre 0,9 e 1, podendo-se, provavelmente, atribuir esse fenômeno à influência de reações subseqüentes.

Comportamentos semelhantes podem ser notados também na Figura 47 para a faixa de conversão entre 0,8 e 0,9.

Neste processo de degradação térmica, a E_a varia ao longo das conversões e essa variação é demonstrada na Tabela 17. Nesta tabela estão apresentadas as energias de ativação média para as seguintes faixas de conversão: 0,1 a 0,3; 0,3 a 0,5; 0,5 a 0,7 e 0,7 a 0,9. Estes valores foram obtidos por meio de ambos os métodos estudados.

Tabela 17: Energia de ativação aproximada em faixas de conversões (α) para os métodos ASTM E 1641 e *Model Free Kinetics* para as amostras A, B e C com os receptivos desvios padrões.

	Amostra A		Amostra B		Amostra C	
	Ea (kJ mol^{-1})		Ea (kJ mol^{-1})		Ea (kJ mol^{-1})	
Faixa de Conversão	ASTM	*MODEL FREE*	ASTM	*MODEL FREE*	ASTM	*MODEL FREE*
0,1 a 0,3	43,1 ± 0,4	43,3 ± 0,4	47,4 ± 1,0	47,5 ± 0,9	56,6 ± 1,2	56,4 ± 1,1
0,3 a 0,5	44,1 ± 0,4	44,4 ± 0,4	48,4 ± 1,0	48,1 ± 1,0	59,9 ± 0,8	59,6 ± 0,8
0,5 a 0,7	44,4 ± 0,2	44,4 ± 0,2	55,3 ± 3,7	55,0 ± 3,8	63,8 ± 1,4	63,3 ± 1,4
0,7 a 0,9	43,6 ± 0,3	43,2 ± 0,4	74,8 ± 6,8	75,2 ± 6,9	67,2 ± 1,0	66,6 ± 1,0
Média	**44,3 ± 2,7**	**44,3 ± 2,7**	**57,0±12,1**	**57,0±12,3**	**62,9 ± 5,9**	**62,6 ± 5,8**

Pode-se notar pelos resultados mostrados na Tabela 17, que os valores de energia de ativação para a amostra A apresentam-se praticamente constantes entre as faixas de conversão de 0,1 a 0,9. Já a amostra B, teve uma variação maior entre essas faixas de conversão o que ocasionou um desvio padrão maior (12,1 e 12,3 para os métodos ASTM e *Model Free Kinetics* respectivamente). Na amostra C notou-se que, a energia de ativação sofre um aumento gradativo, de 56,4 kJ mol^{-1} para α=0,1 a 0,3 e 67,3 kJ mol^{-1} para α=0,7 a 0,9, pelo o método ASTM.

Esses resultados sugerem que os valores de energia de ativação não distinguem com clareza um óleo de outro, mas apontam uma tendência de comportamento. Além disso, pode se estabelecer uma correlação entre a Ea e o grau de exotermicidade, isto é, ambas as medidas são diretamente proporcionais. Esses valor são mostrados na Tabela 18.

Tabela 18: Comparação entre a energia de ativação para os métodos ASTM E 1641 e *Model Free Kinetics* com o grau de exotermicidade para as amostras A, B e C.

	ASTM E_a (kJ mol^{-1})	*MODEL FREE* E_a (kJ mol^{-1})	Grau de Exotermicidade (μV°C)
Amostra A	44,3 ± 2,7	44,3 ± 2,7	817
Amostra B	57,0 ± 12,1	57,0 ± 12,3	836
Amostra C	62,9 ± 5,9	62,6 ± 5,8	916

De acordo com a Equação (1) (apresentada no Capítulo 1) a energia de ativação está diretamente relacionada com o atraso de ignição. Contudo, com os resultados obtidos até o momento foi possível estabelecer uma conclusão parcial no que diz respeito à qualidade dos combustíveis em relação ao atraso de ignição. Para complementar esse estudo e se atingir uma conclusão mais abrangente, testes de bancada em motores ICO são requeridos, assim, será possível determinar a qualidade de um combustível tendo em vista a máxima eficiência, melhor desempenho no que tange torque e potência e melhora na emissão de poluentes.

Capítulo 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. CONCLUSÕES

- A degradação térmica dos óleos combustíveis é caracterizada por três regiões distintas denominadas, oxidação à baixa temperatura (LTO), depósito de combustível (FD) e oxidação à alta temperatura (HTO) e a curva DTG permite evidenciar estas regiões;
- Com o aumento da massa da amostra (3, 10 e 20 mg) verificou-se que os eventos ficavam mais pronunciados, porém limitou-se a utilizar 20 mg com o compromisso de não danificar o termopar do DTA devido ao possível transbordamento da amostra para fora do suporte;
- As vazões do gás de arraste (ar sintético) de 50 e 100 mL min^{-1} mostraram-se indiferentes;
- A determinação da energia de ativação por esses métodos mostrou-se adequada e a termogravimetria apresentou-se como uma ferramenta útil para essas análises;
- Para as três amostras estudadas, os valores obtidos de energia de ativação para a primeira região de degradação (LTO) em ambos os métodos foram próximos, porém apontam uma tendência de comportamento principalmente ao que se refere à qualidade do combustível em relação ao atraso de ignição;
- Correlacionou-se o grau de exotermicidade como a energia de ativação e concluiu-se que ambas são diretamente proporcionais.

5.2. SUGESTÕES

- Realizar experimentos com as três amostras estudadas em suporte de amostra de platina, pois será possível atingir temperaturas superiores a 600°C. Conseqüentemente, determinar a energia de ativação na região de oxidação à alta temperatura (HTO) e a partir dessa informação será possível determinar a reatividade global do combustível;
- Determinar a ordem da reação e o modelo de reação para cada etapa de degradação usando os métodos utilizados neste trabalho;
- Determinar a energia de ativação por meio de outros métodos cinéticos, tais como Coats e Redfern;
- Utilizar os métodos propostos neste estudo para determinar a energia de ativação de diesel, biodiesel e estabelecer a energia de ativação como um parâmetro o qual poderá especificar o combustível;
- Realizar testes em motores ICO como diferentes combustíveis para correlacionar o desempenho do motor com um determinado combustível e sua energia de ativação.

ALI, M. A.; SIDDIQUI, A. B.; ZAIDI, S. M. J. (1998). Thermal Analysis of Crude Oil and Comparison with SIMDIST and TBP Distillation Data, Journal of Thermal Analysis, v.51, p.307-19.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1999). ASTM E 1641/99: Decomposition Kinetics by Thermogravimetry. Philadelphia.

BARKIA, H.; BELKBIR, L.; JAYAWEERA, S. A. A. (2003). Oxidation Kinetics of Timahdit and Tarfaya Moroccan Oil Shale, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.71, p.97-106.

BELL, H. S. *Oil Shale and Shale Oils,* New York, D. Van Nostrand Company, INC, 1948, 157 p.

BROWN, M.E. *Introduction to Thermal Analysis,* London, Champan and Hall, 1988, 211 p.

BURGER, J. C.; SAHUQUET, B. C. (1972). Chemical Aspects of In-Situ Combustion – Heat of Combustion and Kinetics, Society of Petroleum. Engineers Journal. AIME, v.253, p.410-22.

BURNHAM, A. K.; BRAUN, R. L. (1999). Global kinetic analysis of complex materials, Energy&Fuel, v.13, p.1-22.

COATS, A.W.; REDFERN, J.P. (1964). Kinetics Parameters from Thermogravimetric Data, Nature, v.201, p.68-9.

DOYLE, C.D. (1961). Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data, Journal of Applied Polymer Science, v.5, p.285-292.

DOYLE, C.D. (1962). Estimating Isothermal life from Thermogravimetric Data, Journal of Applied Polymer Science, v.6, p.639-642.

DOYLE, C.D. (1966). IN: Techniques and Methods of "Polymer Evaluation" P.E.Slade and L.T. Jenkins, eds, Marcel-Dekker, New York, 1966, chap. 4 (in Wendlant)

DRICI, O.; VOSSOUGHI, S. (1985). Study of the surface area effect on crude oil

combustion by thermal analysis techniques, Journal of Petroleum Technology, p.731-5, April.

FLYNN, J.H. (1983). The isoconversional method for determination of energy of activation at constant heating rates, Journal of Themal Analysis, v.27, p.95-102.

FLYNN, J.H.; WALL, L.A. (1966). A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data, Pollymer Letters, v.4, p.323-8.

FRIEDMAM, H. (1964-1965). Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic. Journal of Polymer Science, v.6C, p. 183-195.

GONÇALVES, M.L.A. *et al.* (2001). Contribution of thermal analysis for characterization of asphaltenes from Brazilian crude oil, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.64, p.697-706.

HEYWOOD, J. (1988). *Internal Combustion Engine Fundamentals*, New York: McGraw-Hill, 930 p.

KÖK, M. V. (1993). Use of thermal equipment to evaluate crude oils, Thermochimica Acta, v.214, p.315-27.

KÖK, M. V. (2001). Thermal investigation of Seyitomer oil shale, Thermochimica Acta, v.369, p.149-55.

KÖK, M. V. (2002). Thermal analysis applications in fossil fuel science (Literature Survey), Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.68, p.1061-77.

KÖK, M. V. (2003). Effect of metal oxide in light oil combustion, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.73, p.241-6.

KÖK, M. V.; HUGHES, R.; PRICE, D. (1996). High pressure TGA analysis of crude oils, Thermochimica Acta, v.287, p.91-9.

KÖK, M. V.; KARACAN, O. (1998). Pyrolysis analysis and kinetics of crude oil, Journal of Thermal Analysis, v.52, p.781-8.

KÖK, M. V.; KESKIN, C. (2001). Comparative combustion kinetics for in situ combustion process, Thermochimica Acta, v. 369, p.143-7.

KÖK, M. V.; OKANDAN, E. (1995). Kinetic analysis of in situ combustion process with thermogravimetric and differential thermogravimetric analysis and reaction tube experiments, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v.31, p.63-73.

KÖK, M. V.; OKANDAN, E. (1997). Kinetic analysis of crude oils by a weighted mean activation energy approach, Journal of Thermal Analysis, v.48, p.343-48.

KÖK, M. V.; PAMIR, M. R. (1995). Pyrolysis and combustion studies of fossil fuels by thermal analysis methods, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v.35, p.145-156.

KÖK, M. V.; SZTATISZ, J.; POKOL, G. (1997). High Pressure DSC Applications on Crude Oil Combustion, Energy & Fuels, v.11, p.1137-42.

KUO, K. K. (1986). *Principles of Combustion,* New York, Jonh Wiley&Sons, 809 p.

LICHTY, L. C. (1967). *Combustion Engine Process,* New York, Mc Graw-Hill, 654 p.

MICKELSON, R W.; EINHORN, I.N. (1970). The Kinetics of Polymer Decomposition through Thermogravimetric Analysis, Thermochimica Acta, v.1, p.147-158.

MILLINGTON, A.; PRICE, D.; HUGHES, R. (1993). The use of thermal analysis techniques to obtain information relevant to the in-situ combustion process for enhanced oil recovery, Journal of Thermal Analysis, v.40, p.225-38.

MOTHÉ, C.G. (2002). *Análise Térmica de Materiais.* São Paulo, iEditora, 300p.

OBERT, E. F. (1971). *Motores de Combustão Interna*, Porto Alegre, Globo, 618 p.

OZAWA, T. (1965). A New Methods of Thermogravimetric Data, Bulletin of the Chemical Society of Japan, v.38, p.1881-86.

PEREZ, J.M. (2000). Oxidative properties of lubricants using thermal analysis, Thermochimica Acta, v.357-358, p.47-56.

PERRONE, R.C. (1965). *Introdução à refinação de petróleo,* Rio de Janeiro, CENAP - Petrobrás, 250 p.

PRASAD, T. P.; KANUNGO, S. B.; RAY, H. S. (1992). Non-isothermal kinetics: some merits and limitations, Thermochimica Acta, v. 203, p.503-514.

TRIGGIA, A. A. *et al* .(2001). *Fundamentos de Engenharia de Petróleo,* Rio de Janeiro: Ed. Interciência 271p.

VERKOCZY, B.; JHA, K. N. (1986). TGA/DSC investigations of Saskatchewan heavy oils and cores, Journal of Canadian Petroleum Technology, p.47-54, May-June.

VYAZOVKIN, S. (2002). Thermal Analysis, Analytical Chemistry, v.74, No. 12, June 15, p.2749-62.

VYAZOVKIN, S.; DOLLIMORE, D. (1996). Linear and Nonlinear Procedures in Isoconversional Computations of the Activation Energy of Nonisothermal Reaction in Solids, Journal of Chemical Information and Computer Sciences, v.36, p.42-5.

VYAZOVKIN, S.; LESNIKOVICH, A.I. (1992). Practical application of isoconversional methods, Thermochimica Acta, v.203, p.177-185.

VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. (1997). Confidence intervals for the activation energy estimated by few experiments, Analytica Chimica Acta, v.355, p.175-180.

VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. (1999). Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data, Thermochimica Acta, v.340-341, p.53-68.

WENDLANDT, W. (1986). *Thermal Analysis,* New York, Jonh Wiley, 814 p.

YOSHIKI, K. S.; PHILLIPS, C. R. (1985). Kinetics of the thermal-oxidative and thermal cracking reactions of Athabasca bitumen, Fuel, v.64, p.1591-98.

ANEXO I: VALORES TABELADOS POR DOYLE (1961)

Tabela A: Constante de Integração Numérica (ASTM E 1641)

E/RT	a	b
8	5,3699	0,5398
9	5,8980	0,5281
10	6,4167	0,5187
11	6,9280	0,511
12	7,433	0,505
13	7,933	0,500
14	8,427	0,494
15	8,918	0,491
16	9,406	0,488
17	9,890	0,484
18	10,372	0,482
19	10,851	0,479
20	11,3277	0,477
21	11,803	0,475
22	12,276	0,473
23	12,747	0,471
24	13,217	0,470
25	13,686	0,469
26	14,153	0,467
27	14,619	0,466
28	15,084	0,465
29	15,547	0,463
30	16,0104	0,4629
31	16,472	0,462
32	16,933	0,461
33	17,394	0,461
34	17,853	0,459
35	18,312	0,459
36	18,770	0,458
37	19,228	0,458
38	19,684	0,456
39	20,141	0,456
40	20,5967	0,4558
41	21,052	0,455
42	21,507	0,455
43	21,961	0,454
44	22,415	0,454
45	22,868	0,453
46	23,321	0,453
47	23,774	0,453
48	24,226	0,452
49	24,678	0,452

E/RT	a	b
50	25,1295	0,4515
51	25,5806	0,4511
52	26,0314	0,4508
53	26,4820	0,4506
54	26,9323	0,4503
55	27,2823	0,4500
56	27,8319	0,4498
57	28,2814	0,4495
58	28,7305	0,4491
59	29,1794	0,4489
60	28,6281	0,4487

ANEXO II: ANÁLISE TÉRMICA (TG/DTG, DTA E DSC)

ANÁLISE TÉRMICA

Análise Térmica é definida pela *International Confederation for Thermal Analysis* (ICTA) como um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou os seus produtos são medidos em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura (MACKENZIE, 1979).

TERMOGRAVIMETRIA (TG)

Termogravimetria é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (MACKENZIE, 1979).

Utiliza-se uma termo-balança, a qual é uma combinação de uma micro-balança eletrônica (balança de precisão) com uma fornalha e associada a uma programação de temperatura.

A termogravimetria (TG) baseia-se no estudo de variação de massa, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura (MOTHÉ, 2002).

A termogravimetria (TG) pode ser definida como um processo contínuo que mede a variação de massa (perda ou ganho) de uma substância ou material em função da temperatura e/ou tempo.

TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)

A termogravimetria derivada (DTG) é a técnica que fornece a primeira derivada da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura.

Para que haja uma melhor visualização das curvas TG, desenvolveram-se instrumentos capazes de registrar, automaticamente, a derivada da curva TG. O intuito dessas curvas DTG é esclarecer os passos da curva TG, apresentadas pela Equação (1)

$$\frac{dm}{dt} = f\left(T \ ou \ t\right) \qquad (1)$$

A equação acima corresponde à primeira derivada da curva TG, uma série de picos é obtida no lugar do degrau da curva, onde a área abaixo dos picos é proporcional ao total de massa perdida pela amostra. Na Equação 1 vê-se (a) curva TG e (b) curva DTG. Os eventos que ocorrem na curva TG são detectados pela curva DTG. A massa perdida pela amostra é proporcional à área abaixo do pico da derivada.

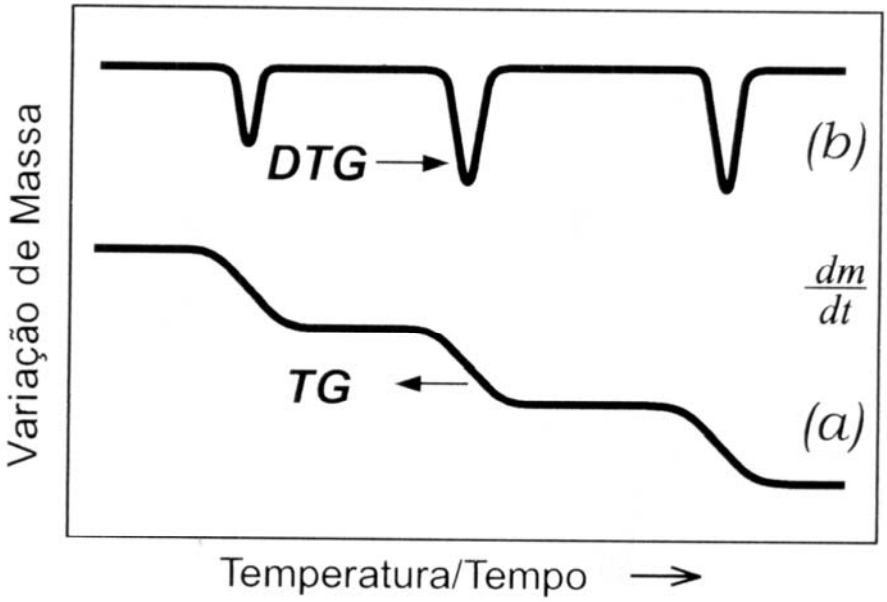

Figura A 1: Comparação entre as curvas de TG (a) e DTG (b) (MOTHÉ, 2002).

ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

DTA é uma técnica em que a diferença de temperatura (ΔT) entre a substância e o material de referência é medida em função da temperatura enquanto ambos estão sujeitos a um programa controlado de temperatura. O DTA produz resultados quantitativos em termos de energia ou de outro parâmetro físico qualquer (MACKENZIE, 1979).

Um número de fenômenos como a decomposição e a oxidação devem ocorrer quando o material é aquecido numa razão constante.

Essas mudanças da temperatura da amostra são decorrentes das transições ou reações entálpicas (endotérmica ou exotérmica) devido à mudança de fase, fusão, inversões da estrutura cristalina, sublimação, vaporização, reações de desidratação,

reações de dissociação ou decomposição, oxidação, reações de redução e outras reações químicas.

Geralmente, transição de fase, desidratações, reduções e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto de cristalização, oxidação e outras reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos.

O número, forma e posição de vários picos endotérmicos e exotérmicos, em função da temperatura, identificam qualitativamente uma determinada substância. Como a área do pico é proporcional à mudança de calor envolvido, a técnica é útil para determinações semiquantitativas ou, alguns casos, quantitativas do calor de reação.

Desta forma, pode-se utilizar a técnica na identificação qualitativa e quantitativa de compostos inorgânicos e orgânicos tais como argilas, metais, minerais, gorduras e óleos, matérias poliméricos, carvão e xisto, madeira e outras substâncias. Quantitativamente, esta técnica pode ser usada na determinação de componentes reativos numa mistura, ou o calor de reação envolvido em mudanças físicas ou químicas (WENDLANT, 1986).

DIFERENÇAS ENTRE DTA E DSC

DSC é uma técnica em que a diferença de energia fornecida a substância e a um material de referência, em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura (MACKENZIE, 1979).

Há um grande número de trabalhos na literatura que utilizam a técnica Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Como já visto, o DTA registra a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência.

A diferença principal entre o DTA e o DSC é que o segundo mede o fluxo de calor envolvido em todo o processo. Há várias similaridades entre DSC e DTA, incluindo a aparência superficial das curvas obtidas, porém o princípio de compensação de energia no DSC é diferente do DTA, também conhecido como fluxo de calor (WENDLANT, 1986).

ANEXO III: MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS (REGRESSÃO LINEAR)

- $n =$ número de pares ordenados
- $SX = x_1 + x_2 + x_3 + \ldots + x_n$ = Soma dos x_i
- $SY = y_1 + y_2 + y_3 + \ldots + y_n$ = Soma dos y_i
- $SXY = x_1 y_1 + x_2 y_2 + x_3 y_3 + \ldots + x_n y_n$ = Soma dos $x_i y_i$
- $SX^2 = (x_1)^2 + (x_2)^2 + (x_3)^2 + \ldots + (x_n)^2$ = Soma dos $(x_i)^2$

Para obter a reta dos mínimos quadrados, basta resolver o sistema linear com 2 equações e 2 incógnitas a_0 e a_1:

$$a_0 n + a_1 SX = SY$$

$$a_0 SX + a_1 SX^2 = SXY$$

Na forma matricial este sistema pode ser escrito como:

$$\begin{pmatrix} n & SX \\ SX & SX^2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} SY \\ SXY \end{pmatrix}$$

Para resolver este sistema, existem vários métodos, mas a Regra de Cramer dá uma resposta rápida para os coeficientes:

$$a_0 = \left[(SY \cdot SX^2) - (SX \cdot SXY) \right] / \left[(n \cdot SX^2) - (SX \cdot SX) \right]$$

$$a_1 = \left[(n \cdot SXY) - (SX \cdot SY) \right] / \left[(n \cdot SX^2) - (SX \cdot SX) \right]$$

O coeficiente a_1 é a inclinação da reta utilizada para o cálculo da energia de ativação. Para o cálculo de E, teremos: $E = -R \cdot a_1$

APÊNDICE I: MATRIZ DE CÁLCULO DESENVOLVIDA NO EXCEL PARA O MÉTODO *MODEL FREE KINETICS*

$$\begin{pmatrix} n & \sum(1/T_\alpha) \\ \sum(1/T_\alpha) & \sum(1/T_\alpha)^2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum \ln\left(\beta/T_\alpha^2\right) \\ \sum\left[(1/T_\alpha)\cdot \ln\left(\beta/T_\alpha^2\right)\right] \end{pmatrix}$$

Aplicou-se a Regra de Cramer para a obtenção dos coeficientes:

$$a_0 = \frac{\left(\sum \ln\left(\beta/T_\alpha^2\right)\cdot \sum(1/T_\alpha)^2\right) - \left(\sum\left[(1/T_\alpha)\cdot \ln\left(\beta/T_\alpha^2\right)\right]\right)}{\left(n\cdot \sum(1/T_\alpha)^2\right) - \left(\sum(1/T_\alpha)\cdot \sum(1/T_\alpha)\right)}$$

$$a_1 = \frac{\left(n\cdot \sum\left[(1/T_\alpha)\cdot \ln\left(\beta/T_\alpha^2\right)\right]\right) - \left(\sum(1/T_\alpha)\cdot \sum \ln\left(\beta/T_\alpha^2\right)\right)}{\left(n\cdot \sum(1/T_\alpha)^2\right) - \left(\sum(1/T_\alpha)\cdot \sum(1/T_\alpha)\right)}$$

APÊNDICE II: MATRIZ DE CÁLCULO DESENVOLVIDA NO EXCEL PARA O MÉTODO ASTM E 1641

$$\begin{pmatrix} n & \Sigma(1/T_\alpha) \\ \Sigma(1/T_\alpha) & \Sigma(1/T_\alpha)^2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Sigma \log \beta \\ \Sigma\left[(1/T_\alpha) \cdot \log \beta\right] \end{pmatrix}$$

Aplicou-se a Regra de Cramer para a obtenção dos coeficientes:

$$a_0 = \frac{\left(\Sigma \log \beta \cdot \Sigma(1/T_\alpha)^2\right) - \left(\Sigma\left[(1/T_\alpha) \cdot \log \beta\right]\right)}{\left(n \cdot \Sigma(1/T_\alpha)^2\right) - \left(\Sigma(1/T_\alpha) \cdot \Sigma(1/T_\alpha)\right)}$$

$$a_1 = \frac{\left(n \cdot \Sigma\left[(1/T_\alpha) \cdot \log \beta\right]\right) - \left(\Sigma(1/T_\alpha) \cdot \Sigma \log \beta\right)}{\left(n \cdot \Sigma(1/T_\alpha)^2\right) - \left(\Sigma(1/T_\alpha) \cdot \Sigma(1/T_\alpha)\right)}$$

APÊNDICE III: CD ANEXADO A DISSERTAÇÃO

Conteúdo do CD:

- Cálculo de conversão AMOSTRA A
- Cálculo de conversão AMOSTRA B
- Cálculo de conversão AMOSTRA C
- Cálculo de E_a por meio de Regressão Linear FLYNN e WALL (AMOSTRA A)
- Cálculo de E_a por meio de Regressão Linear FLYNN e WALL (AMOSTRA B)
- Cálculo de E_a por meio de Regressão Linear FLYNN e WALL (AMOSTRA C)
- Cálculo de E_a por meio de Regressão Linear MODEL FREE (AMOSTRA A)
- Cálculo de E_a por meio de Regressão Linear MODEL FREE (AMOSTRA B)
- Cálculo de E_a por meio de Regressão Linear MODEL FREE (AMOSTRA C)
- Tabela Média de Massa AMOSTRA A (TG e DTG)
- Tabela Média de Massa AMOSTRA B (TG e DTG)
- Tabela Média de Massa AMOSTRA B (TG e DTG)