

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

METODOLOGIA PARA AVALIAÇÃO DE MOTORES DIESEL ALIMENTADOS POR
BIODIESEL

por

Anderson Favero Porte

Tese para obtenção do Título de
Doutor em Engenharia

Porto Alegre, dezembro de 2011.

METODOLOGIA PARA AVALIAÇÃO DE MOTORES DIESEL ALIMENTADOS POR
BIODIESEL

por

Anderson Favero Porte
Mestre em Tecnologia Ambiental

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de

Doutor em Engenharia

Área de Concentração: Fenômenos de Transporte

Orientador: Prof. Dr. Pedro Barbosa Mello – UFRGS

Co-orientadora: Prof. Dra. Rosana de Cássia Souza Schneider – UNISC

Comissão de Avaliação:

Prof. Dr. Edson Bazzo – UFSC

Prof. Dr. Carlos Antônio da Costa Tillmann – UFPEL

Prof. Dr. Luiz Alberto Oliveira Rocha – UFRGS

Prof. Dr. Francis Henrique Ramos França
Coordenador do PROMEC

Porto Alegre, dezembro de 2011.

À minha companheira de jornada, Graciele.

“Ao término de um período de decadência sobrevém o ponto de mutação. A luz poderosa que fora banida ressurgiu. Há movimento, mas este não é gerado pela força... O movimento é natural, surge espontaneamente. Por essa razão, a transformação do antigo torna-se fácil. O velho é descartado e o novo é introduzido. Ambas as medidas se harmonizam com o tempo, não resultando daí, portanto, nenhum dano.”

I Ching

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela oportunidade.

À minha esposa, que esteve ao meu lado durante toda a jornada... Pelas palavras de incentivo, em todos os momentos, em especial, naqueles onde as dificuldades se fizeram mais presentes;

Aos meus pais e minha irmã, por me apoiarem e incentivarem na busca deste objetivo;

Aos meus orientadores, prof. Pedro e prof.^a Rosana, por me guiarem ao longo deste percurso;

Aos professores Edson Bazzo, Carlos Tillmann e Luiz Rocha, membros da Comissão de Avaliação deste trabalho, pelas valiosas contribuições;

À todas as instituições parceiras deste projeto – Universidade de Santa Cruz do Sul, Universidade Federal de Santa Maria, Tramontini Implementos Agrícolas, Associação dos Fumicultores do Brasil e Schultz Técnica Comercial – sem as quais este projeto não seria realizado;

Ao David Brandt Junior, pela ajuda na condução dos trabalhos em Santa Cruz do Sul;

À Michele Muller, Luiz Barbieri e Flávio Thier, pelo suporte ao longo das pesquisas.

RESUMO

Dentre tantas matérias primas existentes para produção de biodiesel, os óleos e gorduras residuais apresentam-se como uma alternativa promissora em função das questões ambientais envolvidas no seu reaproveitamento. Neste contexto, vários aspectos necessitam ser melhores compreendidos quanto à produção e utilização de biodiesel produzido a partir desta matéria prima. Dentre eles, destacam-se a estabilidade à oxidação do biodiesel e as suas conseqüências para o óleo lubrificante do motor, pois um combustível com baixa estabilidade à oxidação remete à menor vida útil do mesmo, enquanto que a presença de biodiesel no lubrificante degrada a qualidade do óleo, interferindo diretamente nas condições de desgaste das partes móveis do motor. Desta forma, esta pesquisa tem como objetivo propor uma metodologia de análise para identificar as conseqüências do uso de biodiesel de óleos e gorduras residuais em motores, a partir da adição ou não de um anti-oxidante no combustível, bem como avaliar a influência deste anti-oxidante sobre a estabilidade à oxidação do biodiesel. Para tanto, a pesquisa propõe a realização de ensaios em motores de ciclo diesel abastecido com biodiesel, sem troca de óleo, em condições reais de funcionamento, na presença e na ausência de anti-oxidante. Além disso, é proposto que a concentração do anti-oxidante a ser usado seja determinada a partir do acompanhamento do índice de peróxido do combustível e que o efeito deste anti-oxidante seja avaliado a partir da caracterização do combustível antes e após a sua aplicação. Quanto às conseqüências tribológicas do uso de biodiesel em motores, é proposto um monitoramento das variáveis físico-químicas do lubrificante, além de espectroscopia no infravermelho e por emissão ótica. Para identificar as relações existentes entre o combustível utilizado, o desgaste observado e a contaminação do óleo lubrificante, a metodologia proposta sugere a aplicação de uma matriz de correlação nos resultados obtidos. No presente estudo, a metodologia foi aplicada em um motor de ciclo diesel estacionário, acoplado à um gerador de 12,5 kVA, trabalhando por intervalos de tempo superiores à 250 h. Os resultados mostraram que a adição de BHA como agente anti-oxidante aumenta a estabilidade à oxidação do biodiesel para uma concentração de 1000 ppm, Além disso, também foi possível identificar que ocorreu contaminação do lubrificante pelo biodiesel, na presença ou não de BHA, e que esta contaminação apresentou alguma influência nas condições tribológicas do motor para o período de ensaios considerado.

Palavras – chave: biodiesel, óleo lubrificante, anti-oxidante.

ABSTRACT

Amongst many available sources for biodiesel production, the residual oils and fats are presented as a promising alternative by the environmental questions involved in its reuse. This way, some aspects related to biodiesel production and utilization must be better understood. Amongst them, it is highlighted the oxidation stability of biodiesel and its consequences to the engine lubricant oil, because a fuel with low oxidation stability sends to a lesser useful life whereas the presence of biodiesel in the engine lubricant degrades the oil quality, intervening directly with the wearing conditions of the engine mobile parts. In such a way, this research proposes an analysis methodology to identify the consequences of the biodiesel use in engines, in the presence or not of the antioxidative substance, as well to evaluate the influence of an antioxidative substance on the oxidation stability of biodiesel. For that, the research considers the accomplishment of the assays in a diesel engine, without oil exchange, in real conditions of working, in two stages: in the presence and without the antioxidative substance in the fuel. Moreover, it is proposed that the concentration of the antioxidative substance to be used must be evaluated by the accompaniment of the fuel peroxide index and that the effect of this antioxidative substance must be evaluated from the characterization of the fuel before and after its application. About the tribological consequences of the biodiesel use in engines, it is proposed a monitoring of the lubricant physical-chemical variables, beyond spectrometry in the infra-red ray and optical emission spectroscopy. To identify the relations between the fuel used, degree of wearing and lubricant oil contamination, the methodology suggests the application of a matrix of correlation in the achieved results. In the present study, the methodology has been applied in a stationary diesel engine coupled to a generator of 12,5 kVA, by a period bigger than 250 h. The lubricant used was SAE 15W40 oil. The results had shown that the BHA addition increases the biodiesel oxidation stability for a 1000 ppm concentration. Moreover, it was also possible identify that contamination lubricant by biodiesel occurs, in the presence or not of BHA, and that this contamination presented some influence on the engine tribological conditions for the period of assays considered.

Keywords: biodiesel, lubricant oil, antioxidative substance.

ÍNDICE

RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
LISTA DE TABELAS	XVII
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	XX
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XXII
LISTA DE ELEMENTOS E COMPOSTOS QUÍMICOS.....	XXIV
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Justificativa	3
1.2 Objetivos gerais.....	6
1.3 Objetivos específicos.....	6
2 ESTADO DA ARTE.....	7
2.1 Produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais.....	7
2.2 Estabilidade química do biodiesel	9
2.3 Tribologia aplicada aos motores de combustão interna.....	11
2.4 Utilização de biodiesel em motores.....	13
2.5 Métodos adotados na avaliação de motores de combustão interna.....	16
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1 Biodiesel e as matérias-primas para sua produção	18

3.2	Aspectos pertinentes à produção e à caracterização do biodiesel	19
3.3	Tribologia: Definições e objetivos	28
3.4	Desgaste de superfícies metálicas	28
3.5	Lubrificantes e suas propriedades	33
3.6	Lubrificação de sistemas mecânicos	37
3.7	Análises de óleos lubrificantes.....	39
4	ESTUDO EXPERIMENTAL	43
4.1	Apresentação da metodologia de análise proposta.....	43
4.3	Métodos empregados na aplicação experimental da metodologia proposta.....	52
4.4	Procedimentos adotados na aplicação experimental da metodologia proposta	54
4.5	Procedimentos adotados nas medições e coleta de dados durante a aplicação da metodologia proposta	56
5	RESULTADOS OBTIDOS.....	60
5.1	Determinação da concentração de anti-oxidante a ser aplicada no biodiesel	60
5.2	Caracterização do biodiesel de OGR.....	61
5.3	Desgaste de componentes internos do motor.....	62
5.3.1	Camisa do cilindro.....	62
5.3.2	Êmbolo do motor.....	63
5.3.3	Mancais.....	64
5.3.4	Sistema de injeção de combustível.....	67
5.3.5	Anéis de compressão	70

5.3.6	Filtro de combustível e filtro de óleo lubrificante.....	72
5.4	Análise do óleo lubrificante	73
5.4.1	Consumo de óleo lubrificante	73
5.4.2	Análises físico – químicas do óleo lubrificante	75
5.4.3	Análise da contaminação do óleo lubrificante por metais	86
6	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS.....	103
6.1	Combustível utilizado.....	103
6.2	Desgaste e contaminação do motor	104
6.3	Óleo lubrificante utilizado	107
7	INCERTEZA DE MEDIÇÃO	111
8	CONCLUSÕES.....	121
9	TRABALHOS FUTUROS.....	124
10	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	125
	APÊNDICE A	142
	APÊNDICE B.....	145
	APÊNDICE C	146
	APÊNDICE D	148
	APÊNDICE E.....	151
	APÊNDICE F.....	152
	APÊNDICE G	158

APÊNDICE H 159

ANEXO A..... 162

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Reação de transesterificação.....	19
Figura 3.2	Mecanismos de abrasão por microcorte.....	31
Figura 3.3	Representação esquemática de duas superfícies separadas por um fluido.....	36
Figura 3.4	Princípio da geração da pressão hidrodinâmica entre duas superfícies.....	38
Figura 3.5	Superfícies paralelas em movimento relativo.....	38
Figura 4.1	Fluxograma da primeira etapa dos ensaios.....	43
Figura 4.2	Fluxograma da segunda etapa dos ensaios.....	44
Figura 4.3	Vista geral da usina para produção do biodiesel usado nas pesquisas.....	45
Figura 4.4	Filtragem do óleo antes do início do processo de produção de biodiesel.....	46
Figura 4.5	Reator para dissolução do catalisador e tanque de medição e controle de temperatura do OGR.....	46
Figura 4.6	Reator para a transesterificação do óleo e produção do biodiesel usado durante as pesquisas.....	47
Figura 4.7	Tanques usados para decantação da glicerina após a transesterificação do óleo.....	47
Figura 4.8	Torres para purificação do biodiesel de OGR após a separação das fases.....	48
Figura 4.9	Máquina de medição tridimensional Mitutoyo, usada na análise dimensional nos componentes do motor.....	50
Figura 4.10	Conjunto moto-gerador usado nos ensaios.....	52
Figura 5.1	Variação do índice de peróxido do biodiesel em função do tempo de armazenamento.....	60
Figura 5.2a	Aspecto visual da camisa após a primeira etapa dos ensaios.....	62
Figura 5.2b	Aspecto visual da camisa após a segunda etapa dos ensaios.....	63
Figura 5.3	Condição dos êmbolos após a realização dos ensaios: (a) êmbolo utilizado na primeira etapa dos ensaios e (b) êmbolo utilizado na segunda etapa dos ensaios.....	64

Figura 5.4	Condição dos mancais: (a) usado na primeira etapa dos ensaios e (b) usado na segunda etapa dos ensaios.....	64
Figura 5.5	Pontos escuros no mancal usado na primeira etapa dos ensaios (ampliação de 10 vezes).....	65
Figura 5.6	Marcas de desgaste por abrasão no mancal usado na primeira etapa dos ensaios (ampliação de 10 vezes).....	65
Figura 5.7	Microestrutura do mancal (ampliação de 200 vezes) novo, antes do uso no motor.....	66
Figura 5.8a	Microestrutura do mancal (ampliação de 200 vezes) usado na primeira etapa dos ensaios.....	66
Figura 5.8b	Microestrutura do mancal (ampliação de 200 vezes) usado na segunda etapa dos ensaios.....	66
Figura 5.9	Realização de ensaio em bancada para verificação da pressão de injeção do combustível.....	67
Figura 5.10a	Êmbolo da bomba de combustível usada na primeira etapa dos ensaios.....	68
Figura 5.10b	Êmbolo da bomba de combustível usada na segunda etapa dos ensaios.....	68
Figura 5.11	Região do êmbolo da bomba injetora: (a) usada na primeira etapa dos ensaios e (b) usada na segunda etapa dos ensaios (ampliação de 10 vezes).....	68
Figura 5.12	Irregularidades na superfície da agulha do bico de injeção usada na primeira etapa dos ensaios (ampliação de 10 vezes).....	69
Figura 5.13	Face externa do primeiro anel de compressão: (a) usado na primeira etapa e (b) na segunda etapa dos ensaios (ampliação de 10 vezes).....	70
Figura 5.14	Matriz do 1º anel de compressão (novo) fabricado em ferro fundido lamelar (ampliação de 100 vezes).....	70
Figura 5.15	Face externa do 1º anel de compressão usado na primeira etapa dos ensaios (ampliação de 100 vezes).....	71
Figura 5.16	Face externa do 1º anel de compressão usado na segunda etapa dos ensaios (ampliação de 100 vezes).....	71
Figura 5.17	Filtros de combustível: (a) após a primeira etapa dos ensaios e (b)	

	após a segunda etapa dos ensaios.....	72
Figura 5.18	Copos dos filtros do combustível: após a primeira etapa dos ensaios e (b) após a segunda etapa dos ensaios.....	72
Figura 5.19	Evolução do consumo de óleo lubrificante ao longo da primeira etapa dos ensaios.....	74
Figura 5.20	Evolução do consumo de óleo lubrificante ao longo da segunda etapa dos ensaios.....	74
Figura 5.21	Variação da massa específica do óleo lubrificante ao longo do tempo durante a primeira etapa dos ensaios.....	76
Figura 5.22	Variação da massa específica do óleo lubrificante ao longo do tempo durante a segunda etapa dos ensaios.....	76
Figura 5.23	Variação do índice de acidez do óleo lubrificante durante a primeira etapa dos ensaios.....	78
Figura 5.24	Variação do índice de acidez do óleo lubrificante durante a segunda etapa dos ensaios.....	78
Figura 5.25	Variação da viscosidade cinemática do óleo lubrificante com o tempo durante a primeira etapa das pesquisas.....	80
Figura 5.26	Variação da viscosidade cinemática do óleo lubrificante com o tempo durante a segunda etapa das pesquisas.....	80
Figura 5.27	Variação da viscosidade dinâmica do óleo lubrificante com o tempo durante a primeira etapa dos ensaios.....	81
Figura 5.28	Variação da viscosidade dinâmica do óleo lubrificante com o tempo durante a segunda etapa dos ensaios.....	81
Figura 5.29	Espectro do óleo lubrificante no início da primeira etapa das pesquisas.....	84
Figura 5. 30	Espectro do óleo lubrificante ao final da primeira etapa das pesquisas.....	84
Figura 5.31	Espectro do óleo lubrificante no início da segunda etapa dos ensaios.....	85
Figura 5. 32	Espectro do óleo lubrificante ao final da segunda etapa dos ensaios	85
Figura 5.33a	Variação da concentração de alumínio no óleo lubrificante durante a primeira etapa dos ensaios.....	88
Figura 5.33b	Variação da concentração de alumínio no óleo lubrificante durante	88

	a segunda etapa dos ensaios.....	
Figura 5.34a	Variação da concentração de cromo no óleo lubrificante durante a primeira etapa dos ensaios.....	90
Figura 5.34b	Variação da concentração de cromo no óleo lubrificante durante a segunda etapa dos ensaios.....	90
Figura 5.35a	Variação da concentração de cobre no óleo lubrificante durante a primeira etapa dos ensaios.....	92
Figura 5.35b	Variação da concentração de cobre no óleo lubrificante durante a segunda etapa dos ensaios.....	92
Figura 5.36a	Variação da concentração de ferro no óleo lubrificante durante a primeira etapa dos ensaios.....	94
Figura 5.36b	Variação da concentração de ferro no óleo lubrificante durante a segunda etapa dos ensaios.....	94
Figura 5.37a	Variação da concentração de magnésio no óleo lubrificante durante a primeira etapa dos ensaios.....	96
Figura 5.37b	Variação da concentração de magnésio no óleo lubrificante durante a segunda etapa dos ensaios.....	96
Figura 5.38a	Variação da concentração de manganês no óleo lubrificante durante a primeira etapa dos ensaios.....	97
Figura 5.38b	Variação da concentração de manganês no óleo lubrificante durante a segunda etapa dos ensaios.....	97
Figura 5.39a	Variação da concentração de chumbo no óleo lubrificante durante a primeira etapa dos ensaios.....	99
Figura 5.39b	Variação da concentração de chumbo no óleo lubrificante durante a segunda etapa dos ensaios.....	99
Figura 5.40a	Variação da concentração de zinco no óleo lubrificante durante a segunda etapa dos ensaios.....	101
Figura 5.40b	Variação da concentração de zinco no óleo lubrificante durante a segunda etapa dos ensaios.....	101
Figura D.1.1	Aspecto superficial da árvore de manivelas ao final dos ensaios com biodiesel.....	148
Figura D.1.2	Aspecto superficial do mancal e da engrenagem de transmissão da árvore de manivelas ao final dos ensaios com biodiesel.....	148

Figura D.1.3	Aspecto superficial do pino da biela ao final dos ensaios com biodiesel.....	149
Figura D.1.4	Aspecto superficial do cabeçote e das válvulas ao final dos ensaios com biodiesel.....	149
Figura D.1.5	Aspecto da bucha da cabeça da biela ao final dos ensaios com biodiesel.....	150
Figura D.1.6	Aspecto do mancal de apoio do eixo de comando de válvulas ao final dos ensaios com biodiesel.....	150
Figura F.1.1	Variação do espectro do óleo lubrificante entre 0 h e 50 h de uso...	152
Figura F.1.2	Variação do espectro do óleo lubrificante entre 50 h e 100 h de uso.....	152
Figura F.1.3	Variação do espectro do óleo lubrificante entre 100 h e 150 h de uso.....	153
Figura F.1.4	Variação do espectro do óleo lubrificante entre 150 h e 190 h de uso.....	153
Figura F.1.5	Variação do espectro do óleo lubrificante entre 190 h e 280 h de uso.....	154
Figura F.2.1	Variação do espectro do óleo lubrificante entre 0 h e 50 h de uso...	155
Figura F.2.2	Variação do espectro do óleo lubrificante entre 50 h e 100 h de uso.....	155
Figura F.2.3	Variação do espectro do óleo lubrificante entre 100 h e 150 h de uso.....	156
Figura F.2.4	Variação do espectro do óleo lubrificante entre 150 h e 200 h de uso.....	156
Figura F.2.5	Variação do espectro do óleo lubrificante entre 200 h e 250 h de uso.....	157
Figura A.1.1	Medidas e ajustes dos motores diesel Tramontini.....	162

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Estabilidade à oxidação do biodiesel a partir do uso de diferentes anti-oxidantes.....	11
Tabela 3.1	Limites para os parâmetros físico – químicos do biodiesel comercial estabelecidos pela RANP 07/08.....	22
Tabela 3.2	Força adesiva ao ferro para diferentes metais.....	30
Tabela 3.3	Faixas e intensidade de absorção para diferentes grupos funcionais.....	41
Tabela 3.4	Fontes típicas de elementos metálicos presentes em amostras de óleo usado.....	42
Tabela 4.1	Programa de decomposição das amostras de óleo lubrificante.....	51
Tabela 4.2	Comprimentos de onda (λ) e limites de detecção selecionados para cada metal.....	59
Tabela 5.1a	Variação da viscosidade cinemática do óleo em função do tempo de uso durante a primeira etapa das pesquisas.....	82
Tabela 5.1b	Variação da viscosidade cinemática do óleo em função do tempo de uso durante a segunda etapa das pesquisas.....	82
Tabela 5.2	Variação do ponto de fulgor do óleo lubrificante durante os ensaios.....	83
Tabela 7.1	Incerteza de medição na determinação da variação do índice de peróxido (meq peróxido / 1000 g) do biodiesel ao longo do tempo.....	111
Tabela 7.2	Incerteza na medição de rugosidade superficial na camisa do cilindro do motor.....	112
Tabela 7.3	Incerteza na medição do diâmetro da camisa.....	112
Tabela 7.4	Incerteza na medição da conicidade da camisa.....	112
Tabela 7.5	Incerteza na análise dimensional do êmbolo.....	113
Tabela 7.6a	Incerteza de medição na determinação da massa específica do óleo lubrificante após a primeira etapa dos ensaios.....	113
Tabela 7.6b	Incerteza de medição na determinação da massa específica do óleo lubrificante após a segunda etapa dos ensaios.....	113

Tabela 7.7a	Incerteza de medição na determinação do índice de acidez do óleo lubrificante após a primeira etapa dos ensaios.....	114
Tabela 7.7b	Incerteza de medição na determinação do índice de acidez do óleo lubrificante após a segunda etapa dos ensaios.....	114
Tabela 7.8a	Incerteza de medição na determinação da viscosidade cinemática durante a primeira etapa dos ensaios.....	114
Tabela 7.8b	Incerteza de medição na determinação da viscosidade cinemática durante a segunda etapa dos ensaios.....	115
Tabela 7.9a	Incerteza de medição na determinação da viscosidade dinâmica durante a primeira etapa dos ensaios.....	115
Tabela 7.9b	Incerteza de medição na determinação da viscosidade dinâmica durante a segunda etapa dos ensaios.....	115
Tabela 7.10	Incerteza de medição envolvida na determinação da variação do ponto de fulgor do lubrificante durante os ensaios.....	116
Tabela 7.11a	Incerteza de medição na determinação da concentração de metais no óleo lubrificante durante a primeira etapa dos ensaios (0h, 50h e 100h) – µg/g.....	117
Tabela 7.11b	Incerteza de medição na determinação da concentração de metais no óleo lubrificante durante a primeira etapa dos ensaios (190h e 280h) – µg/g.....	118
Tabela 7.12a	Incerteza de medição na determinação da concentração de metais no óleo lubrificante durante a segunda etapa dos ensaios (0 h à 150 h) – µg/g.....	119
Tabela 7.12b	Incerteza de medição na determinação da concentração de metais no óleo lubrificante durante a segunda etapa dos ensaios (200 h e 250h) – µg/g.....	120
Tabela B.1.1	Caracterização das duas bateladas de biodiesel utilizadas durante os ensaios.....	145
Tabela C.1.1	Custos envolvidos na aplicação da metodologia proposta....	147
Tabela E.1.1	Matriz de correlação de Pearson entre as variáveis do óleo lubrificante durante a primeira etapa dos ensaios.....	151
Tabela E.1.2	Matriz de correlação de Pearson entre as variáveis do óleo	

	lubrificante durante a segunda etapa dos ensaios.....	151
Tabela G.1.1	Coeficientes de Pearson para primeira etapa dos ensaios.....	158
Tabela G.2.1	Coeficientes de Pearson para segunda etapa dos ensaios.....	158
Tabela H.2.1	Notação de incerteza de medições.....	159

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACEA	Associação dos Construtores Europeus de Automóveis
AFUBRA	Associação dos Fumicultores do Brasil
AISI	American Iron and Steel Institute
ANP	Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis
AOAC	Association of Official Analytical Chemistry
API	American Petroleum Institute
ATR	Attenuated Total Reflection
ASTM	American Society for Testing Materials
BHA	Butil-hidroxianisol
BHT	Butil-hidroxitolueno
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
EN	Norma Européia
ETE's	Estação de tratamento de efluentes
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
HATR	Método de reflexão total atenuada
ICP OES	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy
ISO	International Standard Organization
LADETEL	Laboratório de Desenvolvimento em Tecnologias Limpas
MDA	Ministério do Desenvolvimento Agrário
MP	Material particulado
OGR	Óleos e gorduras residuais
PMS	Ponto morto superior
PMI	Ponto morto inferior
SAE	Society of Automotive Engineers
TBHQ	Ter-Butil-Hidroquinona
TECPAR	Instituto de Tecnologia do Paraná
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UFSM	Universidade Federal de Santa Maria
UNISC	Universidade de Santa Cruz do Sul
UIS	Unit Injector System
UPS	Unit Pump System

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área (m ²)
B2	Mistura 98% diesel / 2% biodiesel
B5	Mistura 95% diesel / 5% biodiesel
B10	Mistura 90% diesel / 10% biodiesel
B20	Mistura 80% diesel / 20% biodiesel
B100	Biodiesel puro
d	Distância percorrida (m)
F	Força aplicada (N)
h	Espessura do filme lubrificante (m)
H	Parâmetro arbitrário referente à viscosidade do óleo à 100 °C
H'	Dureza da superfície mais macia (Pa)
IP	Índice de peróxido (meq/kg)
IV	Índice de viscosidade
K	Condutividade térmica (W/m.K)
L	Parâmetro arbitrário referente à viscosidade do óleo à 40 °C
L _m	Máxima faixa de trabalho da máquina de medir tridimensional (µm)
M	Massa da amostra (mg)
m	Média de um conjunto de medidas
N'	Constante da reação
n	Índice de refração do lubrificante
P'	Carga aplicada (N)
PF	Ponto de fulgor (°C)
Q	Volume desgastado do material mais macio por unidade percorrida (m ³ /m)
Q ₁	Quantidade de tiosulfato consumida na presença da amostra (mg)
Q ₂	Quantidade de tiosulfato consumida na ausência da amostra (mg)
Ra	Rugosidade superficial (µm)
R ²	Coeficiente de correlação de Pearson
s	Desvio padrão

s_m	Desvio padrão das médias dos valores
T	Temperatura (K)
t	Tempo (s)
TAN	Índice de acidez (mgKOH/g)
u	Velocidade (m/s)
var	Variância
Vd	Volume de material desgastado (m ³)
ΔV_o	Consumo de óleo lubrificante no motor (ml)
τ	Tensão de cisalhamento (Pa)
τ_x	Tensão de cisalhamento atuando na direção “x” (Pa)
τ_y	Tensão de cisalhamento atuando na direção “y” (Pa)
λ	Comprimento de onda (nm)
μ	Viscosidade dinâmica (Pa.s)
v	Viscosidade cinemática (m ² /s)
ρ	Massa específica (kg/m ³)
φ	Concentração de metais no lubrificante (ppm)
%	Percentual

LISTA DE ELEMENTOS E COMPOSTOS QUÍMICOS

Al	Alumínio
Ba	Bário
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
CH ₂	Metileno
CH ₃	Metila
Co	Cobalto
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
Cu	Cobre
C ₁₆ H ₃₄	Hexadecano
Fe	Ferro
HC	Hidrocarbonetos
In	Índio
KOH	Hidróxido de potássio
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
N	Nitrogênio
NaOH	Hidróxido de sódio
Ni	Níquel
O	Oxigênio
P	Fósforo
Pb	Chumbo
Sb	Antimônio
Si	Silício
Sn	Estanho
SO _x	Óxidos de enxofre

Ti	Titânio
V	Vanádio
Zn	Zinco

1 INTRODUÇÃO

A utilização de combustíveis de origem vegetal remete ao período de desenvolvimento do motor de ciclo diesel. Em meados dos anos 1800, Rudolph Diesel elaborou e patenteou um motor a combustão interna que explorava os efeitos de uma reação química promovida quando o óleo de amendoim era injetado num recipiente com oxigênio, causando uma explosão ao misturar-se [Moon, 1974].

Todavia, em função da expansão do mercado de petróleo nas décadas seguintes, tal motor passou a ser projetado para ser abastecido por óleo diesel proveniente da extração de petróleo, o que relegou o uso de óleos vegetais para um segundo plano. Durante todo o século XX, algumas pesquisas ainda continuaram a ser desenvolvidas sobre o tema, na tentativa de adaptar o óleo vegetal ao motor diesel, que vinha sendo projetado para trabalhar com um fluido de propriedades levemente diferentes, especialmente em termos de viscosidade. Assim sendo, Mailhe, 1922, empregou catalisadores ácidos para auxiliar a transformação de óleos vegetais em hidrocarbonetos enquanto que Wattermann e Perquin, 1924, aplicaram o processo Bergius de síntese de hidrocarbonetos por hidrogenação de carvão a alta pressão ao óleo vegetal e obtiveram uma conversão quase total destes hidrocarbonetos.

Apesar disso, somente após a crise do petróleo, em 1973, é que as pesquisas na área de biocombustíveis voltaram a receber incentivos consideráveis. Nestas condições, o Brasil, já na década de 80, passou a alavancar tais pesquisas através do Pró-álcool, um programa federal que permitiu o desenvolvimento de um biocombustível alternativo (etanol) para uso em motores de ignição por centelha, ou de ciclo otto.

Na década atual, o uso de biocombustíveis em motores de ciclo diesel tornou-se uma alternativa interessante no mercado mundial. No Brasil, desde 2006, um pequeno percentual de biodiesel já é adicionado ao diesel comercializado em todo o país, com valores crescentes na composição desta mistura que chegam, hoje, à 5% [MCT, 2009]. Para tanto, diversas alternativas vem sendo avaliadas como matérias primas para produção de biodiesel, de forma que diferentes espécies de plantas oleaginosas podem abastecer o mercado nacional, dependendo da região geográfica na qual se encontre.

Neste cenário, o apelo ambiental é um forte parceiro no desenvolvimento desta tecnologia, não apenas pela questão da redução das emissões de material particulado e compostos de enxofre por motores diesel, mas também pela questão do reaproveitamento de

óleos e gorduras residuais (OGR), os quais também podem ser empregados para produção de biodiesel, reduzindo assim o seu impacto sobre o meio ambiente.

Desta forma, uma questão que ganha força, entre tantas que surgem, trata do conhecimento das reais consequências do uso de biodiesel em motores, visto que a proposta inicial do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel aborda a sua utilização sem a necessidade de alterações nos motores. O próprio Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) lançou, em 2009, uma publicação específica sobre testes e ensaios necessários para a validação do uso de misturas B5 (5% de biodiesel para 95% de diesel mineral, em volume) em motores, mostrando a importância do conhecimento das consequências do uso de biodiesel sobre o desgaste do motor.

Além disso, a política adotada pelo Governo Federal também aborda a produção de biodiesel em pequena escala a partir de óleos vegetais, gordura animal ou óleos e gorduras residuais, buscando aumentar a geração de emprego e diversificar a agricultura nas diferentes regiões do país. Neste contexto, em pequenas comunidades organizadas em cooperativas ou associações, tem-se grupos de pessoas sem formação adequada produzindo um combustível relativamente “novo”, em quantidades pequenas quando comparadas com a produção industrial em larga escala. Considere-se ainda o fato de que as matérias primas para produção de biodiesel nestes casos são as mais diferentes possíveis, dentre as quais, para este trabalho, destacam-se os óleos e gorduras residuais que, por questões de viabilidade técnica e econômica, nem sempre recebem o tratamento adequado para serem utilizados como matérias-primas para produção de biodiesel. Tais fatores podem gerar o inconveniente de contaminação do combustível por oxidação em curtos períodos, quer seja pela sua fonte de produção ou processo produtivo, quer seja pelas suas condições inadequadas de armazenamento. Esta oxidação acaba reduzindo significativamente a vida útil do combustível, se apresentando portanto, não apenas como um problema técnico mas também econômico a ser resolvido.

Diante disso, pode-se perceber que o aumento da produção e da utilização de biodiesel nos próximos anos está atrelado ao desenvolvimento de pesquisas nesta área, que demonstrem a sua viabilidade, não apenas tecnicamente, mas também nos contextos social, ambiental e econômico.

1.1 Justificativa

O município de Santa Cruz do Sul, localizado no Vale do Rio Pardo, interior do RS, tem sua economia baseada na agricultura, mais especificamente no cultivo do tabaco. Tal cultivo é realizado em pequenas propriedades rurais, entre 3 e 7 ha, sendo os trabalhos de plantio e colheita realizados pelos próprios membros da família que residem nestas propriedades. Isso caracteriza a importância social que esta atividade desempenha na região, gerando emprego e sendo a principal fonte de renda direta da grande maioria da população rural local. Porém, diante das crescentes pressões dos órgãos de saúde pública contra o tabaco, bem como de organizações não governamentais e da comunidade em geral, sentiu-se a necessidade de buscar alternativas capazes de diversificar a produção agrícola local, mantendo a capacidade de geração de emprego e renda na região.

Frente à este cenário, em 2006, a Associação dos Fumicultores do Brasil – Afubra, em parceria com o Ministério do Desenvolvimento Agrário – MDA e a Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, elaborou um projeto buscando atender à esta necessidade. Também foram convidados a participar dos trabalhos a Tramontini Implementos Agrícolas – fabricante local de tratores e implementos agrícolas específicos para pequenas propriedades rurais, a Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, e a Schultz Técnica Comercial, prestadora de serviços de manutenção nos referidos equipamentos e que atende a região do Vale do Rio Pardo.

O projeto aborda a diversificação da agricultura pela produção de oleaginosas, especialmente, girassol e canola, associada ao recolhimento de óleos e gorduras residuais (OGR) em residências, escolas e associações comunitárias para produção de biodiesel, com a finalidade de atender ao autoconsumo das pequenas propriedades rurais da região. O biodiesel é produzido em usinas com capacidade de 1000 litros/dia, de propriedade da Afubra, as quais já encontram-se em funcionamento desde 2008. Este combustível é devolvido aos agricultores para o consumo em seus equipamentos agrícolas, enquanto a torta, obtida como co-produto, é utilizada como ração animal nas mesmas propriedades rurais e a glicerina é utilizada na fabricação de sabões. Com isso, busca-se obter, a curto prazo, uma alternativa para os agricultores durante a entre-safra do tabaco, o que, a longo prazo, pode significar a sua substituição gradual por outras culturas. Além disso, o projeto também tem por objetivo gerar uma consciência ambiental na região quanto ao reaproveitamento do OGR e reduzir o impacto ambiental causado pelo seu descarte incorreto, transformando este resíduo em fonte de energia para os tratores ou moto-geradores diesel das próprias comunidades rurais.

Este projeto está em linha com o que é proposto pelo Programa Biodiesel Municipal, apresentado pela TecBio, em 2006, que aborda a produção de biodiesel em municípios rurais por associações familiares de agricultores [Parente, 2005]. De acordo com o referido programa, o combustível produzido em pequena escala deve ser consumido, preferencialmente, dentro do próprio município, podendo acontecer consórcios de municípios para evitar excedente de biodiesel quando este é utilizado em mistura com diesel mineral. Além disso, este tipo de consórcio também permite a maximização do grau de utilização dos equipamentos e a maior viabilização dos investimentos [Parente, 2005].

Neste contexto, em que se tem a produção de biodiesel em pequena escala a partir de OGR, a estabilidade à oxidação do combustível produzido é um parâmetro muito importante, em função quantidade e qualidade de OGR recolhido. Isto por que esta matéria prima já apresenta um elevado índice de peróxido, o que indica um alto grau de oxidação do produto em função do processo de fritura. Além disso, muitas vezes, o combustível produzido é armazenado no período de entre-safra do tabaco, podendo sofrer ação da radiação solar, da umidade do ar ambiente ou outros agentes que favorecem a decomposição de ácidos graxos e a oxidação do biodiesel, com redução da sua qualidade e consequentes danos aos motores.

Nota-se, portanto, a existência de dois pontos que merecem especial atenção neste cenário: o primeiro trata da utilização do biodiesel produzido a partir de óleos e gorduras residuais em motores, uma vez que esta matéria prima apresenta qualidade inferior quando comparada às oleaginosas comumente usadas para este fim. Assim, caso esta matéria prima não seja adequadamente tratada antes da transesterificação, pode gerar um biodiesel de má qualidade, o que pode apresentar maiores danos ao motor; o segundo ponto trata da necessidade de melhorar a estabilidade à oxidação do combustível, visando aumentar o seu tempo de armazenagem. Desta forma, torna-se fundamental a aplicação de uma metodologia adequada que contemple este ítem, a fim de compreender as condições de desgaste dos componentes internos do motor, bem como a contaminação ou degradação do óleo lubrificante em função do combustível utilizado e ainda melhorar a estabilidade à oxidação do combustível produzido.

Pesquisas realizadas por Silva, 2006, indicam que a utilização de misturas B10 não traz prejuízos significativos às características do óleo lubrificante para curtos intervalos de tempo (30 h) em bancadas dinamométricas. Todavia, não são muitas as pesquisas referentes ao uso de biodiesel em motores através de ensaios de campo por períodos superiores à 100 h de uso, especialmente quando se trata de biodiesel puro (B100). Analogamente, estudos realizados por Filho et al, 2007, revelam alternativas para aumentar a estabilidade à oxidação

em condições controladas de temperatura e radiação solar, porém poucas são as pesquisas referentes à estabilidade à oxidação em situações reais de campo, nas quais outros agentes contaminantes como a umidade e a poeira atmosférica se fazem presentes.

Diante do exposto, a presente pesquisa justifica-se por contemplar:

- a necessidade de uma metodologia adequada que permita avaliar, em condições reais de funcionamento, o desgaste de um motor diesel, bem como a degradação e contaminação do seu óleo lubrificante em função do uso de biodiesel;
- a necessidade de uma metodologia para avaliar o uso de anti-oxidantes no biodiesel, o que é interessante sob o ponto de vista de tempo de armazenamento do combustível, e se tal fato pode interferir nas condições de desgaste e na vida útil do motor;
- a necessidade de atender a demanda regional (Santa Cruz do Sul/RS) de uma comunidade que vem produzindo e utilizando biodiesel desde 2008, estando alicerçada em métodos experimentais e em situações reais da utilização de biodiesel puro (B100) produzido a partir de diversas matérias primas, inclusive OGR;
- o interesse da Tramontini Implementos Agrícolas em compreender de que forma o uso de biodiesel pode influenciar nas condições de funcionamento do seu motor, bem como na vida útil dos seus componentes.

1.2 Objetivos gerais

Propor uma metodologia de análise para motores diesel que utilizam biodiesel, a partir da adição de um agente anti-oxidante, baseando-se na contaminação e degradação do lubrificante, bem como no desgaste dos componentes internos do motor.

1.3 Objetivos específicos

(i) Determinar a estabilidade à oxidação do biodiesel armazenado sem a adição de anti-oxidantes;

(ii) Determinar o percentual de anti-oxidante a ser utilizado no biodiesel para aumentar sua estabilidade à oxidação;

(iii) Determinar o aumento da estabilidade à oxidação do biodiesel armazenado em função da presença de um agente anti-oxidante;

(iv) Avaliar a degradação e contaminação do óleo lubrificante, bem como o desgaste dos componentes internos do motor usando biodiesel sem aplicação de anti-oxidante;

(v) Avaliar a degradação e contaminação do óleo lubrificante, bem como o desgaste dos componentes internos do motor usando biodiesel com aplicação de anti-oxidante;

(vi) Estabelecer correlações existentes entre as propriedades do lubrificante monitoradas e a sua contaminação por metais.

2 ESTADO DA ARTE

2.1 Produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais

Diante das pressões de entidades governamentais e da perspectiva de encarecimento e escassez de petróleo nas próximas décadas, os chamados combustíveis alternativos tem sido alvo de pesquisas cada vez mais frequentes. Neste cenário, o biodiesel é um destes combustíveis, que surge como alternativa para substituição progressiva do óleo diesel mineral em motores de ciclo de ignição por compressão.

A utilização de OGR para produção de biodiesel está fortemente alicerçada nos aspectos ambientais envolvidos. Segundo Figueiredo, 1995, a reciclagem de óleos vegetais vem ganhando espaço cada vez maior, não apenas pelo seu baixo custo, mas principalmente pelos altos níveis de degradação ambiental decorrente do descarte incorreto destes produtos. Analogamente, Neto, 1999, afirma que o reaproveitamento de produtos como óleos residuais é uma possibilidade de aumento da produção de biodiesel associado à conscientização ambiental, tendo em vista a grande necessidade de buscar alternativas energéticas limpas que contribuam para um desenvolvimento sustentável menos poluente.

De acordo com Leite, 2008, a presença de óleos residuais descartados em rios, por exemplo, causa a impermeabilização dos leitos e terrenos, interferindo de maneira negativa na manutenção dos ecossistemas onde estes resíduos são lançados. Christoff, 2007, afirma que a maior parte do óleo vegetal residual usado para consumo humano é descartado na rede de esgoto, causando graves conseqüências para o meio ambiente, especialmente quanto à contaminação de água potável. Segundo Dib, 2010, a descarga destes resíduos na rede pública de esgotos, quando existente, resulta no seu encaminhamento para as estações de tratamento de efluentes (ETE's), contribuindo para o aumento dos índices de DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e DQO (demanda química de oxigênio) nas águas residuais a tratar, dificultando assim o funcionamento correto destas ETE's.

Sob o aspecto técnico, a produção de biodiesel a partir de OGR também é interessante por que elimina a etapa de extração do óleo, embora seja necessário tratá-lo adequadamente antes do processo de transesterificação. Neste contexto, Wust, 2004, buscou determinar uma metodologia adequada para a produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos, cujos procedimentos foram baseados em transesterificação por catálise básica e ácida. Lima, 2008, estudou a transesterificação etélica de óleos residuais utilizando hidróxido de sódio e de

potássio como catalisadores da reação, enquanto Morandin et al, 2008, compararam o biodiesel produzido a partir de óleos residuais com o biodiesel produzido a partir de óleo de soja por transesterificação metílica usando catalisadores básicos durante a reação.

Dib, 2010, avaliou técnicas de produção do biodiesel a partir do óleo residual, através da produção e utilização de biodiesel em moto-geradores, visando a diversificação da matriz energética brasileira e minimização dos impactos ambientais decorrentes do descarte inadequado desses óleos. Seus resultados mostraram que tal produto apresenta capacidade para se tornar uma matéria prima promissora como fonte de energia para produção de eletricidade.

Em 2004, em Taiwan, uma usina para produção de biodiesel a partir de OGR, com capacidade anual de 3000 toneladas, foi construída para auxiliar na redução dos gastos com tratamento do efluente municipal. Na referida usina, o OGR recolhido, antes de entrar no processo, era caracterizado quanto ao seu índice de acidez, índice de iodo e percentual de água. O combustível produzido apresentava características físico-químicas muito próximas do óleo diesel mineral, atendendo às especificações locais. Além disso, os benefícios ambientais também foram quantificados e mostraram que houve uma redução de 70.000 toneladas/ano de efluente no município em questão, além de uma redução de 20.000 toneladas/ano de emissões de CO₂ [Tsai et al., 2007].

Em termos de qualidade do biodiesel obtido a partir de OGR, estudos desenvolvidos por Silva Filho, 2010, mostram que, mesmo em experimentos laboratoriais e com a utilização de um processo de secagem do biodiesel, alguns parâmetros de qualidade exigidos pela ANP podem não ser atingidos quando a produção se dá a partir desta matéria prima. Costa Neto et al, 2000, investigaram a produção e utilização de biodiesel de OGR em ensaios realizados a campo e obtiveram um valor de 1,39 g/kg para o teor de água, confirmando a dificuldade em se obter um valor dentro da norma para este parâmetro quando se produz biodiesel a partir desta matéria prima. Já Lopes et al, 2010, ao caracterizarem o biodiesel de OGR produzido na mesma usina que forneceu o combustível para a presente pesquisa, também encontraram elevados teores de água (1,7 g/kg), indicando uma variação inerente ao processo produtivo desta usina. Tal fato está diretamente relacionado com a não existência de um processo de secagem do biodiesel após a sua purificação e com as características físico-químicas do OGR.

2.2 Estabilidade química do biodiesel

Constituído por ésteres alquílicos graxos, o biodiesel, obtido por transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, apresenta menor estabilidade química do que o óleo diesel devido, principalmente, à sua alta suscetibilidade à oxidação lipídica [Moraes, 2011]. Desta forma, o biodiesel pode sofrer alterações na sua estrutura química de diversas formas, dentre as quais cabem destacar os processos de degradação térmica e oxidativa. Embora os dois processos muitas vezes se sobreponham, a degradação térmica está diretamente associada às temperaturas que se fazem presentes enquanto a degradação oxidativa se dá em função das condições ambientais às quais o combustível é exposto, tais como radiação, umidade, presença de oxigênio e calor.

A perda de estabilidade química do biodiesel pela sua degradação térmica ocorre quando o aumento de temperatura provoca a alteração ou quebra das ligações químicas na cadeia carbônica do combustível. Neste contexto, Silva, 2008, avaliou biodiesel metílico e etílico produzido a partir de óleo de babaçu, utilizando a técnica de termogravimetria e observou que ambos apresentavam uma boa estabilidade térmica, tanto em ambientes oxidantes quanto em ambientes inertes. Destaca-se ainda que, para o biodiesel produzido via rota metílica, os resultados mostraram que o processo de decomposição térmica se deu em duas etapas distintas. Para biodiesel exposto à ambientes oxidantes, uma primeira degradação térmica ocorreu no intervalo de 90 °C à 259,5 °C enquanto uma segunda etapa ocorreu no intervalo de 259,5 °C à 475 °C. Já para biodiesel exposto à ambientes inertes, a primeira etapa de degradação térmica ocorreu no intervalo de 95°C à 221,7 °C enquanto a segunda etapa ocorreu entre 221,7 °C e 405,6 °C.

As primeiras etapas de degradação térmicas observadas (menores temperaturas) estão relacionadas com a presença de ésteres metílicos derivados de ácidos graxos insaturados de cadeia carbônica pequenas. Já as segundas etapas observadas (maiores temperaturas) estão relacionadas com a carbonização da amostra e formação de borras, gomas ou lacas, provavelmente associadas à decomposição dos demais ácidos graxos saturados e insaturados de cadeias carbônicas maiores [Silva, 2008]. Desta forma, o conhecimento prévio dos aspectos pertinentes à degradação térmica do biodiesel são importantes por que estas formações podem ocorrer no interior dos motores, quando o combustível é submetido à altas temperaturas.

Quanto à perda de estabilidade química do biodiesel pela sua degradação oxidativa, esta ocorre quando o produto encontra-se em contato com o ar ou submetido à ação do calor,

sendo percebida pela variação de parâmetros como viscosidade cinemática, índice de acidez e índice de peróxido [Morita e Tokita, 2006]. Este fenômeno consiste na quebra das ligações duplas existentes na cadeia carbônica do óleo bruto ou do biodiesel, gerando produtos de reação que degradam a sua qualidade e afetam outras características importantes do combustível, como o índice de cetanos. Desta forma, surge a necessidade de buscar alternativas para reduzir e/ou evitar a ocorrência deste fenômeno [Orso e Prado, 2008]. Com isso, vários compostos, denominados anti-oxidantes, vem sendo testados para fins de aumentar a vida útil do biodiesel.

Naturalmente, óleos vegetais não refinados que ainda contém seus níveis naturais de anti-oxidantes tem melhor estabilidade oxidativa do que óleos refinados, embora não atendam aos requisitos para combustíveis [Du Pleiss et al., 1982, apud Knothe, 2007]. Desta forma, Dunn, 2005, sugere que sejam adicionados anti-oxidantes sintéticos para obtenção de tais resultados.

De acordo com Knothe et al., 2005, a presença de ar, a temperatura, a pressão e a luz são alguns dos fatores que aceleram o mecanismo de oxidação do biodiesel. Dunn, 2005, relata um experimento com cinco tipos diferentes de anti-oxidantes aplicados ao biodiesel de óleo de soja: ter-butil-hidroquinona (TBHQ), butil-hidroxianisol (BHA), butil-hidroxitolueno (BHT), propil galato (PrG) e α -tocoferol. De acordo com o autor, PrG, BHT e BHA são mais efetivos para maiores temperaturas de armazenagem do biodiesel. Além disso, BHA e BHT se mostraram mais estáveis para variações de temperatura até a faixa de 170 °C, com concentrações de até 3000 ppm, a partir das quais o ganho de estabilidade não justifica o aumento de concentração.

Em outro estudo, Dunn, 2002, apud Knothe, 2007, também afirma que TBHQ e α -tocoferol são agentes inibidores de oxidação do biodiesel. Mittelbach e Schober, 2003, realizaram ensaios com biodiesel de óleo de canola, girassol e OGR aplicando BHA, TBHQ, BHT, PrG e α -tocoferol e concluíram que TBHQ, BHA e BHT apresentam maior capacidade de estabilizar a oxidação do biodiesel quando comparados à PrG e α -tocoferol, para temperaturas de até 110 °C.

Já Schober e Mittelbach, 2004, afirmam que apenas o índice de acidez é influenciado pela adição de anti-oxidantes no biodiesel. A Tabela 2.1 ilustra os resultados obtidos por Polavka et al, 2005, através do método Rancimat, para a estabilidade à oxidação de biodiesel quando adicionados diferentes tipos de anti-oxidantes.

Tabela 2.1 – Estabilidade à oxidação do biodiesel a partir do uso de diferentes anti-oxidantes.

Influência de anti-oxidantes nos tempos de indução OSI/Rancimat		
Material testado	Aditivo usado	OSI/Rancimat (h)
Óleo de palma cru ME	Vitamina E 664 ppm	25,7
Óleo de palma cru ME	Nenhum	3,52
Óleo de palma destilado ME	α tocoferol 1000 ppm	6,17
Óleo de palma destilado ME	BHT 50 ppm	6,42
Óleo de palma destilado ME	TBHQ 50 ppm	8,85
OGR destilado	Nenhum	1,46±0,05
OGR destilado	BHT	5,35±0,13
OGR não destilado	PY	23,4±0,1
OGR não destilado	Nenhum	2,9±0,04
OGR não destilado	BHT	7,3±0,1
OGR não destilado	PY	25,2±0,4

Fonte: Polavka, 2005, modificada pelo autor

Leung et al., 2006, investigaram a degradação do biodiesel em diferentes condições de armazenamento. Tais condições foram especificadas a partir da faixa de temperatura de armazenagem e o tempo total do ensaio foi de 52 semanas. Os resultados mostraram que o biodiesel estocado a uma temperatura entre 4 e 20 °C apresentou uma degradação de 10% enquanto que para o biodiesel armazenado a temperaturas acima de 40 °C, este valor subiu para 40%. Os resultados sugeriram ainda que a exposição ao ar, associada às altas temperaturas, aumenta a taxa de degradação do biodiesel, enquanto que a presença de água no combustível realça a degradação do biodiesel pela hidrólise, mas o seu efeito é muito menor do que os dois fatores citados anteriormente.

2.3 Tribologia aplicada aos motores de combustão interna

Em termos de atrito e desgaste, é consenso que a maior quantidade de energia perdida em um motor de combustão interna ocorre no atrito entre os anéis de compressão e a camisa do cilindro. Chu et al., 2008, afirmam que as perdas por atrito nesta região atingem a faixa de 20% à 40% das perdas totais por atrito no motor. Desta forma, quando se avalia a eficiência de um lubrificante, é importante considerar a espessura do filme lubrificante presente neste sistema tribológico. Esta espessura pode variar entre 2,5 e 8 μ m com óleo SAE 10W50 a 1600 rpm e sem carga aplicada, conforme prescrito por Harigaya et al., 2006.

Alguns dos principais parâmetros que afetam a espessura de óleo lubrificante nesta região são a velocidade média do êmbolo, a viscosidade do óleo lubrificante, o perfil da face do anel, a rugosidade superficial, o efeito de giro (*twist*) do anel, a distorção do cilindro e a flexibilidade do anel [Bhatt, 2009].

Takiguchi et al., 1988, mediram as forças de atrito até uma velocidade de 5000 rpm e os seus resultados mostraram que o atrito presente na região da camisa do cilindro correspondente ao curso do êmbolo é provocado, basicamente, pela lubrificação hidrodinâmica em alta rotação do motor. Os mesmos autores mediram a espessura do filme lubrificante nos anéis de compressão sob condições reais de operação de um motor diesel. Seus resultados mostraram que a espessura atende bem a teoria de lubrificação hidrodinâmica quando há óleo suficiente na região. Além disso, a espessura do filme de óleo do primeiro anel de compressão sob condições reais foi medida para o mesmo motor e, embora concordassem com a teoria hidrodinâmica, os resultados apresentaram um valor real inferior ao valor teórico. Além disso, o anel superior sempre variava sua inclinação contra a parede do cilindro, afetando, assim, a formação do filme lubrificante.

Miltsios et al., 1989, assumiram que o anel tem um perfil circular na direção do movimento e assumiram também que o êmbolo é elíptico. A inclinação (chanfro) do anel também foi considerada. Quando o filme de óleo é espesso o suficiente para não haver contato entre as superfícies, a lubrificação é hidrodinâmica. Quando o filme de óleo não tem esta espessura mínima, há contato entre as superfícies e a lubrificação é mista porque parte da carga é suportada pelo filme e parte suportada pelas asperezas das superfícies. Para os autores, a espessura do filme de óleo além da qual a lubrificação hidrodinâmica existe não pode ser determinada com precisão, pois depende da topografia das superfícies e das alturas das asperezas.

Wakuri et al., 1992, em seu estudo sobre o perfil do filme lubrificante no sistema tribológico anéis de compressão/camisa do cilindro, assumiram que a pressão no filme lubrificante na entrada de óleo é igual à pressão ambiente e que o filme de óleo se quebra na saída de acordo com as condições de contorno de Reynolds. Também assumiram que, quando os anéis de compressão são usados em conjunto, o óleo fornecido a cada anel é dependente da quantidade de óleo deixado pelo anel precedente. Os anéis subsequentes presumidamente operam em uma condição de defasagem de óleo, onde a região da entrada do anel está incompletamente preenchida com óleo, mesmo se o anel principal estiver trabalhando com a quantidade ideal de lubrificante.

Akalin e Newaz, 2001, investigaram os efeitos da rotação do motor, carga, temperatura e rugosidade das superfícies, experimental e numericamente para camisas de cilindro de ferro fundido. Os autores mostraram que temperaturas de contato mais elevadas levaram a menores viscosidades. Desta forma, espessuras de filme lubrificante e capacidade de carga do filme diminuem significativamente com o aumento da temperatura.

Em outro experimento, usando um êmbolo especial, orifícios de óleo foram provisionados de forma a garantir o abastecimento de uma quantidade suficiente de óleo lubrificante para cada anel por ciclo, garantindo assim a formação do filme lubrificante [Takiguchi et al., 1988]. Os autores afirmam que, com um conjunto de três anéis de compressão mais anéis de óleo, a 200 rpm, a força característica é essencialmente não hidrodinâmica no ponto morto inferior. A 4000 rpm, picos de força de atrito no ponto morto inferior desaparecem e a lubrificação é essencialmente hidrodinâmica ao longo do curso do êmbolo. Isso é atribuído ao aumento da espessura do filme lubrificante entre o anel e o cilindro devido à alta velocidade do êmbolo, resultando em aumento da pressão hidrodinâmica.

2.4 Utilização de biodiesel em motores

Diversas pesquisas sobre o uso de biodiesel e suas misturas com diesel mineral vem sendo realizadas nos últimos anos. Juliato, 2006, testou misturas B2, B5, B10 e B20 de óleo de soja e de nabo forrageiro em um motor monocilíndrico, Yanmar, com potência de 7,7 kW a 2400 rpm. O motor foi montado em uma bancada dinamométrica, onde foi ensaiado para verificação das curvas de torque, potência e consumo específico de combustível para cada mistura utilizada. Os resultados mostraram não haver diferenças significativas nos valores de torque e potência do motor, ao funcionar com misturas biodiesel/diesel comparativamente ao diesel padrão. Porém, foi evidenciado um sensível aumento no consumo específico do combustível, proporcional ao percentual de biodiesel adicionado na mistura. Este resultado concorda com o observado por Porte, 2008, que avaliou um motor monocilíndrico Toyama, com potência nominal de 4 kW a 3000 rpm e relação diâmetro x curso de 78 x 62 mm, referente ao consumo específico de combustível. Os ensaios compreenderam misturas B2, B10, B20, B50 e B100 de óleo de girassol e os resultados também mostraram um aumento do consumo específico de combustível proporcional à adição de biodiesel na mistura.

Puhan et al., 2005, testaram biodiesel produzido por transesterificação usando ácido sulfúrico como catalisador em um motor diesel com injeção direta de combustível. Os testes

foram realizados a uma rotação constante de 1500 rpm e os resultados mostraram que a eficiência térmica do biodiesel produzido era comparável à do diesel (26,36% para diesel e 26,42% para o biodiesel utilizado).

O Ministério da Ciência e Tecnologia, através do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel vem promovendo pesquisas e estudos através do seu módulo de Desenvolvimento Tecnológico [MCT, 2009]. Uma das áreas em estudo refere-se às questões tribológicas do uso de biodiesel em motores. Durante os anos de 2008 e 2009, foram avaliados motores diesel abastecidos com misturas B5, por períodos superiores à 10.000 h de uso. Os motores usados nos testes foram escolhidos aleatoriamente, sendo de diferentes marcas, submetidos à diferentes aplicações (transporte de carga, passageiros, implementos agrícolas), de forma que fossem testados os sistemas de injeção de combustível *Common Rail*, *UIS (Unit Injector System)*, *UPS (Unit Pump System)* e bomba rotativa. Os testes tiveram a participação de diversas empresas de diferentes setores da cadeia do biodiesel, tais como produtores de combustíveis (Petrobrás), fabricantes de veículos (Ford, Fiat, Volkswagen), fabricantes de sistemas de injeção (Bosch) e laboratórios de análises físico-químicas (Ladetel, Tecpar). Os resultados mostraram que as condições de desgaste para motores abastecidos com B5 e para motores abastecidos com diesel metropolitano não apresentavam diferenças significativas entre si. As únicas ressalvas feitas durante os ensaios foram referentes ao uso de biodiesel de mamona em motores, em função de que diversos sistemas de injeção apresentaram falhas que impossibilitaram a realização dos testes pelo mesmo período que os motores abastecidos com biodiesel de óleo de soja.

A Volkswagen e a Caterpillar também desenvolveram, nos anos de 2006 e 2007, ensaios a campo de longa duração (7000 h). A Volkswagen realizou seus ensaios em um caminhão VW 17270 equipado com um motor Cummins 6CT, enquanto a Caterpillar utilizou uma máquina modelo CAT 140H, equipada com motor 3176C 3PDI, com sistema de injeção do tipo "*Pump Direct Injection*". Nestes ensaios foi utilizado biodiesel etílico de óleo de soja na proporção B100 e os resultados obtidos indicaram graus de desgaste interno e contaminação do motor considerados normais para as suas condições de uso [MCT, 2009].

Destaca-se ainda o fato de que a Valtra, fabricante de tratores agrícolas, validou em 2007 uma série de testes com B20, liberando esta mistura para uso em seus motores após 18 meses de testes de campo. Segundo a empresa, "... Os testes constataram ainda que não houve alteração ou qualquer tipo de contaminação do óleo lubrificante nas máquinas abastecidas com biodiesel. Isto comprova que não há desgastes anormais dos componentes do motor" [Valtra, 2010].

Çetinkaya et al, 2005, avaliaram a durabilidade de um motor diesel abastecido com biodiesel de óleos residuais com adição de um agente redutor de viscosidade. Os autores observaram que, para viscosidades do biodiesel entre 4 mm²/s e 5 mm²/s, após 7500 km rodados com o motor, houve carbonização normal nos injetores que utilizaram biodiesel quando comparado ao uso de diesel mineral, e não foi observada carbonização nas superfícies dos cilindros e nos êmbolos do motor.

Corrêa et al., 2008, avaliaram o uso de biodiesel de girassol e diesel no desempenho de um motor com injeção direta de combustível, em bancada dinamométrica para misturas B5, B10, B20 e B100, durante 96h. Os resultados mostraram que, em termos de contaminação do óleo lubrificante pelo biodiesel, mesmo após o uso de B100, as alterações detectadas foram consideradas aceitáveis, sendo a presença de água e o teor de ferro os parâmetros mais expressivamente alterados. Os mesmos autores testaram óleo bruto de girassol em um motor diesel MWM 229.3, de 46 kW de potência e identificaram que a degradação do óleo lubrificante se deu já nas primeiras 60 h de uso do motor. Esta contaminação foi identificada pelo aumento da viscosidade do lubrificante, pela elevada presença de produtos de oxidação, pela queda acentuada das reservas alcalinas e pelo elevado teor de cobre, cromo, ferro e chumbo no óleo.

Silva, 2006, avaliou os efeitos do biodiesel sobre as propriedades do óleo lubrificante, quando usado na proporção B10 em um motor diesel, aspirado, com injeção indireta de combustível. Os ensaios duraram 30 h e mostraram que o uso de 10% em volume de biodiesel combinado com diesel metropolitano não causou variação visível na concentração de elementos metálicos ou nas propriedades físico – químicas do óleo lubrificante. Assim, foi avaliada neste trabalho a contaminação por diversos elementos metálicos, sendo que os valores mais relevantes foram para Fe, Al, V, Sn, Pb, Ni, Cr e Cu. Além disso, também foram monitorados o teor de água, a viscosidade e a massa específica do óleo lubrificante. Os valores encontrados para cada uma destas variáveis após os ensaios permaneceram dentro dos limites aceitáveis para desempenho, conforme o *American Petroleum Institute* (API CG-4 / SJ) e a Associação dos Construtores Europeus de Automóveis (ACEA E2-96 / B2-96).

Ainda com relação à presença de metais no lubrificante, Besergil et al., 2008 avaliaram a contaminação do óleo lubrificante em motores diesel, abastecidos com óleo diesel, durante um período de 120 h, em condições normais de uso. Seus resultados mostraram aumento nas concentrações de Al, Cu, Pb e Fe no óleo lubrificante, sendo que Al e Fe tiveram os acréscimos mais significativos. Tal fator foi explicado pelos autores como o resultado da corrosão dos materiais usados na fabricação dos êmbolos e anéis. Os autores

verificaram ainda que P, Ca e Zn permaneceram com suas concentrações inalteradas ao longo de todo o período dos testes.

Em outro estudo, Silveira et al., 2006 monitoraram as concentrações de Fe, Zn, Pb, Ni e Cu em óleos novos e usados em motores diesel, para verificar sua interferência sobre os esgotos nos quais os mesmos eram descartados. Os resultados também mostraram que não houve variação na concentração de Zn no óleo usado, mas que houve aumento nas concentrações de Fe, Ni, Cu e Pb, sendo a variação deste último mais significativa e atribuída ao desgaste dos mancais.

Por fim, Bozbas, 2005, afirma que o uso de biodiesel apresenta maiores problemas de durabilidade quando é aplicado em um motor que já rodou algum tempo com diesel mineral, pois os hidrocarbonetos deste combustível formam uma camada de depósitos no motor, tanque, etc. Quando o biodiesel é utilizado em substituição ao diesel mineral, acaba por corroer esta camada, soltando-a e provocando a obstrução do filtro de combustível por tais materiais. Todavia, a manutenção correta do motor ou a aplicação de biodiesel em motores novos eliminam ou reduzem significativamente este problema.

2.5 Métodos adotados na avaliação de motores de combustão interna

Embora diversas pesquisas sejam realizadas acerca do uso de biodiesel em motores, a literatura não apresenta muitas opções de metodologias ou técnicas para avaliação de motores de combustão interna abastecidos por este combustível. Outrossim, as pesquisas realizadas, tais como as apresentadas por Raheman e Phadatare, 2004, Puhan et al, 2005, ou ainda Lin e Lin, 2006, na maioria das vezes estão voltadas para as emissões atmosféricas ou para análise de desempenho, onde são determinadas as curvas de torque, potência e consumo específico em bancadas dinamométricas.

Buscando atender à esta lacuna, o Ministério da Ciência e Tecnologia apresentou, em 2009, uma proposta de metodologia para avaliar o uso de misturas B5 e B20 em motores diesel. Tal proposta abrange ensaios de durabilidade, desempenho e emissões atmosféricas. Referente ao ensaio de durabilidade, a metodologia proposta sugere a realização de ensaios de 1000 h em quatro motores de mesmo modelo instalados em bancada dinamométrica. Sugere ainda que os motores utilizados devam ser ciclo diesel, de injeção direta e devam considerar a representatividade dos motores no mercado nacional e o interesse dos fabricantes. Deve também ser levado em consideração o tamanho do motor, o qual está diretamente relacionado com o consumo específico de combustível durante os ensaios.

Inoue et al, 2009, avaliaram o desgaste de um motor abastecido por biodiesel durante um período de 300 h, utilizando-se de um conjunto moto-gerador Agrale. Foi realizada a troca do lubrificante em 150 h de uso e os autores sugerem, como critérios de análise, a medição interna dos componentes do motor, associada à amostragem do lubrificante no início e no final dos ensaios para avaliação da contaminação por metais, viscosidade, pH, ponto de fulgor, índice de acidez, insolúveis em pentano e percentual de água. Todavia, não é feita nenhuma análise do lubrificante durante o decorrer dos ensaios, assim como não é acompanhado o espectro do óleo.

Santos et al, 2008, propuseram a realização de manutenção preditiva em motores diesel alimentados com diesel ou biodiesel a partir da utilização da técnica de ferrografia analítica no óleo lubrificante. Os ensaios foram realizados em um motor Toyama, por um intervalo de tempo de 40 h. Os resultados mostraram que a ferrografia analítica permite a visualização das partículas de desgaste, servindo adequadamente como uma técnica preditiva para estes motores. Em outra pesquisa, Pereira, 2008, avaliou o desempenho, as emissões e a durabilidade dos motores Mercedes – Benz abastecidos por misturas B20 e B100, em ensaios de longa duração (superiores à 1000 h), realizados a campo e em bancada dinamométrica, por veículos rodoviários. Os resultados mostraram que a melhor mistura diesel/biodiesel, sob o ponto de vista de emissões atmosféricas, situa-se entre 20% e 50% de biodiesel na composição, enquanto que os demais ensaios permitiram concluir que os motores Mercedes – Benz trabalham adequadamente quando abastecidos com misturas B20, sob o ponto de vista de durabilidade e desempenho.

O desgaste em motores diesel provocado pelo uso de biodiesel de girassol foi avaliado experimentalmente por Porte et al, 2010, em dois modelos diferentes de tratores: um Massey Fergusson MF 265 – 4236 e outro Valmet 65 – MWM 225/3. Ambos os tratores foram abastecidos com biodiesel de girassol (B100) durante 300 h e postos a trabalhar a campo, em condições normais de utilização. A avaliação do desgaste do motor, ao término dos ensaios, se deu pela análise visual e dimensional dos componentes internos associada à registros fotográficos dos mesmos. Os resultados mostraram o aparecimento de corrosão dos componentes poliméricos do motor, especialmente, das mangueiras. Também foi observado engripamento dos anéis de compressão, cuja causa foi atribuída à degradação do óleo lubrificante utilizado.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Biodiesel e as matérias-primas para sua produção

O biodiesel é definido pela *National Biodiesel Board*, 1998, como o derivado monoalquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão ou motores de ciclo diesel. Outra definição é apresentada no Artigo 6º, Inciso XXIV da Lei nº 11.097/2005 que define biodiesel como “um biocombustível derivado da biomassa para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” [ANP, 2005].

O Brasil é um importador de óleo diesel mineral, o que acarreta em custos econômicos e estratégicos já que o diesel é o combustível que abastece toda a logística rodoviária brasileira [Amaral, 2009]. Desta forma, a substituição, mesmo que parcial, de óleo diesel mineral por biodiesel reduz esta dependência. Amaral, 2009, afirma ainda que, desde 2005, com o início do Programa Brasileiro de Biodiesel e a adição de 2% de biodiesel no óleo diesel comercializado em rede nacional, até o ano de 2009, o Brasil já obteve uma redução de 1,5 bilhões de dólares em importação de óleo diesel.

Além disso, o biodiesel também traz benefícios ambientais, especialmente em termos da qualidade do ar, como mostra Candeia et al, 2007, que constataram em sua pesquisa que o biodiesel de soja, em comparação com o óleo diesel mineral, reduz as emissões de hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), material particulado (MP) e óxidos de enxofre (SO_x).

Atualmente, no Brasil, inúmeras oleaginosas são utilizadas para a produção de biodiesel. Em função da diversificação de clima observada no país, cada região apresenta maior capacidade de produção de biodiesel a partir das oleaginosas características do local [Abiove, 2006, apud Porte, 2008], apesar de que, atualmente, o biodiesel produzido e comercializado no Brasil tem sido proveniente da soja. Neste contexto, estados do norte do país podem produzir biodiesel a partir do óleo de palma, enquanto que no nordeste, as culturas mais adequadas para esta finalidade são a mamona, o babaçu e o algodão. Já os estados das regiões centro-oeste, sudeste e sul tem grande capacidade de produção de biodiesel a partir de algodão, girassol, canola e, principalmente, soja [Amaral, 2010].

Outra alternativa, porém, para a produção de biodiesel, é a reutilização de óleos e gorduras residuais (OGR). A energia obtida a partir de óleos residuais é renovável e, em princípio, o uso desta energia não adiciona CO₂ na atmosfera [Bishop, 2002]. Devido ao seu baixíssimo teor de enxofre e nitrogênio, sua utilização direta como combustível em motores de combustão interna geralmente produz menos poluição ambiental e risco à saúde quando comparada com os combustíveis fósseis tradicionais [Tsai & Chou, 2005].

3.2 Aspectos pertinentes à produção e à caracterização do biodiesel

Dentre os processos existentes para a produção de biodiesel, o mais utilizado em escala industrial é a transesterificação. A transesterificação (ou alcoólise) é a reação química entre uma gordura ou óleo com um álcool para formar ésteres e glicerol [Pinto et al., 2005]. Consiste numa série de reações reversíveis consecutivas, onde o triacilglicerol é convertido em diacilglicerol, depois em monoacilglicerol e, finalmente, em glicerol. Um mol de éster é liberado em cada etapa. Quimicamente, esta reação é apresentada pela Figura 3.1.

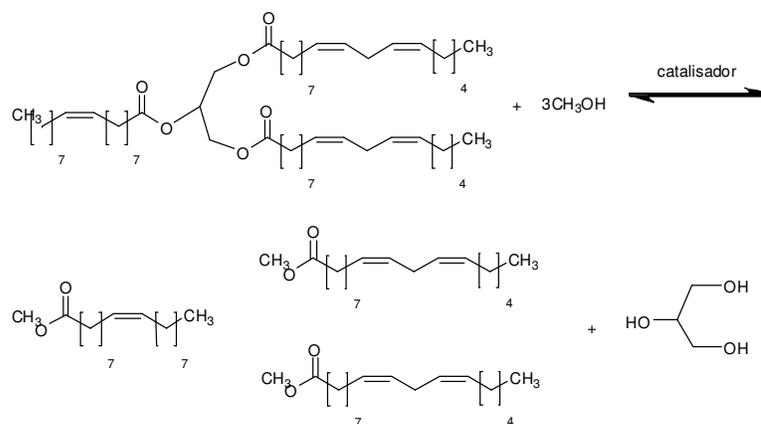


Figura 3.1 – Reação de transesterificação

É importante mencionar que este processo é fortemente influenciado por diversas variáveis, tais como o tipo de matéria prima usada, as temperaturas adotadas, o tempo de reação, entre outras. Desta forma, os principais parâmetros que a influenciam serão brevemente discutidos a seguir, de forma a esclarecer quais os impactos que podem causar no biodiesel obtido.

Primeiramente, o tipo de óleo a ser utilizado deve estar devidamente especificado. Isso se justifica pelo fato de que cada espécie oleaginosa fornece um óleo com diferentes

características físico – químicas, bem como tipos e quantidades variáveis de ácidos graxos em sua composição. Destaca-se o fato de que, em geral, os óleos vegetais usados para transesterificação devem apresentar índice de acidez inferior a 1 e todos os materiais devem ser anidros [Jackson e King, 1996]. Segundo Wright et al, 1944, apud Ma e Hanna, 1999, se o índice de acidez for maior que 1, mais catalisador básico é necessário para neutralizar os ácidos graxos livres. Além disso, a presença de água no óleo ou gordura causa a formação de sabão, que consome catalisador e reduz a sua eficiência. Este sabão, por sua vez, causa formação de gel, aumento da viscosidade e dificulta a separação do glicerol.

Em termos de álcool utilizado, inúmeras são as alternativas disponíveis no mercado, de forma que a escolha deve levar em consideração também o seu custo. Alguns exemplos são o etanol, o metanol, o butanol e o propanol, sendo mais frequentes os dois primeiros, em especial, o metanol, em função do seu menor custo e de apresentar cadeias mais curtas e polares [Sprules e Price, 1950], o que favorece a sua reação com a gordura.

A relação entre as quantidades molares de óleo e álcool utilizadas também interfere diretamente na obtenção dos ésteres. A relação estequiométrica para transesterificação requer 3 moles de álcool e um mol de glicerídeo para obtenção de 3 moles de éster e um mol de glicerol [Fredman et al, 1984]. Para Ali, 1995, relações molares maiores resultam em maior conversão dos ésteres em menor tempo. Tais reações entre o álcool e o óleo demandam certo período de tempo, o qual deve ser reduzido a fim de tornar a produção de ésteres mais interessante do ponto de vista prático [Ma et al, 1998]. Para tanto, são utilizados catalisadores durante a reação, os quais podem ser básicos (hidróxido de sódio ou potássio, metóxido ou etóxido de sódio), ácidos (ácido sulfúrico, ácido hidrocloreídrico) ou enzimáticos (lipases). Cabe aqui salientar que a catálise básica é muito mais rápida do que a catálise ácida e, portanto, mais usada comercialmente.

Outros parâmetros que devem ser observados durante o processo de transesterificação são o tempo de reação e a temperatura adotada durante o processo. A taxa de conversão aumenta com o tempo de reação. Por exemplo, Freedman e Butterfield, 1986, observaram que para a transesterificação de óleo de amendoim, algodão, girassol e soja usando uma relação óleo / metanol de 6:1, catalisada por 0,5% de metóxido de sódio a 60 °C, houve uma conversão de 80% após 1 minuto para óleos de girassol e soja. Depois de 1h, as conversões eram praticamente as mesmas para os 4 óleos (93% - 98%). Já em termos de temperatura, sabe-se que esta variável é uma função do óleo usado. Para transesterificação de óleo de soja refinado com relação óleo / metanol de 6:1 e 1% de NaOH, os mesmos autores avaliaram três temperaturas (60 °C, 45 °C, 32 °C) e verificaram que, após 6 minutos, as conversões obtidas

foram de 94, 87 e 64%, respectivamente. Após uma hora, estas conversões se igualaram para as temperaturas de 60 e 45 °C, ficando um pouco abaixo para a temperatura de 32 °C. Quando se trabalha com OGR como matéria prima para produção de biodiesel, a temperatura adotada durante o processo pode variar, dependendo da qualidade da matéria graxa.

Em relação aos produtos finais obtidos, ou seja, biodiesel e glicerol, faz-se necessário mencionar que no biodiesel podem estar presentes algumas impurezas na forma de di- e monoacilgliceróis. Estas impurezas causam turbidez nos ésteres [Ma, 1998], aumentando os pontos de névoa e fluidez. Já em relação ao co-produto glicerol, este precisa ser recuperado em função do seu valor na indústria química, separação esta que pode ser por gravidade ou centrifugação.

Em termos de qualidade do biodiesel produzido, cabe salientar que a sua caracterização se dá pela definição de diversas propriedades físico – químicas, conforme apresentado na Tabela 3.1, que apresenta os limites estabelecidos pela Resolução 07/08 da Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis (RANP 07/08) para o biodiesel comercial no Brasil.

Tabela 3.1 – Limites para os parâmetros físico – químicos do biodiesel comercial estabelecidos pela RANP 07/08

Parâmetro	Unidade	Padrão ANP
Aspecto visual	-	Límpido e isento de impurezas
Massa Específica a 20°C	kg/m	850 – 900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3 – 6
Teor de Água	mg/kg	500
Ponto de Fulgor	°C	100
Teor de Éster	% (m/m)	96,5
Cinzas Sulfatadas	% (m/m)	0,02
Enxofre Total	mg/kg	10
Sódio + Potássio	mg/kg	5
Corrosividade ao Cobre, 3h a 50°C	-	1
Número de Cetano	-	47
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	Anotar*
Glicerina Livre	% (m/m)	0,02
Monoglicerídeos	% (m/m)	Anotar*
Diglicerídeos	% (m/m)	Anotar*
Triglicerídeos	% (m/m)	Anotar*
Glicerina Total	% (m/m)	Anotar*
Estabilidade à Oxidação 110°C	h	6
Índice de acidez	mg KOH/g	0,5
Resíduo de carbono	% massa	0,05

* A Resolução RANP 07/08 não estabelece um limite para esta variável, mas recomenda que seu valor seja anotado para fins de monitoramento.

A **densidade ou massa específica** é a relação entre a massa de uma substância e o volume que esta massa ocupa. No caso de ésteres como o biodiesel, esta propriedade está diretamente ligada à sua estrutura molecular, sendo maior para maiores comprimentos de cadeia carbônica e menor para maiores quantidades de insaturações presentes na molécula [Knothe, 2005].

A medição desta propriedade para líquidos é feita em equipamentos chamados densímetros [Rodrigues, 2007]. De acordo com as normas européias e brasileiras, os métodos para análise da massa específica do biodiesel são os mesmos usados para o diesel mineral, diferindo apenas nos valores aceitáveis. A resolução brasileira RANP 07/08 estabelece ainda que o biodiesel produzido tem um prazo máximo de um mês a contar da data de certificação para ser comercializado. De acordo com Lobo et al., 2009, após este prazo, deve ser realizada

uma nova análise da massa específica a 20 °C, onde havendo diferença inferior à 3 kg/m³ em relação ao valor certificado, deverão ser analisados novamente o teor de água, índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110 °C. Caso a diferença seja superior à 3 kg/m³, deverão ser reavaliados todos os parâmetros de qualidade mencionados.

A **viscosidade cinemática** corresponde à medida da facilidade com que ocorre o escoamento de um fluido. A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia e com o aumento do grau de saturação [Knothe, 2007]. Ácidos graxos livres tem maior viscosidade do que os seus respectivos ésteres metílicos ou etílicos. Os sabões residuais, bem como os glicerídeos não reagidos e os produtos da degradação oxidativa do biodiesel aumentam a sua viscosidade, podendo, portanto, ser monitorados indiretamente através da determinação da viscosidade cinemática a 40 °C. Para determinação deste parâmetro, os viscosímetros capilares são os mais indicados, nos quais a viscosidade cinemática é determinada a partir do tempo que o fluido demora para escoar por um orifício calibrado.

A **corrosividade ao cobre** é um parâmetro usado para determinar o potencial do combustível de causar corrosão em superfícies metálicas, sejam elas do motor ou mesmo dos tanques de armazenamento. No ensaio realizado para avaliação deste parâmetro, uma lâmina de cobre previamente polida é submersa no combustível a 50 °C durante 3 h. Em seguida, a placa é lavada e comparada com lâminas padrões que representam diferentes graus de corrosão, aos quais são atribuídos valores de 1 a 5.

Durante o processo de transesterificação do óleo ou gordura, um co-produto chamado glicerina é produzido, devendo ser eliminado através de lavagens do biodiesel. Assim, a determinação da **glicerina residual** serve como um parâmetro para avaliar a eficiência do processo de purificação do biodiesel e a sua qualidade final [Pellisson, 2008]. Este é um parâmetro fundamental em termos de qualidade do combustível, pois altas concentrações de glicerina provocam problemas de armazenamento em função da sua separação nos tanques de estocagem quando o biodiesel é misturado ao diesel mineral. Além disso, problemas como formação de depósitos, entupimento de bicos injetores do motor e emissões de aldeídos também estão relacionados com a alta concentração de glicerina no biodiesel [Knothe, 2007].

A **presença de água**, além de promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de microrganismos, corrosão em tanques de estocagem e deposição de sedimentos [Ma e Hanna, 1999]. O teor de água, conforme método de Karl Fischer, e sedimentos, é determinado com a finalidade de verificar a condição do óleo para a realização das reações de obtenção de ésteres etílicos e metílicos após a extração e tratamento dos óleos [Rodrigues, 2007].

Outro parâmetro importante é o **índice de acidez** do produto (*TAN – Total Acid Number*), que corresponde à medida do conteúdo de ácidos graxos livres no óleo ou gordura e é definido como a quantidade de hidróxido de potássio necessário para neutralizar uma amostra de 1g deste ácido graxo livre [Leung et al., 2006]. Este é o parâmetro físico – químico mais importante para a escolha do método catalítico a ser utilizado para a produção de ésteres metílicos e etílicos, uma vez que óleos com elevados valores de índice de acidez podem sofrer saponificação como reação secundária quando a transesterificação é conduzida por catálise básica, diminuindo os rendimentos reacionais e dificultando as separações espontâneas das fases (fase com biodiesel e fase com glicerina).

A acidez de um óleo ou gordura, assim como os estados de rancificação, representa uma característica bastante variável que depende do estado atual ou condição da matéria graxa. Tanto a acidez quanto a rancificação de um óleo ou gordura podem ser provocadas pela presença de teores de água, enzimas ou outras substâncias catalisadoras envolvidas no processo de degradação [Knothe, 2007], tais como bactérias, que podem se proliferar durante o armazenamento do combustível e provocar a formação de borras ou sabões no motor quando este for abastecido por biodiesel [Chao et al, 2010].

O **índice de peróxido** (IP) representa o estado de oxidação apresentado pelos óleos e gorduras, os quais, devido à ação dos peróxidos orgânicos formados no início de possíveis processos de rancificação, sofrem degradação em produtos que podem interferir nos rendimentos das reações durante a produção de ésteres metílicos e etílicos, tais como ácidos graxos, aldeídos, mono-glicerídeos e diglicerídeos [Rodrigues 2007]. A unidade de medida do deste índice é chamada miliequivalentes por kg de amostra (meq/kg) e representa a quantidade de unidades oxidadas da molécula do óleo por kg de amostra. Desta forma, quanto maior a quantidade de meq/kg em uma amostra, maior é a presença de peróxidos no óleo e, portanto, maior é o seu grau de oxidação.

O **índice de iodo** representa a massa de iodo consumida pelas insaturações presentes em óleos e gorduras. Determinar o número de insaturações é de grande importância para reconhecer qual a suscetibilidade do biodiesel à oxidação, sendo adotado o índice de iodo como um parâmetro de monitoramento da sua qualidade [Ferrari et. al., 2005].

O **teor de ésteres** no biodiesel também é um parâmetro previsto pela norma EN 14214 e RANP 07/08, cuja porcentagem mínima deve ser de 96,5% de ésteres, e está relacionado ao grau de conversão do óleo em biodiesel.

Relacionado principalmente à segurança durante o transporte e armazenagem de combustíveis, o **ponto de fulgor** (PF) do biodiesel é definido como a temperatura mínima a

ser atingida para que se inicie o processo de liberação de vapores da mesma, em quantidade suficiente para formação de uma mistura inflamável com o ar. Este parâmetro também está relacionado com o grau de conversão do óleo durante a produção de biodiesel.

O conhecimento de outro parâmetro, o **ponto de fluidez** dos óleos e gorduras, constitui-se em uma importante informação para os procedimentos adequados à produção de biodiesel, uma vez que matérias primas oleosas com elevados pontos de fluidez implicam em construções operacionais que exigem dispositivos (tanques de armazenamento e reatores) com aquecimento [Remolina et. al., 2009], possivelmente elevando-se os custos de produção. Quimicamente, o ponto de fluidez aumenta com o aumento do número de átomos de carbono na cadeia, mas diminui com o número de ligações duplas [Ma e Hanna, 1999].

O **teor de fósforo** no biodiesel está relacionado com a presença de fosfolipídeos encontrados tanto nos óleos vegetais como nas gorduras animais, razão pela qual este óleo ou gordura deve passar por um pré-tratamento chamado degomagem, para remoção de grande parte destes compostos [Paucar Menacho, 2007]. A importância da realização da degomagem antes da transesterificação pode ser notada nas emissões atmosféricas de um motor abastecido com este tipo de combustível. A não realização deste processo trará como consequência a presença de fosfolipídeos em grande quantidade no combustível que, quando queimado no motor, irá refletir em uma maior quantidade de emissões de materiais particulados.

Da mesma forma que o fósforo, o **teor de enxofre** também está associado às emissões de material particulado e SO_x, assim como à corrosão de partes do motor, atribuída aos ácidos sulfúricos e sulfônicos formados durante a oxidação do combustível [Lobo et al., 2009]. Uma vez que o biodiesel apresenta teores muito reduzidos deste composto e excelente lubricidade, ele pode atuar como um aditivo para correção da lubricidade do diesel mineral, além de contribuir para a redução das emissões atmosféricas.

A determinação de **sódio e potássio** no biodiesel é importante por que sua presença excessiva pode causar desgaste por abrasão nos componentes do motor. A norma EN 14214 e a RANP 07/08 usam o método EN ISO 14108 para o sódio e EN ISO 14109 para o potássio e recomendam a realização de espectrometria de absorção atômica para determinação destes parâmetros.

A concentração de contaminantes inorgânicos no biodiesel pode ser avaliada com base no **teor de cinzas sulfatadas**, cujo método tem como base a queima da amostra na presença de ácido sulfúrico, a fim de converter as impurezas metálicas em seus sulfatos correspondentes, reduzindo assim a perda de material por volatilização [Knothe, 2005].

Aplica-se este método para determinação de catalisador residual em biodiesel, porém outros elementos, como o fósforo, podem estar presentes.

A tendência à formação de depósitos nas câmaras de combustão pode ser avaliada através da determinação dos **resíduos de carbono**. Além dos sabões e dos acilgliceróis residuais, contribuem para os valores de resíduo de carbono a presença de água, os ácidos graxos livres, o resíduo de catalisadores e os insaponificáveis oriundos da matéria prima. Neste ensaio, a amostra é evaporada e queimada e o resíduo final é pesado.

Outro parâmetro que deve ser controlado no biodiesel é a **estabilidade oxidativa**, tida como a resistência de um óleo à oxidação sob algumas condições definidas. Este parâmetro é definido com o valor mínimo de tempo de indução estabelecido em 6 h para o biodiesel, através do método Rancimat, conforme norma EN 14214. O biodiesel naturalmente apresenta uma baixa estabilidade à oxidação em função da sua exposição ao oxigênio da atmosfera, devido ao seu conteúdo de cadeias insaturadas de ácidos graxos [Bondioli e Folegatti, 1996]. A oxidação de cadeias de ácidos graxos é um processo complexo que depende de vários mecanismos. Além da presença de ar, a presença de luz, calor, materiais estranhos como metais provenientes dos tanques de armazenagem do óleo, peróxidos e anti-oxidantes, assim como a área da superfície do biodiesel em contato com o ar também influenciam este processo [Knothe, 2007].

A estabilidade oxidativa está diretamente relacionada com o grau de saturação dos alquilésteres presentes, como também, com a posição das duplas ligações na cadeia carbônica. Quanto maior o número de insaturações, mais suscetível está a molécula à degradação, tanto térmica quanto oxidativa. Segundo Knothe, 2007, os produtos de oxidação primária de ligação dupla são hidroperóxidos alílicos, compostos instáveis que facilmente formam uma variedade de produtos de oxidação secundária.

A molécula de oxigênio com a qual as cadeias de ácidos graxos reagem, existe em duas formas: $3O_2$, que é um di-radical $\cdot O - O \cdot$, e $1O_2$. Isto leva à existência de dois mecanismos de oxidação: a foto-oxidação e a auto-oxidação [Knothe, 2005]. A auto-oxidação usualmente apresenta um tempo de indução durante o qual a reação ocorre de forma lenta seguido por um estágio mais rápido.

Desta forma, muitas abordagens tem sido tentadas para prevenir a oxidação ou para retardar a sua taxa de reação. Uma, obviamente, é evitar o contato do material graxo com o ar. Outra é prevenir o contato com pró-oxidantes ou evitar temperaturas elevadas e presença de luz. Estas soluções nem sempre são viáveis, de forma que o uso de anti-oxidantes se torna uma alternativa interessante.

A aplicação de agentes anti-oxidantes apenas atrasa o início da oxidação, ou seja, aumenta o período de indução até que o anti-oxidante seja exaurido e a oxidação comece. Então, os materiais graxos não deveriam ser expostos à fatores promotores de oxidação tanto tempo quanto fosse possível, mesmo quando usado algum anti-oxidante [Knothe, 2006].

Dentre os fatores que catalisam a oxidação estão o armazenamento do biodiesel [Leung et al, 2006], pois nesta condição, o combustível sofre a influência do ar e da temperatura ambiente, além do calor no momento da combustão dentro do motor. Portanto, as taxas de oxidação são dependentes da concentração de oxigênio e temperatura.

A oxidação, em estágios avançados, pode causar acidez no combustível formando sedimentos e partículas sólidas insolúveis que provocam o entupimento do sistema de injeção do combustível no motor, além de influenciar a qualidade do combustível, dificultando a homogeneidade na queima e provocando atraso de ignição para os motores de ciclo diesel [Bondioli et al, 2002]. Além disso, estudos apresentados por Knothe, 2007, mostram que, em longos períodos de armazenagem, a viscosidade, o índice de peróxido, o índice de acidez e a massa específica do biodiesel aumentaram significativamente após dois anos de armazenagem do combustível, enquanto o calor de combustão diminuiu.

O **número de cetanos** está relacionado com a inflamabilidade do combustível e, logo, influencia no atraso da ignição, ou seja, o tempo entre a injeção do combustível no cilindro e o início da ignição. Quanto menor o atraso, maior o número de cetanos. Padrões para determinação do número de cetanos foram estabelecidos em todo o mundo, como a ASTM D613. Uma longa cadeia de hidrocarbonetos, hexadecano ($C_{16}H_{34}$ – nomeado cetano e que dá o nome à escala em questão), é o padrão de mais alta qualidade e recebeu o índice 100 na escala de cetanos, enquanto o composto 2,2,4,4,6,8,8 – heptametilnonano (também $C_{16}H_{34}$) é o padrão de mais baixa qualidade para a mesma escala. Estes dois compostos de referência mostram que a “cetanagem” diminui com o aumento da cadeia do composto. Compostos aromáticos, que ocorrem de forma mais significativa no diesel mineral, especialmente diesel número 2, tem baixo número de cetanos, mas este valor aumenta com o aumento do tamanho da cadeia de n-alquilas [Lobo et al, 2009].

O **ponto de névoa** é a temperatura na qual uma gordura se torna nebulosa pela formação de cristais e pela solidificação de saturados. Sólidos e cristais crescem e se aglomeram rapidamente, obstruindo filtros e linhas de combustível. Além deste parâmetro, existe ainda o ensaio para determinação do **ponto de entupimento a frio**, definido pelo padrão europeu através da norma EN 116, o qual apresenta maior correlação com os testes de operacionalidade, especialmente em regiões de clima frio. Especificações relacionadas aos

dois parâmetros anteriores (**propriedades de escoamento a frio**) estão incluídas nos padrões de biodiesel. Salienta-se que o ponto de névoa é a propriedade relacionada na norma ASTM D6751, mas não há um limite estabelecido. Apenas uma anotação do valor observado se faz necessário, em função da variação climática inerente a cada posição do globo terrestre.

3.3 Tribologia: Definições e objetivos

Tribologia é um termo derivado da palavra grega “*tribos*”, e significa fricção ou escorregamento. Desta forma, tribologia é o ramo da ciência que estuda as características de filmes de materiais usados na separação entre superfícies [Stolarski, 1990], bem como as conseqüências do rompimento ou ausência deste filme, que normalmente se apresentam na forma de atrito severo e desgaste [Stachowiak e Batchelor, 2005].

De acordo com Stolarsky, 1990, a tribologia tem por objetivos reduzir as duas principais desvantagens do contato sólido-sólido: atrito e desgaste, embora essa não seja uma exigência em 100% dos casos. Por exemplo, a redução de desgaste, mas não do atrito, é desejada em freios e embreagens, justificando ainda mais a necessidade da correta compreensão dos fenômenos que definem este ramo da ciência.

Para tanto, o primeiro conceito que se faz necessário esclarecer é o de lubrificação. Este conceito pode ser definido como a separação de duas superfícies sólidas em movimento relativo através de um filme que evita o contato entre elas, reduzindo desta forma o atrito e o desgaste [Barnes et al, 1993]. Esta lubrificação pode ser definida como lubrificação hidrodinâmica, quando trata de filmes líquidos ou gasosos, ou lubrificação sólida, quando é promovida por meios sólidos. Pode-se ainda elaborar uma sub-divisão para estes termos, conforme Stachowiak e Batchelor, 2005. Quando ocorre interação física entre os corpos em contato e o lubrificante líquido, tem-se a lubrificação elastohidrodinâmica; quando há interações químicas, tem-se a lubrificação de extrema pressão; e quando a lubrificação ocorre a partir de uma fonte externa de energia, tem-se a lubrificação hidrostática, na qual o lubrificante líquido ou gasoso é forçado para dentro do espaço entre as superfícies em contato.

3.4 Desgaste de superfícies metálicas

O desgaste consiste na perda de material quando duas superfícies se atritam entre si. De acordo com Tomanik, 2000, existem diversas classificações para os mecanismos de desgaste. Já para Duarte Júnior, 2005, os desgastes podem ser classificados em nível

microscópico (quando necessitam de microscopia eletrônica de varredura para serem avaliados) e em nível macroscópicos (cujas análises são feitas com aumentos de até dez vezes). Neste contexto, adota-se, para fins desta pesquisa, a seguinte classificação de mecanismos de desgaste: desgaste por adesão, desgaste por abrasão, desgaste por erosão e desgaste por fadiga superficial.

- Desgaste por adesão: ocorre quando há o rompimento do filme lubrificante, com conseqüente deformação plástica e aumento da dureza de partículas que passam a riscar as superfícies em movimento relativo. Para este tipo de desgaste, a Equação 3.1 é uma ferramenta empregada para determinar o volume desgastado do material mais macio (Vd) e para quantificar a severidade do desgaste em diferentes sistemas:

$$Vd = \frac{K.P'.d}{H'} \quad (3.1)$$

Onde K é o coeficiente adimensional de desgaste, P' é a carga (N) e d é a distância de deslocamento (m) e H' é a dureza da superfície mais macia (Pa).

Este tipo de desgaste pode ser evitado pela presença de substâncias como oxigênio ou óleo entre as superfícies. O oxigênio atua através da formação de óxidos superficiais que auxiliam na separação dos materiais, enquanto que os óleos lubrificantes, muito mais adequados para esta situação, atuam de maneira a separar as superfícies em movimento relativo a partir da pressão de óleo que se estabelece na região [Stachowiak e Batchelor, 2005].

Além disso, cabe destacar que, dependendo dos materiais envolvidos, há maior ou menor probabilidade de ocorrência de desgaste por adesão, por que a estrutura cristalina do material interfere diretamente neste mecanismo de desgaste, sendo a estrutura hexagonal compacta a que mais dificulta a ocorrência do fenômeno adesivo [Buckley, 1981].

A reatividade química ou eletronegatividade dos metais também é um fator que influencia na ocorrência ou não de desgaste por adesão. Segundo Sikorski, 1963, metais quimicamente ativos como o alumínio apresentam maior probabilidade de se desgastarem por adesão do que metais nobres, o que sugere que a estrutura cúbica de face centrada deste material associada à sua elevada atividade química apresentem uma forte tendência à adesão. Tais fatos estão relacionados com a força de adesão envolvida entre as superfícies de diferentes materiais quando estas apresentam movimento relativo entre si. Stachowiak e Batchelor, 2005, propõem a Tabela 3.2 para representar a força de adesão de alguns metais

com o ferro. As elevadas forças observadas podem ser explicadas pela transferência de elétrons entre as superfícies em contato, o que está relacionado com as suas estruturas cristalinas.

Tabela 3.2 – Força adesiva ao ferro para diferentes metais

Metal	Força adesiva ao ferro (mN)
Cobalto	1,2
Níquel	1,6
Cobre	1,3
Prata	0,6
Ouro	0,5
Alumínio	2,5

- Desgaste abrasivo: é a perda de material pela passagem de uma partícula dura sobre uma superfície [Research Group on Wear of Engineering Materials, 1969 apud Stachowiak e Batchelor, 2005]. Este tipo de desgaste ocorre quando estas partículas duras são carregadas contra uma superfície de dureza inferior, arrancando assim material da mesma. Neste caso, as partículas duras causadoras do desgaste podem estar presentes na forma de contaminantes ou serem geradas localmente por algum dos mecanismos envolvidos no desgaste por deslizamento [Tomanik, 2000]. A remoção de material neste tipo de desgaste pode ocorrer por micro-cortes, micro-fraturas ou mesmo pela remoção de grãos inteiros da microestrutura do material [Swain, 1975].

Os micro-cortes representam o modelo clássico de desgaste abrasivo, onde grãos com bordas afiadas ou as asperezas duras de uma superfície cortam uma segunda superfície mais macia (Figura 3.2). Neste caso, se fazem presentes dois tipos de mecanismos: o corte do material mais macio e o surgimento de uma cunha que gera a formação de flocos microscópicos entre as superfícies [Kayaba, 1984]. Desta forma, a presença de um lubrificante entre os materiais reduz a penetração dos grãos ou das asperezas mais duras sobre a superfície mais macia, pois quando não há a presença deste lubrificante, os grãos das superfícies em movimento relativo se prendem em função das cargas aplicadas, promovendo rapidamente o desgaste abrasivo por micro-cortes [Stachowiak e Batchelor, 2005].

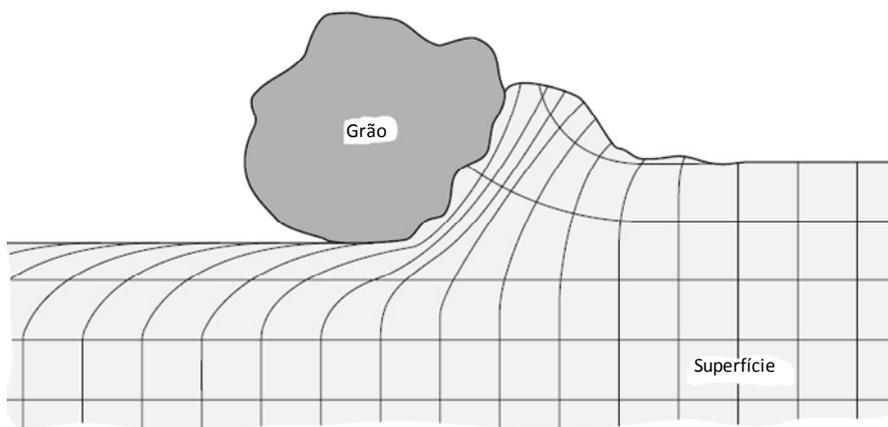


Figura 3.2 – Mecanismos de abrasão por microcorte. (Fonte: Stachowiak e Bachelor, 2005)

O desgaste abrasivo por micro-fraturas ocorre quando o material mais duro provoca o surgimento de micro-trincas superficiais, cujo acúmulo pode gerar uma grande quantidade de material removido pontualmente da superfície mais macia. De acordo com Phillips, 1975, estas micro-trincas ou micro-fraturas podem ocorrer de três formas distintas: trincas que se propagam numa direção de 30° com a superfície, fragmentação localizada ou uma trinca profunda localizada no ponto de aplicação da carga (*median crack*).

O desgaste abrasivo pela retirada de grãos da microestrutura do material mais macio é mais difícil de acontecer nos materiais metálicos, sendo os casos relatados na literatura restritos à materiais cerâmicos [Stachowiak e Batchelor, 2005], razão pela qual o assunto não será aqui discutido.

- Desgaste erosivo: é causado pela impactação de partículas sólidas ou líquidas sobre a superfície de um material. Vários mecanismos de desgaste se fazem presentes no caso do desgaste erosivo, os quais são influenciados pelo tamanho e o material da partícula de erosão, o ângulo de choque e a velocidade de impacto sobre a superfície. Destaca-se uma diferença entre o desgaste erosivo provocado por partículas sólidas e por partículas líquidas: no caso de partículas sólidas, há um desgaste abrasivo envolvido, enquanto que, quando as partículas causadoras de erosão se apresentam na forma líquida, não ocorre abrasão e o mecanismo de desgaste envolvido é exclusivamente resultante das tensões repetitivas provocadas pela impactação.

Com relação ao ângulo de choque da partícula sobre a superfície, menores ângulos fazem com que o desgaste por erosão se assemelhe a um processo de desgaste abrasivo, pois as partículas tendem a abrir um sulco ao longo da superfície em desgaste após o impacto,

enquanto que um ângulo de choque elevado causa um desgaste com aspecto mais característico de erosão [Stachowiak e Batchelor, 2005].

Outro parâmetro que influencia no processo de desgaste por erosão é a velocidade com que a partícula incide sobre a superfície [Yust e Crouse, 1978]. Quando esta velocidade é muito baixa, a tensão aplicada sobre a superfície é insuficiente para provocar uma deformação plástica no material, acarretando não em um desgaste por erosão, mas sim num desgaste por fadiga do material submetido à pequenas tensões cíclicas ao longo do tempo.

Por fim, o tamanho da partícula, normalmente entre 5 e 500 μm , influencia nas condições de erosão da superfície [Garton et al, 1986], pois partículas menores apresentam menores áreas superficiais e, conseqüentemente, provocam maiores tensões nas superfícies sobre as quais são impactadas.

- Desgaste por fadiga: são deformações causadas pelas asperezas e pelas camadas superficiais de dois materiais quando ocorre contato cíclico e de baixa intensidade entre os mesmos. Estes contatos, acompanhado por tensões localizadas, são repetidos um grande número de vezes em função do deslizamento ou rolamento de uma superfície em relação à outra, de forma que partículas de desgaste são geradas por fadiga [Stachowiak e Batchelor, 2005]. No caso de movimento relativo de rolamento entre as superfícies, as tensões locais repetitivas são muito altas na região de contato, ficando concentradas em uma pequena área e o desgaste provocado pode ser avaliado pelas características dos materiais e pelas condições de operação. Tanto no caso de movimento relativo de deslizamento quanto de rolamento, o desgaste por fadiga sob estas condições ocorre a partir dos mecanismos de formação e propagação de uma trinca, seguido da fratura do material, as quais são frequentemente identificadas em micrografias de superfícies que sofreram este tipo de desgaste.

Segundo Soda et al, 1975, quando este mecanismo de desgaste ocorre, os grãos da estrutura mais próximos da superfície do material são deslocados e orientados na direção do movimento relativo entre as partes (deslizamento ou rolamento), podendo ainda a tensão induzida por este deslocamento quebrar a estrutura original do grão na superfície.

Além destes mecanismos de desgaste, outros ainda podem se fazer presente em sistemas mecânicos. Por exemplo, quando há contato com oxigênio atmosférico ou agentes corrosivos, surge uma forma de desgaste chamada desgaste por corrosão ou desgaste por oxidação, cuja causa fundamental é uma reação química entre o material desgastado e o meio corrosivo no qual o material se encontra. Pode-se ainda destacar que, em casos extremos, dependendo das temperaturas atingidas nas superfícies em movimento relativo, pode ocorrer o desgaste por engripamento (*scuffing*). Segundo Rogers, 1969, quando este tipo de desgaste

ocorre, acontecem mudanças de fase na superfície dos componentes, de forma que uma simples análise metalográfica é suficiente para diagnosticá-lo.

Em motores de combustão interna, a maior parte da energia dissipada se faz presente na forma de atrito no sistema tribológico formado pelos anéis de compressão e pela superfície da camisa do cilindro [Bhatt et al, 2009]. O desgaste nesta região geralmente compreende duas fases: amaciamento e desgaste progressivo. A primeira fase ocorre nas superfícies ainda não deformadas enquanto o desgaste progressivo promove um alisamento das superfícies com a diminuição da rugosidade inicial, resultando na acomodação entre as mesmas. Segundo Garcia, 2003, durante o amaciamento, o carregamento não pode ser excessivo, pois caso haja alguma deficiência de lubrificação, poderá haver contato metal-metal acarretando desgaste por engripamento (*scuffing*) das superfícies. Segundo Heilmann e Rigney, 1981, pode haver ainda alterações na microestrutura dos materiais, provocadas pelo processo dissipativo de energia devido ao atrito.

Destaca-se que as condições de desgaste nos anéis de compressão são diferentes para cada um deles. As condições tribológicas mais críticas aplicam-se ao primeiro anel, no qual se verificam velocidades variáveis com picos de até 20 m/s, e pressões de até 19,61 MPa [Tomanik, 2000]. Como consequência, o mesmo autor afirma que o filme de óleo lubrificante é da ordem de alguns micrômetros no meio do curso, mas da ordem de décimos de micrômetros nos pontos de reversão, ou seja, da mesma ordem que a altura das asperezas e, portanto, o regime de lubrificação é limite nestas regiões.

Salienta-se ainda que alguns parâmetros interferem diretamente nas condições de desgaste dos anéis. Por exemplo, o perfil da face de contato do anel interfere na sua capacidade de controlar a espessura da película de óleo lubrificante presente na parede do cilindro [Garcia, 2003]. O acabamento superficial tem interferência direta sobre a eficiência da lubrificação em condições críticas, enquanto o material base do anel lhe confere resistência mecânica e os tratamentos superficiais que lhe são aplicados devem garantir a resistência ao desgaste necessária.

3.5 Lubrificantes e suas propriedades

Os óleos lubrificantes atuais são estruturas complexas, formadas por uma combinação adequada de hidrocarbonetos. São divididos em dois grandes grupos, os óleos minerais e os óleos sintéticos.

Os óleos minerais são os lubrificantes mais comumente usados. Sua origem está embasada na teoria dos combustíveis fósseis, que estabelece que estes produtos são resultantes da decomposição da matéria orgânica ao longo dos anos [Linkhammer, 1989]. A manufatura dos óleos minerais está baseada no processo de destilação fracionada seguido do refino do petróleo. A partir destes processos, das estruturas moleculares, do teor de enxofre e da viscosidade do óleo produzido, o óleo pode ser classificado de diferentes formas (parafínico, naftênico, aromático, etc).

Já os óleos sintéticos foram desenvolvidos para suprir uma lacuna deixada pelos óleos minerais quanto aos campos de aplicação. São produzidos a partir de hidrocarbonetos de baixo peso molecular derivados do craqueamento do petróleo [Linkhammer, 1989] e podem ser divididos em três grupos: hidrocarbonetos sintéticos, óleos a base de silicones e organohalogenados. São exemplos destes lubrificantes as polialfaolefinas, os éteres polifenis, os cicloalifáticos, entre outros.

Os lubrificantes industriais, minerais ou sintéticos, são produzidos conforme a sua necessidade de aplicação a partir de diferentes estruturas químicas. Dessa forma, lubrificantes que são indicados para uma aplicação como rolamentos, podem não desempenhar satisfatoriamente suas funções quando aplicados à engrenagens, por exemplo [Carreteiro e Moura, 1998]. Além disso, durante a sua utilização, o lubrificante acaba perdendo gradativamente suas características em função de agentes como calor, contaminação ou aplicação de tensões. Diante disso, pesquisas vem sendo desenvolvidas no sentido de compreender, monitorar e prevenir a degradação do óleo lubrificante durante a sua vida útil, a fim de manter o desempenho de um dado equipamento dentro de padrões considerados aceitáveis [Schumacher e Gerpen, 2000, Silva, 2006]. Assim sendo, percebe-se a importância de se compreender quais são as principais características que um óleo lubrificante deve apresentar, dentre as quais destacam-se a viscosidade cinemática e a viscosidade dinâmica. Outras características são apresentadas no APÊNDICE A desta tese.

A viscosidade cinemática de um óleo lubrificante representa a sua resistência ao escoamento quando aplicada uma tensão cisalhante. A relação entre a viscosidade de um óleo e o seu grau de cisalhamento o caracteriza como newtoniano (tensão de cisalhamento é proporcional ao gradiente de velocidade na direção normal ao escoamento) ou não newtoniano (quando esta proporcionalidade não é verificada), conforme Barnes et al, 1993. Óleos minerais, por exemplo, exibem um comportamento newtoniano até graus de cisalhamento da ordem de 10^5 à 10^6 s^{-1} . A partir deste nível, o óleo passa a assumir um comportamento não newtoniano, podendo ser ainda classificado como pseudoplástico –

quando apresenta redução ou aumento da viscosidade com o aumento do grau de cisalhamento – ou tixotrópico – quando há perda de consistência do fluido em função do aumento do grau de cisalhamento ao longo do tempo [Carreteiro e Moura, 1998].

Normalmente, a espessura do filme lubrificante é proporcional à sua viscosidade [Downson, 1985]. Isso indicaria, num primeiro momento, que óleos mais viscosos apresentariam melhor desempenho por terem uma maior espessura de filme lubrificante, o que por sua vez, proporcionaria uma maior separação entre as superfícies em contato. Todavia, cabe lembrar que óleos mais viscosos necessitam de maior energia para serem cisalhados, ou seja, apresentam uma maior perda de energia na forma de calor, o que pode levar à falha do componente em questão [Humphrey e John, 2009]. Assim sendo, pode-se verificar que a velocidade de operação de um dado equipamento, ou seja, a velocidade com que o movimento relativo entre as superfícies em questão ocorre, afeta significativamente a viscosidade cinemática do óleo lubrificante por interferir diretamente na geração de calor do sistema.

Já a viscosidade dinâmica de um óleo lubrificante pode ser definida [Stachowiak e Batchelor, 2005] como a constante de proporcionalidade entre a força necessária para cisalhar uma camada de fluido com uma dada área, aplicando um gradiente de velocidade “u/h”, e pode ser expressa conforme Equação 3.2.

$$F = \mu.A.\frac{u}{h} \Rightarrow \mu = \frac{F}{A}.\frac{u}{h} = \tau.\frac{u}{h} \quad (3.2)$$

Onde:

F = força aplicada (N)

A = área de contato (m²)

μ = viscosidade dinâmica (Pa.s)

τ = tensão de cisalhamento atuante no fluido (Pa)

u = velocidade (m/s)

h = espessura do filme lubrificante (m)

A Figura 3.3 ilustra uma camada de fluido separando duas superfícies, uma fixa e outra móvel, sob ação de uma força F, onde é possível visualizar o gradiente de velocidade “u/h” expresso na Equação 3.2.

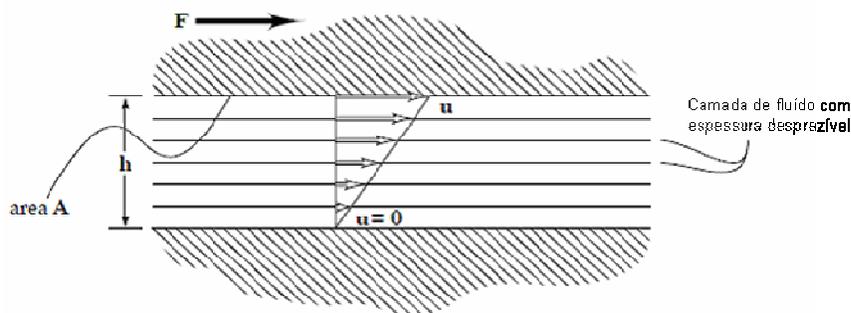


Figura 3.3 – Representação esquemática de duas superfícies separadas por um fluido. Fonte: Stachowiak e Batchelor, 2005, editada pelo autor.

Uma relação entre a viscosidade cinemática e a viscosidade dinâmica é apresentada pela Equação 3.3:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (3.3)$$

ν = viscosidade cinemática (m²/s)

μ = viscosidade dinâmica (Pa.s)

ρ = massa específica (kg/m³)

A fim de se manter adequadamente a espessura do filme lubrificante ao longo do seu uso, é importante saber qual a influência da temperatura de trabalho de um óleo sobre a sua viscosidade. Sabe-se que este parâmetro diminui com o aumento da temperatura, e esta relação pode ser expressa de diferentes maneiras [Lino, 2001]. Algumas equações que descrevem esta relação são apresentadas a seguir.

- Equação de Reynolds: $\mu = b.e^{-a.T}$ (3.4)

- Equação de Slotte: $\mu = \frac{a}{(b+T)^c}$ (3.5)

- Equação de Walther: $(\nu + a) = b.d^{1/T^c}$ (3.6)

- Equação de Vogel: $\mu = a.e^{b(T-C)}$ (3.7)

a, b, c, d = constantes

T = temperatura (K)

ν = viscosidade cinemática (m²/s)

μ = viscosidade dinâmica (Pa.s)

Também é possível correlacionar a viscosidade com a temperatura através da norma ASTM D 341, que apresenta cartas de temperatura x viscosidade obtidas a partir da Equação de Vogel.

Em função da importância da relação entre temperatura e viscosidade para os óleos, uma vez que cada óleo apresenta um comportamento típico em função da variação da temperatura, faz-se necessário estabelecer um parâmetro de comparação entre os mesmos. Tal parâmetro é o índice de viscosidade (IV), que compara a viscosidade cinemática do óleo em questão com a viscosidade de dois óleos de referência [Dean e Davis, 1929]. Este índice pode ser calculado pela Equação 3.8:

$$IV = \frac{(L - v)}{(L - H)} \cdot 100 \quad (3.8)$$

v = viscosidade cinemática do fluido em questão a 40 °C;

L = viscosidade à 40 °C de um óleo com IV 0, tendo a mesma viscosidade à 100 °C do óleo em análise;

H = viscosidade à 40 °C de um óleo com IV 100, tendo a mesma viscosidade à 100 °C do óleo em análise.

Óleos que apresentam alto IV apresentam pequenas variações de viscosidade em função da temperatura.

3.6 Lubrificação de sistemas mecânicos

Em sistemas mecânicos, o tipo de lubrificação aplicado pode ser dividido em dois grandes grupos: lubrificação hidrodinâmica e lubrificação hidrostática.

a) De acordo com a teoria da lubrificação hidrodinâmica [Tower, 1883], um fluido viscoso é capaz de separar fisicamente duas superfícies em movimento relativo por uma pressão hidrodinâmica, resultando em menor atrito e, teoricamente, desgaste zero. Existem duas condições para a ocorrência deste tipo de lubrificação [Stachowiak e Batchelor, 2005]:

- duas superfícies devem ter movimento relativo entre si com velocidade suficiente para geração de um filme lubrificante capaz de suportar as cargas envolvidas;

- as superfícies devem estar inclinadas de um ângulo uma em relação à outra, ou seja, se as superfícies forem paralelas, o campo de pressões não irá se formar no filme lubrificante

para suportar a carga que é aplicada (Figura 3.4). Logo, isso se torna necessário para se ter o efeito de prensamento do lubrificante e o efeito cunha para formação do filme.

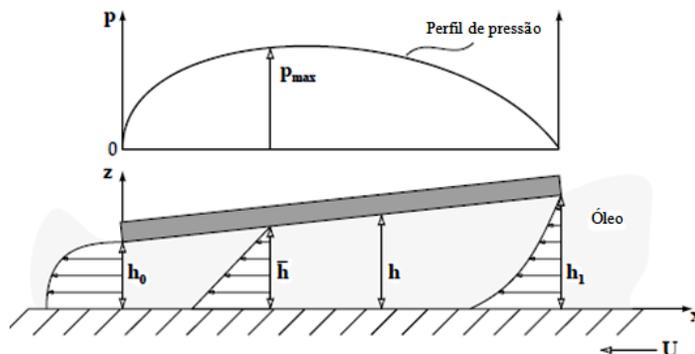


Figura 3.4 – Princípio da geração da pressão hidrodinâmica entre duas superfícies.

Fonte: Stachowiak e Batchelor, 2005

b) De acordo com a teoria da lubrificação hidrostática, as superfícies em movimento relativo são completamente separadas por um filme lubrificante líquido ou gasoso estabelecido entre as mesmas a partir de uma fonte de pressão externa gerada por uma bomba. Uma vez mantido o abastecimento contínuo de lubrificante pressurizado, o filme é completamente estabelecido mesmo quando não há movimento relativo entre as partes. Desta forma, a análise de mancais hidrostáticos é muito mais simples do que a análise de mancais hidrodinâmicos, uma vez que as superfícies em movimento relativo encontram-se paralelas uma à outra, conforme mostra a Figura 3.5.

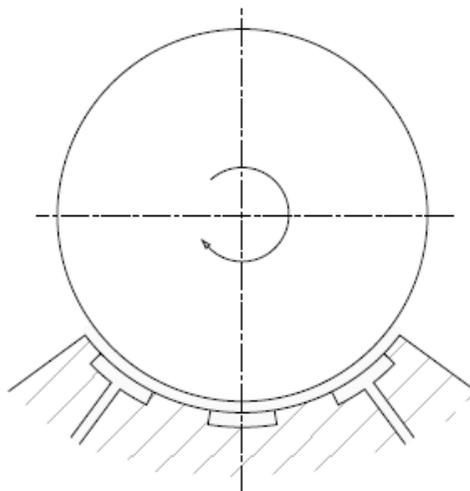


Figura 3.5 – Superfícies paralelas em movimento relativo. Fonte: Stachowiak e Batchelor, 2005

Em motores de combustão interna, destacam-se quanto à lubrificação aplicada os anéis de compressão, onde a condição de lubrificação é assumida como hidrodinâmica [Miltios et al., 1989, Takiguchi et al., 1988], e os mancais do eixo de manivelas, onde a condição de lubrificação é basicamente hidrostática, com alimentação de lubrificante feita pela bomba de óleo.

3.7 Análises de óleos lubrificantes

Os óleos lubrificantes, sintéticos ou não, empregados para fins automotivos, degradam-se parcialmente durante sua utilização, formando compostos oxigenados, compostos aromáticos polinucleares de alta viscosidade, além de resinas e lacas [Silveira, 2006]. Desta forma, fabricantes de motores, visando não comprometer a lubrificação de seus componentes, estabelecem intervalos regulares de troca de óleo. Todavia, segundo Reis et al, 2005, duas situações podem ocorrer diante deste cenário: o intervalo de troca acontecer após alguns componentes já apresentarem sinais de desgaste ou o intervalo de troca ocorrer demasiadamente cedo, tornando o procedimento de lubrificação antieconômico. Desta forma, a ANP sugere a realização de alguns ensaios, a fim de monitorar as características físico-químicas do lubrificante. São eles:

- Análise da viscosidade cinemática do lubrificante: busca identificar se a viscosidade cinemática apresentada pelo óleo lubrificante é adequada para o fim ao qual o mesmo se destina. Segundo Reis et al, 2005, viscosidades elevadas podem ser causadas pela presença de compostos insolúveis, água, óxidos, contaminação por gases de combustão e misturas com óleos de maiores viscosidade, enquanto que uma diminuição da viscosidade está associada à diluição por combustível e misturas com óleos de viscosidades menores. Os mesmos autores sugerem ainda que a troca do óleo aconteça quando se der um aumento da viscosidade de 15% ou quando houver uma redução da mesma em 20%, enquanto Snook, 1968, estabelece um limite máximo de 25% na variação de viscosidade como parâmetro indicativo da necessidade de troca.

- Índice de acidez: é um parâmetro que indica o grau de oxidação do óleo lubrificante, uma vez que a acidez de um óleo aumenta com o aumento da formação de óxidos. Por exemplo, uma maior concentração de ácidos carboxílicos se traduz em maior acidez do lubrificante e redução da sua estabilidade à oxidação. Um valor de referência de 0,5 mg KOH/g pode ser adotado como padrão de acidez para óleos minerais puros, de acordo com Reis et al, 2005.

- Ponto de fulgor: trata-se de um parâmetro importante na análise de um óleo lubrificante por que sua redução, juntamente com variações na viscosidade do óleo, pode estar associada à presença de combustível no lubrificante.

- Teor de água: assim como o índice de acidez, é um parâmetro que está associado à oxidação do lubrificante. Além disso, a presença de água no óleo interfere na sua viscosidade, aumentando o desgaste das superfícies internas do motor e favorecendo a corrosão dos seus componentes. Segundo Reis et al, 2005, o teor máximo de água admitido em um óleo lubrificante é de 0,2%.

- Insolúveis em pentano: é um parâmetro que indica a presença de resinas provenientes da oxidação do óleo, assim como o grau de saturação do lubrificante, referente à contaminantes que não se dissolvem em certos solventes.

- Massa específica: variações de massa específica podem indicar a contaminação do óleo lubrificante. Além disso, juntamente com a viscosidade cinemática, a determinação da massa específica do lubrificante permite o cálculo da sua viscosidade dinâmica, a qual está relacionada com as tensões máximas às quais o lubrificante pode ser submetido.

Porém, quando se deseja uma análise contínua do desempenho de um óleo lubrificante ao longo de um período, apenas o monitoramento destes parâmetros nem sempre garante uma resposta satisfatória. Nestes casos, pode-se lançar mão da análise de espectroscopia por absorção na região do infravermelho, uma técnica bastante útil para a compreensão de composições químicas complexas, para diagnósticos no caso de falha de lubrificação ou do lubrificante e monitoramento do desempenho de aditivos durante o funcionamento [Lima, 2009].

Esta técnica é um processo analítico-instrumental baseado nas propriedades de absorção, emissão e reflexão de energia eletromagnética em região específica do espectro (Pavia, 1996, apud Soares et al, 2006). A espectroscopia de infravermelho compreende a região do espectro eletromagnético de comprimentos de onda variando de 0,75 a 1000 μm , embora a região de maior interesse prático esteja compreendida entre 2,5 e 14,9 μm (670 a 4000 cm^{-1}). Absorções de energia desta magnitude provocam perturbações nas frequências específicas das diferentes ligações químicas presentes no lubrificante [Soares et al, 2006]. Deste modo, cada grupo funcional presente na amostra apresenta intensidades de absorção diferentes, além de se fazerem presentes em regiões distintas do espectro, como mostra a Tabela 3.3. Destaca-se que o grupo funcional que indica a contaminação do óleo lubrificante por biodiesel é a presença de ésteres nas bandas compreendidas entre 1670 e 1750 cm^{-1} .

Tabela 3.3 – Faixas e intensidade de absorção para diferentes grupos funcionais

Grupo funcional	Faixa de absorção (cm-1)	Intensidade
N – H	3500 – 3300	Fraca à forte
O – H	3650 – 2700	Variável alargada
C – H	3200 – 2800	Média à forte
C = C	2300 – 2100	Fraca
C = N	2300 – 2200	Forte
C = C	1600 – 1500	Variável
C = O	1760 – 1690	Forte
C – X	1100 – 550	Média à fraca

Fonte: Soares et al, 2006

Além destas análises, existe ainda a possibilidade de realização de espectroscopia por emissão ótica ou por absorção atômica. Tais procedimentos são úteis na determinação da presença de materiais inorgânicos em lubrificantes ou graxas. Gasparini (1983) sugere a realização deste tipo de análise para uma avaliação quantitativa metais presentes no óleo, cujas fontes típicas são apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Fontes típicas de elementos metálicos presentes em amostras de óleo usado.

Elemento	Fontes típicas
Al	Pistões, mancais e poeira
Sb	Mancais
Ba	Aditivos, água, graxa
Cd	Mancais e chapas galvanizadas
Ca	Aditivos, água e graxa
Cr	Cilindros, anéis, fluído refrigerante, árvore de manivelas e engrenagens
Co	Mancais e componentes de turbinas
Cu	Mancais e buchas
In	Centelhas de solda e óleos sintéticos
Fe	Cilindros, camisas, árvore de manivelas
Pb	Mancais, gasolina, graxa e tinta
Mg	Água do mar, mancais
Mn	Eixos, válvulas, aços liga presentes no motor
Mo	Anéis
Ni	Eixos, anéis, válvulas e engrenagens
P	Aditivos, fluído refrigerante e engrenagens
Si	Poeira e antiespumantes
Sn	Solda, mancais
Ti	Molas, válvulas e componentes de turbinas
V	Catalisador, aletas de turbinas e válvulas
Zn	Aditivos, mancais e chapas galvanizadas

Fonte: Gasparini, 1983, editado pelo autor

4 ESTUDO EXPERIMENTAL

4.1 Apresentação da metodologia de análise proposta

A metodologia de análise proposta nesta tese apresenta uma sequência de procedimentos e métodos que buscam monitorar a evolução de diversos parâmetros tribológicos em motores de ciclo diesel alimentados por biodiesel. Destaca-se que esta metodologia pode ser aplicada em motores de ciclo diesel de quaisquer configurações, bem como para biodiesel produzido a partir de quaisquer matérias – prima, ou ainda, misturas diesel / biodiesel. Espera-se, através da aplicação desta metodologia, evidenciar o desgaste provocado pelo uso de biodiesel no motor, bem como a degradação do óleo lubrificante utilizado. Para tanto, a metodologia proposta consiste na realização de ensaios a campo, com motores alimentados por biodiesel, em duas fases: uma primeira fase abastecendo o motor com o combustível sem adição de nenhum anti-oxidante e uma segunda fase adicionando-se um agente anti-oxidante no combustível, conforme é ilustrado pelas Figuras 4.1 e 4.2.

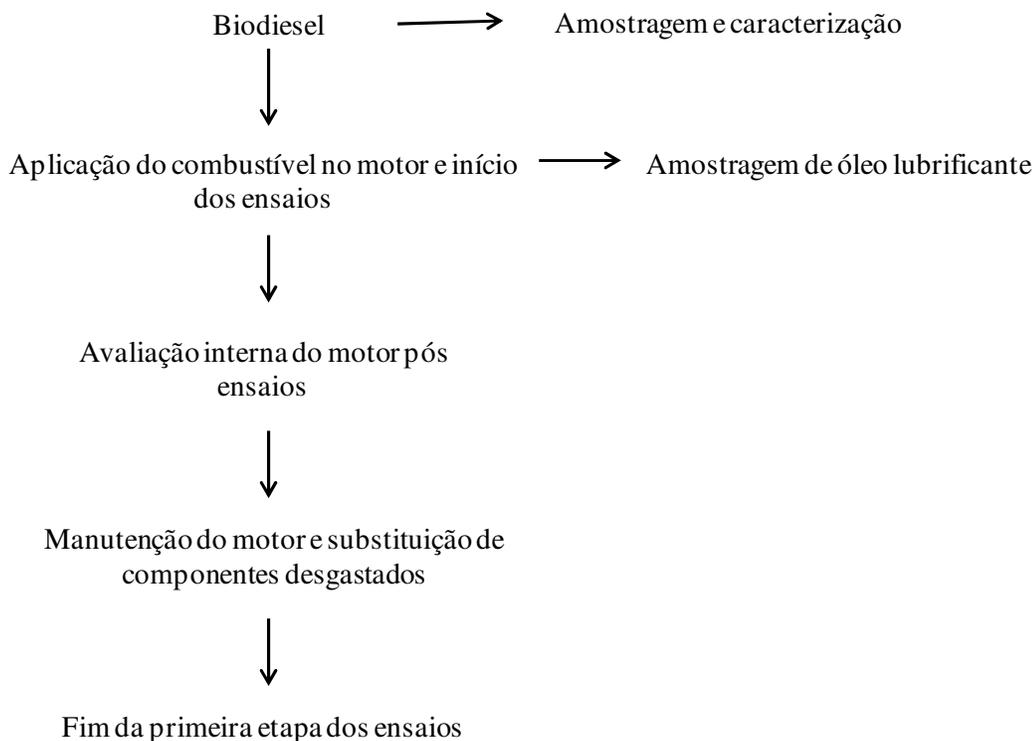


Figura 4.1 – Fluxograma da primeira etapa dos ensaios

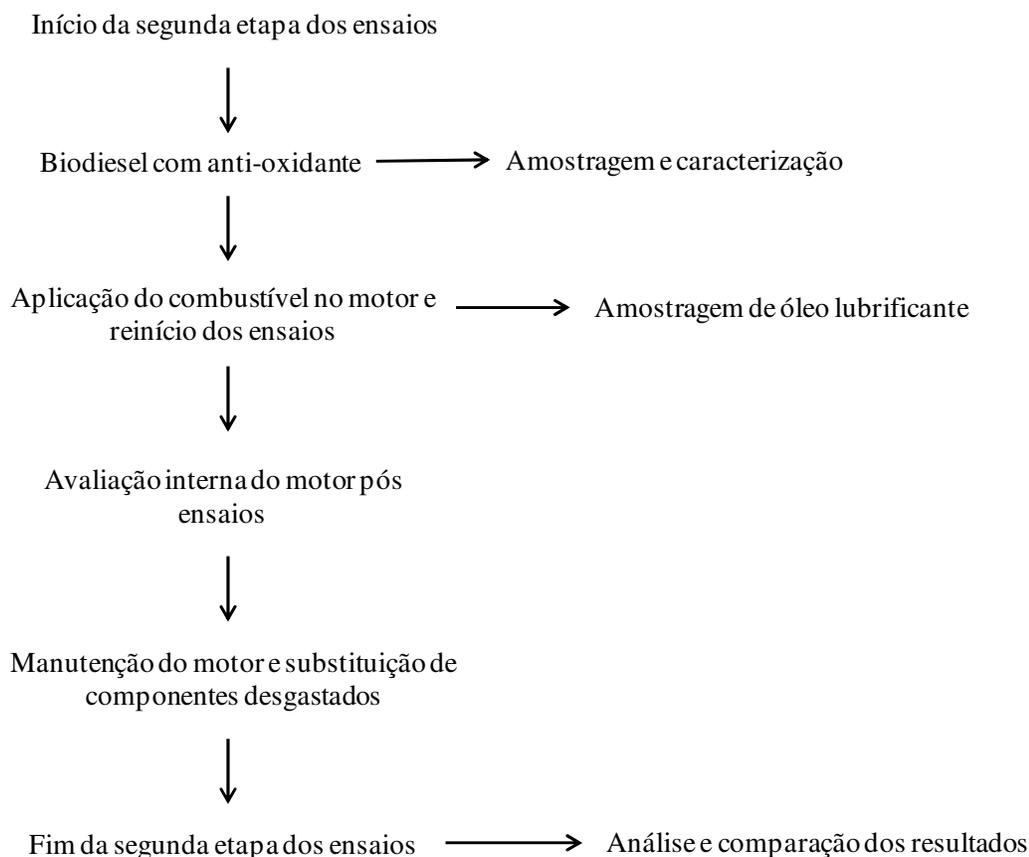


Figura 4.2 – Fluxograma da segunda etapa dos ensaios

Os ensaios devem ser realizados em condições reais de funcionamento (método experimental), sem troca de óleo lubrificante, a fim de observar a evolução dos parâmetros ao longo do tempo. Em função disso, torna-se necessário lembrar que o período dos ensaios pode ser superior ao intervalo de troca de óleo sugerido pelo fabricante, porém, não deve ser demasiadamente longo, pois isso acarretaria em desgaste excessivo do motor, o que, além de distorcer os resultados finais da avaliação, tornaria o procedimento mais oneroso.

Por fim, a metodologia proposta estabelece que seja realizada uma análise estatística nos resultados obtidos, através de Matrizes de Correlação, buscando identificar possíveis correlações existentes entre as variáveis monitoradas.

Desta forma, para validar experimentalmente a metodologia proposta, aplicou-se biodiesel produzido a partir de óleos e gorduras residuais (OGR), na proporção B100, a um conjunto moto-gerador diesel estacionário. Os próximos parágrafos trazem, então, uma apresentação detalhada destes ensaios, explicitando equipamentos, materiais, métodos e

procedimentos que foram utilizados na aplicação desta metodologia, enquanto o APÊNDICE C traz um levantamento dos custos envolvidos.

4.2 Infraestrutura disponível

a) Usina para produção do combustível usado nos ensaios: o OGR utilizado como matéria prima para produção de biodiesel foi processado em uma usina localizada em Santa Cruz do Sul/RS, ilustrada na Figura 4.3.



Figura 4.3 - Vista geral da usina para produção do biodiesel usado nas pesquisas

Uma descrição dos equipamentos que compõem a referida usina é apresentada como segue:

- Sistema de pré-tratamento do óleo usado (mesa de filtragem), onde o OGR é aquecido e passado por um sistema de peneiramento e filtragem, que consiste em um tanque coletor provido de peneira e aquecimento elétrico (Figura 4.4). O óleo aquecido passa através de um filtro tipo *bag* ao ser bombeado para o tanque de medição no início do processo, visando remover o material sólido presente;



Figura 4.4 – Filtragem do óleo antes do início do processo de produção de biodiesel

- Tanque de medição e controle de temperatura (Figura 4.5), com capacidade para 200 litros, fabricado em aço carbono, com a finalidade de medir o volume de óleo de cada batelada, a uma temperatura controlada, para abastecer o reator de transesterificação;

- Reator para o catalisador (Figura 4.5), com capacidade de 70 litros, construído em aço inoxidável AISI 304, para dissolução do catalisador em álcool;



Figura 4.5 – Reator para dissolução do catalisador e tanque de medição e controle de temperatura do OGR

- Reator para transesterificação (Figura 4.6), construído em aço inoxidável AISI 304, com capacidade de 200 litros, para promover a reação de transesterificação entre óleo, álcool e catalisador;



Figura 4.6 – Reator para a transesterificação do óleo e produção do biodiesel usado durante as pesquisas

- Tanques para separação da glicerina (Figura 4.7), com capacidade total para 300 litros, confeccionados em polipropileno fluoretado, a fim de promover a decantação e a separação da mistura biodiesel / glicerina;



Figura 4.7 – Tanques usados para decantação da glicerina após a transesterificação do óleo

- Sistema de purificação do biodiesel (Figura 4.8), consistindo de 2 filtros com capacidade de filtragem de 180 litros / hora. Este processo consiste em bombear o biodiesel em fluxo contínuo e constante através de colunas purificadoras, que contém quantidade previamente calculada de resina específica para este fim. O volume de resina usada e o tempo de reação determinam a qualidade final do biodiesel.



Figura 4.8 – Torres para purificação do biodiesel de OGR após a separação das fases

b) Laboratório de Análises Físico – Químicas: usado para caracterização do combustível utilizado e também para o acompanhamento das propriedades do óleo lubrificante ao longo dos ensaios. Este laboratório está equipado com diversos equipamentos, dentre os quais foram utilizados:

- Picnômetro 1 ml, usado na determinação da massa específica do biodiesel e do óleo lubrificante;

- Viscosímetro Capilar Cannon – Fenske, para determinação da viscosidade cinemática do biodiesel. Os ensaios foram realizados a 40 °C, onde a incerteza de medição do equipamento é de 0,22% para um intervalo de confiança de 95%.

- Viscosímetro tipo Copo Ford, com um conjunto de orifícios variando de 1 à 5 mm, usado para medição de viscosidade cinemática do óleo lubrificante ao longo dos ensaios. Durante os ensaios, foi utilizado o orifício de 3 mm.

- Equipamento determinador de umidade Karl Fischer Q 349, marca Quimis, com cronômetro digital de 0 à 99 s, agitador magnético digital e indicador luminoso da reação (seco e úmido), utilizado para determinação do teor de água no biodiesel.

- Equipamento para determinação da corrosividade do biodiesel em lâmina de cobre, marca Láctea, com temperatura de trabalho desde ambiente até 100 °C com precisão de 0,03 °C, banho termostático com capacidade para até 6 amostras e sistema de homogeneização do líquido.

- Micro-Residue Carbon Tester, marca Alcor, com faixa de temperaturas desde ambiente até 600 °C, pressão mínima do nitrogênio de 140 kPa e precisão de $\pm 0,1$ mg, utilizado para determinação do micro-resíduo de carbono do biodiesel.

- Refratômetro de Abbé, usado na determinação do índice de refração do biodiesel, à 40 °C.

- Equipamento Pensky Martens, marca Láctea, com faixa de medição de temperatura de 40 °C à 360 °C, suporte para termômetro e sistema linear de controle de temperatura de 0 à 110% da potência, utilizado na determinação do ponto de fulgor do biodiesel e do óleo lubrificante.

- Espectrofotômetro Perkim Elmer, equipado com um acessório interno de refletância total atenuada universal, resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. Este equipamento foi utilizado para o monitoramento do espectro do óleo lubrificante no infravermelho ao longo dos ensaios.

Além disso, o referido laboratório também possui os reagentes necessários para a caracterização do biodiesel e monitoramento do óleo lubrificante utilizado nos ensaios, quais sejam:

- Solução de isopropanol/tolueno [1:1], fenolftaleína e NaOH, usados para determinação do índice de acidez do óleo lubrificante e do biodiesel.

- Solução de ácido acético/ciclohexano [1:1], solução de Wijs, iodeto de potássio a 10%, água deionizada, tiosulfato de sódio e solução aquosa de amido, usados para determinação do índice de iodo do biodiesel.

- Solução de ácido acético/clorofórmio [3:2], solução saturada de Iodeto de potássio, água deionizada e amido, usado para determinação do índice de peróxido do biodiesel.

c) Laboratório de Metrologia: utilizado para medição dos componentes internos do motor. Tal laboratório apresenta uma ampla infraestrutura, da qual foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Máquina de medir por coordenadas, marca Mitutoyo, modelo 85048, com mesa de trabalho em granito e resolução de 0,0005 mm, conforme mostra a Figura 4.9. A precisão da máquina é de $\pm(3 + 4.L_m/100)$ μm , à 20 ± 1 °C, onde L_m = máxima faixa de trabalho da máquina. A temperatura ambiente durante os ensaios foi mantida em 20 °C pelo sistema de climatização dos laboratórios.



Figura 4.9 – Máquina de medição tridimensional Mitutoyo, usada na análise dimensional nos componentes do motor

- Rugosímetro Mitutoyo Surftest 211 – escala Ra, com resolução do detector de 0,002 μm , velocidade de medição de 0,75 mm/s, comprimento de amostragem de 2,5 mm e auto-calibração do sensor.

- Conjunto de calibradores de folgas Starret com 26 lâminas retas, variando de 0,05 até 5 mm de espessura.

- Microscópio ótico, marca Mitutoyo, com capacidade de ampliação de 10 vezes.

- Microscópio ótico binocular compacto CX 40, com capacidade de ampliação de 400 vezes.

- Termômetro químico de mercúrio, escala -10 à +150 °C, divisão de 1 °C e limite de erro de ± 1 °C.

- Balança digital Urano UDC 6/1 POP, com capacidade para 6 kg e precisão de 0,001 kg.

O laboratório conta ainda com uma ampla quantidade instrumentos auxiliares, tais como micrômetros, paquímetros e relógios comparadores que foram utilizados como ferramentas de apoio durante as medições dos componentes internos do motor.

Além disso, também foi disponibilizado pela Schultz Técnica-Comercial um equipamento de testes para bicos injetores marca Bosch, modelo EPS 100, com capacidade de leitura de 0 à 250 MPa, precisão de leitura do dial de $\pm 0,0981$ MPa e precisão geral do equipamento de $\pm 0,2354$ MPa. Este equipamento foi utilizado para avaliação da pressão de injeção e estanqueidade dos bicos injetores após a realização dos ensaios com biodiesel.

d) Laboratório de química analítica: este laboratório foi utilizado para determinação da contaminação do óleo lubrificante por metais. Dentre outros equipamentos, o laboratório possui um aparelho de radiação por micro-ondas (Multiwave 3000), com capacidade para 8 decomposições simultâneas e análise por espectrometria por emissão ótica (ICP OES), equipado com nebulizador pneumático do tipo “cross-flow”, câmara de nebulização de duplo passo e tocha com injetor de quartzo de 2,5 mm de diâmetro interno. O programa de decomposição das amostras de óleo está apresentado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Programa de decomposição das amostras de óleo lubrificante

Potência (W)	Tempo (min)
0 – 1400	10
1400	30
0 (resfriamento)	20

e) Conjunto moto-gerador abastecido com biodiesel para realização dos ensaios: Também foi disponibilizado para a pesquisa um conjunto moto-gerador diesel, amplamente utilizado em lavouras de tabaco na região, cuja especificação é a seguinte:

- Motor diesel monocilíndrico, marca Tramontini, modelo TR22, com injeção direta por bomba mecânica, potência nominal de 22 CV à 1800 rpm, resfriado a água, com partida elétrica.

- Gerador trifásico, marca Kolbach, 220 / 380 V, com capacidade de 12,5 kVA, acoplado ao motor Tramontini conforme ilustra a Figura 4.10.



Figura 4.10 – Conjunto moto-gerador usado nos ensaios

4.3 Métodos empregados na aplicação experimental da metodologia proposta

Uma vez que a metodologia proposta tem caráter experimental, torna-se necessário seguir uma série de métodos durante a sua execução, a fim de manter uma padronização na sua aplicação, visando a obtenção de resultados confiáveis. Desta forma, a seguir são apresentadas as avaliações a serem realizadas de acordo com a metodologia de análise proposta neste trabalho, juntamente com as normas ou métodos pertinentes à cada uma delas. Destaca-se que, durante a realização experimental desta pesquisa, todos os ensaios seguiram os métodos e normas citados a seguir.

- Caracterização inicial do biodiesel utilizado: esta caracterização deve abranger todos os parâmetros estabelecidos pela RANP 07/08, obedecendo aos métodos pertinentes a cada parâmetro conforme apresentado pela referida Resolução.

- Determinação da concentração de anti-oxidante a ser utilizada: devem ser preparadas amostras de combustível com diferentes concentrações de anti-oxidante e a escolha da concentração mais adequada deve ser feita a partir da evolução do índice de peróxido das amostras ao longo do tempo. Para tanto, o monitoramento deste índice deve obedecer ao Método 965.33 estabelecido pela Association of Official Analytical Chemistry – AOAC International [AOAC, 1995].

- Monitoramento do óleo lubrificante: deve ser quantificado o consumo de óleo lubrificante do motor (ΔV_o), por meio da diferença de massa de óleo no cárter no início e no final dos ensaios, e devem ser monitoradas, em intervalos periódicos, a viscosidade cinemática, o índice de acidez e a massa específica do óleo lubrificante. A viscosidade

dinâmica do lubrificante ao longo dos ensaios deve ser calculada a partir dos dados experimentais obtidos para a viscosidade cinemática e massa específica. Além disso, a metodologia proposta recomenda a avaliação periódica do espectro do lubrificante a partir da utilização do Método por Reflexão Total Atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier (HATR-FTIR), bem como uma medição do ponto de fulgor do lubrificante no início e ao final dos ensaios. Destaca-se que as seguintes normas devem ser obedecidas neste momento:

a) ASTM D 52/02 – Método padrão para determinação do ponto de fulgor em vaso fechado;

b) ASTM D 445/97 – Método padrão para determinação da viscosidade cinemática para líquidos opacos e transparentes (cálculo da viscosidade dinâmica);

c) ASTM D 664/04 – Método potenciométrico padrão para determinação do índice de acidez para derivados de petróleo;

d) ASTM D 1217/93 – Método padrão para determinação da densidade e densidade relativa de líquidos pelo picnômetro de Bingham.

- Monitoramento do desgaste dos componentes internos do motor: devem ser inspecionados, no início e no final dos ensaios, os anéis de compressão, a camisa do cilindro, os mancais, o sistema de injeção de combustível e os filtros de óleo lubrificante e de combustível, sendo que:

a) a avaliação dos anéis de compressão deve ser feita a partir de inspeção visual, da análise dimensional e da aplicação do método ótico de análise metalográfica (micrografia ótica) e pelo método macrográfico (macrografia com 10 vezes de ampliação);

b) a inspeção na camisa do cilindro deve ser feita a partir da sua análise dimensional (ovalização e conicidade), associada à medição da rugosidade superficial pelo método da determinação do tamanho médio dos picos e vales, medidos em relação à linha média do perfil, conhecido como valor Ra;

c) a inspeção dos mancais deve ser feita por meio de análise visual, associado à micrografia ótica e macrografia;

d) a avaliação do sistema de injeção deve ser realizada através de inspeção visual da bomba e bicos injetores, associada à macrografia dos seus componentes com ampliação de 10 vezes e um teste de pressão e estanqueidade nos bicos;

e) a inspeção dos filtros de combustível e de óleo deve ser feita visualmente.

Além disso, a metodologia proposta estabelece que sejam realizadas, periodicamente, análises da contaminação do óleo lubrificante por metais através do Método de ICP OES

(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy), de forma a auxiliar na identificação dos componentes do motor que apresentam maior desgaste durante o seu funcionamento.

4.4 Procedimentos adotados na aplicação experimental da metodologia proposta

Os parágrafos seguintes descrevem os procedimentos adotados na aplicação experimental da metodologia proposta, obedecendo aos métodos indicados no sub-ítem 4.3.

A produção de biodiesel se deu por meio de transesterificação metálica alcalina, usando metóxido de sódio como agente catalisador. O OGR utilizado para produção de biodiesel foi recolhido em escolas e associações da região rural do Vale do Rio Pardo e a quantidade de combustível necessário para a pesquisa foi produzida em duas bateladas separadas. Na primeira batelada, não houve adição do agente anti-oxidante, enquanto que na segunda batelada, o referido agente foi adicionado e diluído ao final do processo de produção do biodiesel.

O processo produtivo obedeceu a seguinte sequência: armazenado em garrafas PET, a matéria prima passou por um processo inicial de filtragem para retirada de material sólido. A seguir, foi preparada a mistura para produção de biodiesel na proporção de 200 litros de óleo para 34 litros de metanol e 8 litros de metóxido de sódio, que produziram 198,6 litros de biodiesel e 43,4 litros de glicerol. Ao reator foi adicionado o óleo previamente aquecido e a mistura álcool – catalisador. A reação foi conduzida a 60 °C por 45 minutos e, em seguida, o conteúdo foi imediatamente transferido para os decantadores, onde permaneceu por 2 h. A glicerina foi separada e o biodiesel foi tratado em uma coluna de troca iônica com uma vazão de 185 litros/hora.

A escolha da utilização de butil-hidroxianizol (BHA) como agente anti-oxidante durante a segunda etapa das pesquisas foi baseada nos resultados obtidos por Dunn, 2005, que avaliou diferentes alternativas para esta função, apontando o BHA como uma das alternativas mais efetivas para aplicação no biodiesel, em função da sua compatibilidade física com óleos vegetais e seus derivados. A determinação da concentração de BHA a ser adicionada no biodiesel foi realizada a partir do monitoramento do índice de peróxido, durante um período de 4 semanas, para avaliar a formação destes compostos e, conseqüentemente, a oxidação do combustível ao longo do tempo de armazenamento.

Durante a realização da pesquisa, toda a energia produzida pelo moto-gerador foi consumida pelos equipamentos elétricos da usina de biodiesel, que opera cinco dias por

semana, de 8 à 10 h/dia. Tais equipamentos elétricos são: quatro motores de 0,5 HP, um motor de 0,25 HP, um motor de 1,75 HP, 2 motores de 1 HP, uma resistência elétrica de 7500 W e 3 lâmpadas de 150 W que compõem a célula de produção de energia, totalizando uma demanda de 12,1 kVA.

O conjunto moto-gerador foi adquirido novo diretamente do fabricante, razão pela qual não foi feito nenhum procedimento de manutenção inicial. O lubrificante utilizado foi o óleo SAE 15W40, cuja periodicidade de troca, recomendada pelo fabricante do motor, é de 100 h. A partir deste período, estipulou-se que, para fins desta pesquisa, o referido motor deveria trabalhar com biodiesel durante um período mínimo de 250 h sem troca de óleo, ultrapassando-se assim em 150% o intervalo de troca recomendado pelo fabricante. Destaca-se que o período de realização dos ensaios não deveria ultrapassar 300 h sem troca de óleo, em função da redução do seu volume no cárter, fruto da coleta periódica de amostras de lubrificante e do consumo normal de óleo pelo motor. Isto poderia provocar danos internos ao motor que influenciariam nos resultados e ainda elevariam os custos da pesquisa, especialmente quanto à substituição de peças entre uma etapa e outra dos ensaios.

Assim, durante a primeira etapa dos testes, utilizou-se biodiesel de OGR sem adição de anti-oxidante no conjunto moto-gerador, durante 280 h. Foram coletadas amostras de lubrificante em intervalos de aproximadamente 50 h de uso do motor. Finalizada esta etapa, o mesmo foi aberto para avaliação, medição e manutenção, com substituição da camisa do cilindro, êmbolo, jogo de anéis, jogo de mancais, juntas do motor, bomba injetora, bico injetor e filtro de combustível, além da troca do lubrificante.

Posteriormente, o motor foi novamente posto em funcionamento, porém, agora abastecido por biodiesel com adição do agente anti-oxidante, tendo funcionado mais 250 h. Repetiu-se a periodicidade de amostragem de lubrificante e, ao final desta etapa, novamente o motor foi aberto para avaliação interna. Salienta-se porém que, durante a segunda etapa dos ensaios, com aproximadamente 140 h de uso do motor, foi identificado um ruído anormal no seu funcionamento. Na ocasião, o motor foi então parado e identificou-se uma pequena obstrução por partícula metálica em uma das tubulações do sistema de lubrificação, que poderia afetar as condições de desgaste em alguns componentes do motor. Foi executada limpeza na referida tubulação e o motor foi posto novamente em funcionamento, cumprindo assim a totalidade das horas previstas para o ensaio.

Cabe aqui destacar alguns pontos: (a) a diferença entre o número de horas da primeira etapa e o número de horas da segunda etapa se deve ao fato de que a energia gerada pelo moto-gerador era diretamente descarregada para alimentar a usina de biodiesel e, portanto, se

fez necessário um maior número de horas de funcionamento na primeira etapa para atender a demanda de produção de biodiesel da usina naquele momento; (b) todas as manutenções, trocas de óleo e substituições de componentes do motor durante os ensaios foram realizadas pela Assistência Técnica da Tramontini Implementos Agrícolas, fabricante do motor, visando garantir a qualidade do serviço, diminuindo, assim, o impacto destas ações sobre o resultado final das pesquisas; (c) durante os ensaios, foi monitorada a temperatura da água de arrefecimento do motor, com auxílio de um termômetro químico de mercúrio colocado no tanque de expansão do sistema de arrefecimento, cuja especificação é descrita no Capítulo 4, sub-ítem 4.2.

Ao término da segunda etapa dos ensaios, foi elaborada uma correlação dos resultados obtidos através de uma Matriz de Correlação de Pearson entre as variáveis do biodiesel utilizado e as variáveis do óleo lubrificante monitoradas.

4.5 Procedimentos adotados nas medições e coleta de dados durante a aplicação da metodologia proposta

Este item apresenta de que forma foram conduzidas as medições e a coleta de dados durante a aplicação experimental da metodologia proposta por esta tese.

Para a determinação do percentual de BHA a ser adicionado no biodiesel como agente anti-oxidante, foram produzidas e monitoradas quatro amostras de combustível com diferentes concentrações de BHA: 250 ppm, 500 ppm, 750 ppm e 1000 ppm. Estas amostras foram acondicionadas em recipientes de vidro e armazenadas por um período de quatro semanas em local seco, escuro e mantidos a temperatura ambiente. Semanalmente, foram coletadas amostras de cada um dos quatro recipientes para análise do índice de peróxido (IP), onde o seu valor foi definido conforme Equação 4.1:

$$IP = \frac{(Q_1 - Q_2) \times N \times 1000}{M} \quad (4.1)$$

Onde IP = índice de peróxido (meq/kg), Q_1 = quantidade gasta de tiosulfato (g), Q_2 = quantidade de tiosulfato consumida na ausência da amostra (g), N' = constante da reação e M = massa da amostra (g).

Já a avaliação dos componentes internos do motor consistiu da análise de diversos componentes, conforme descrito a seguir:

Para avaliação do desgaste e ovalização do cilindro, foram realizadas cinco medições internas na camisa do cilindro, com auxílio da máquina de medir tridimensional, em ambiente climatizado.

O sistema de injeção foi verificado quanto à estanqueidade, contaminação e pressão de injeção. Para tanto, os bicos injetores usados nas duas etapas da pesquisa foram montados e ensaiados no equipamento de testes para bicos de injeção descrito no sub-ítem 4.2 do presente Capítulo desta tese.

A avaliação do filtro de combustível e do filtro centrífugo foi feita a olho nu, imediatamente após a abertura do motor ao final de cada etapa dos ensaios.

A folga entre pontas de anéis foi feita com a utilização do calibrador de lâminas retas, após a desmontagem dos anéis e a limpeza dos mesmos. Os anéis, após serem retirados do cilindro, foram inseridos na camisa para realização da medição da folga entre pontas.

O desgaste nas faces e nas superfícies dos anéis foi avaliado por inspeção visual e macrografia com ampliação de 10 vezes, também após a desmontagem dos anéis e a limpeza dos mesmos.

As condições de desgaste superficial dos mancais foram avaliadas visualmente e por macrografia com ampliação de 10 vezes.

As análises micrográficas nos mancais e nos anéis de compressão foram realizadas através de um microscópio ótico com capacidade de até 400 vezes de ampliação. Para os anéis, o ataque químico foi feito com Nital 3% (ácido nítrico diluído em álcool à 3%) e para os mancais, foi feito com o reativo V2A (100 ml de ácido clorídrico concentrado a 37%, 10 ml de ácido nítrico concentrado a 65%, e 100 ml de água destilada).

Todas as análises referentes à avaliação interna do motor foram realizadas no Laboratório de Metrologia do Departamento de Engenharia, Arquitetura e Ciências Agrárias da UNISC, exceto a análise do sistema de injeção, que foi realizada na Schultz Técnica – Comercial.

Por fim, as análises do óleo lubrificante se basearam na Resolução ANP 18/09 (ANP, 2009) atualizada pela Resolução ANP 01/11 (ANP, 2011). Os testes para determinação da massa específica, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, índice de acidez e a espectroscopia no infravermelho foram realizados no Laboratório de Óleoquímica do Departamento de Química da UNISC, enquanto a avaliação quanto à contaminação do lubrificante por metais foi realizada nos Laboratórios de Química Analítica da UFSM.

Foram coletadas amostras de óleo lubrificante em intervalos aproximados de 50 h de uso do motor, obedecendo aos seguintes cuidados:

- as amostras foram coletadas com o motor em regime normal de funcionamento e, em seguida, pesadas;
- todas as amostras foram retiradas a partir do cárter, em um ponto de dreno apropriado para as coletas;
- os frascos utilizados na amostragem eram novos, fabricados em polipropileno;
- os frascos não foram completamente preenchidos durante a coleta a fim de garantir a homogeneização da amostra e a sua expansão pela temperatura;
- durante as coletas de amostra de óleo, foi medida a temperatura da água de arrefecimento no tanque de expansão, sendo verificado que em todas as inspeções, as medições indicaram uma temperatura de 62 ± 1 °C.

Para a análise da massa específica do óleo lubrificante, foi utilizado um picnômetro de 1 ml, banho maria, água deionizada e amostras de óleo. Foi verificada a massa de um picnômetro vazio, preenchido seu volume com água deionizada e introduzido em um banho maria a 25 °C por 30 min. Em seguida, o sistema foi resfriado e pesado novamente. Estas etapas foram repetidas com a amostra de óleo lubrificante. Foram anotados os valores de massa para cada amostra. A diferença entre as massas do picnômetro com óleo e do picnômetro vazio forneceu a massa de óleo. A razão entre esta massa de óleo e o volume do picnômetro forneceu a massa específica do óleo.

Para determinação do índice de acidez do lubrificante, foram depositados 5g da amostra em um erlenmeyer e adicionado 64 ml de solução de tolueno – isopropanol [1:1] mais 3 gotas de fenolftaleína. Foi adicionada uma solução padronizada de NaOH (0,1 mol/litro) até a mudança de cor da mistura. Com o volume gasto do titulante, foi determinado o índice de acidez do óleo lubrificante.

Para determinação da viscosidade cinemática foi utilizado um copo Ford, com orifício de 3 mm, uma vez que, em função da contaminação do lubrificante por materiais sólidos, foi inviável tecnicamente a utilização de viscosímetros capilares pelo risco de obstrução e inutilização do equipamento.

A viscosidade dinâmica foi calculada a partir dos valores medidos para viscosidade cinemática e massa específica, através da Equação 3.3, apresentada no Capítulo 3.

No ensaio para determinação do ponto de fulgor, foi utilizado um equipamento Pensky – Martens, cujos valores obtidos foram lidos em um termômetro analógico acoplado ao equipamento. A amostra de óleo foi aquecida até a ocorrência da primeira chama, o que determinou a sua temperatura de fulgor. Destaca-se que, para esta variável, foi feita uma avaliação do lubrificante novo e outra após o término dos testes, apenas para identificar se

houve ou não variação deste parâmetro ao longo do tempo, pois este fato poderia estar associado à presença de biodiesel no lubrificante.

Para monitoramento do espectro do lubrificante durante os ensaios, foram realizadas análises em duplicata para avaliar a sua transmitância no intervalo de 4000 à 650 cm^{-1} , utilizando-se o espectrofotômetro Perkim Elmer descrito no sub-ítem 4.2.

Para a determinação da contaminação do lubrificante por metais, as amostras foram submetidas a um procedimento de digestão ácida assistida por radiação micro-ondas com capacidade para oito decomposições simultâneas e analisadas por espectroscopia por emissão ótica – ICP OES. Na Tabela 4.2 são mostrados os comprimentos de onda utilizados para cada elemento monitorado.

Tabela 4.2 – Comprimentos de onda (λ) e limites de detecção selecionados para cada metal

Elemento	λ (nm)	Limite de detecção (ppm)
Al	396,152	3,00
Cd	214,438	0,11
Cr	205,552	0,25
Cu	324,754	0,40
Fe	238,204	1,70
Mg	280,270	0,45
Mn	259,373	0,25
Ni	231,604	0,75
Pb	220,353	3,30
Si	288,158	360
Zn	213,856	0,37

Para quantificar a o consumo de óleo lubrificante, inicialmente, foi realizado o abastecimento de óleo novo no motor e este foi posto em funcionamento por 15 minutos. A seguir, desligou-se o motor e foi aguardado um período de 1 h para que o lubrificante escoasse novamente ao cárter. Neste momento, drenou-se o lubrificante e verificou-se a sua massa, utilizando-se a balança descrita no sub-ítem 4.2. A cada amostragem de óleo lubrificante, imediatamente após a coleta, o motor foi desligado e repetiu-se o procedimento para pesar o lubrificante restante no cárter. Desta forma, o consumo de óleo foi calculado pela diferença entre os valores obtidos para a massa de óleo lubrificante no final e no início de cada etapa, levando-se em consideração os volumes de lubrificante retirados a cada amostragem.

5 RESULTADOS OBTIDOS

Este capítulo trata da apresentação dos resultados obtidos ao longo da aplicação experimental da metodologia proposta, ficando a discussão destes resultados como um tema a ser abordado no Capítulo 6.

5.1 Determinação da concentração de anti-oxidante a ser aplicada no biodiesel

Os resultados obtidos para a variação do índice de peróxido (IP) das amostras de biodiesel analisadas são apresentados na Figura 5.1, para um intervalo de confiança de 95%, e a incerteza de medição relacionada é mostrada no Capítulo 7, na Tabela 7.1:

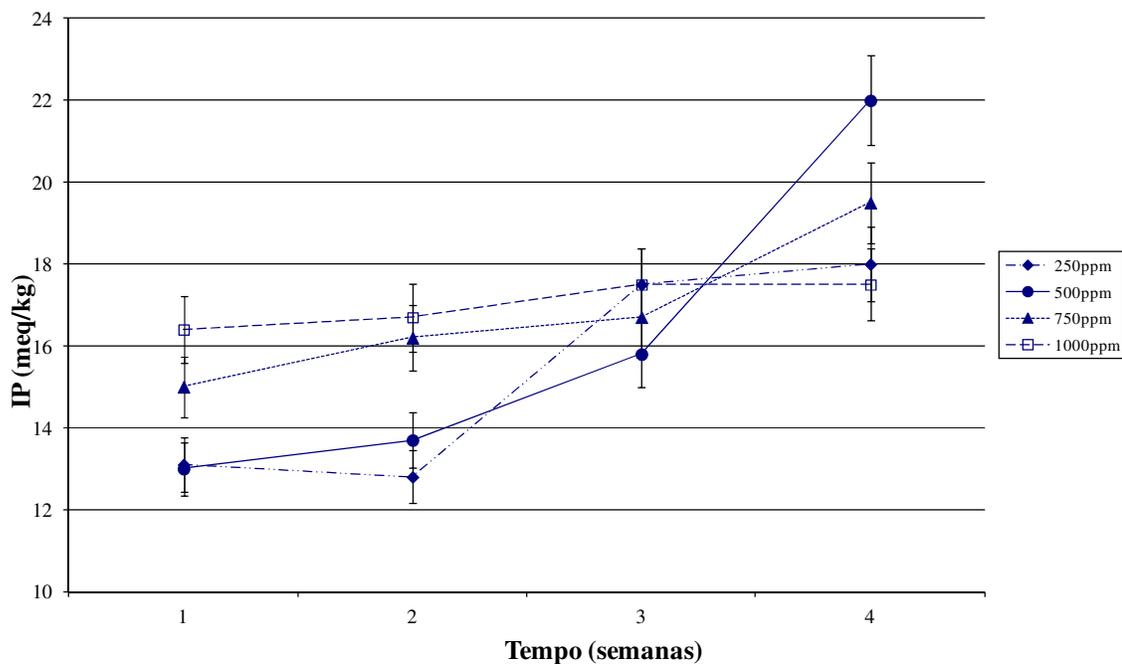


Figura 5.1 – Variação do índice de peróxido do biodiesel em função do tempo de armazenamento

O índice de peróxido aumentou para as quatro amostras durante o período de monitoramento. Porém, verifica-se que, para maiores concentrações de BHA, este aumento foi menos saliente, como mostra a Figura 5.1. Nota-se, por exemplo, que para a amostra com 250 ppm de concentração de BHA, o índice de peróxido variou de $13,235 \pm 0,020$ meq/kg até

17,989±2,067 meq/kg, enquanto que, para a amostra com 1000 ppm de BHA, estes valores variaram de 16,331±0,015 meq/kg à 17,741±1,374 meq/kg. Isso caracteriza a ação do anti-oxidante no controle do processo de oxidação das insaturações do biodiesel. O mesmo resultado foi obtido por Borsato, 2010, que verificou aumento no valor do índice de peróxido de biodiesel de óleo de soja em função do tempo de estocagem e da incidência da luz solar sobre o produto. Os resultados também concordam com aqueles obtidos por Filho et al., 2007, que testou cardanol hidrogenado como agente anti-oxidante em biodiesel de girassol.

5.2 Caracterização do biodiesel de OGR

Os resultados obtidos nas caracterizações realizadas no biodiesel utilizado são apresentados no APÊNDICE B. Salienta-se que alguns parâmetros encontraram-se fora do estabelecido pela norma: teor de éster, glicerina total, teor de água e estabilidade à oxidação.

O teor de éster ficou levemente abaixo do especificado pela RANP 07/08 para ambas as etapas da pesquisa, indicando que a conversão dos ácidos graxos em ésteres pode ser melhorada na usina usada para produção de biodiesel. Já a maior quantidade de glicerina total observada pode estar relacionada com esta menor taxa de conversão e também com a eficiência do processo de purificação do biodiesel utilizado em ambas as etapas da pesquisa.

O percentual de água no combustível, um parâmetro que pode interferir na condição de desgaste nos componentes do sistema de injeção, esteve acima do estabelecido pela RANP 07/08 (0,5 g/kg), tanto para o biodiesel que recebeu adição de BHA (1,76 g/kg) quanto para o biodiesel que não recebeu (2,8 g/kg).

Referente à estabilidade à oxidação do biodiesel associada à presença ou não do BHA, os resultados obtidos nas caracterizações do combustível mostraram que, na ausência de BHA, o tempo de indução foi de 0,7 h, enquanto que na presença deste agente anti-oxidante em uma concentração de 1000 ppm, o tempo de indução foi de 5,3 h. Embora este valor ainda esteja abaixo do estabelecido pela RANP 07/08 para biodiesel comercial (mínimo de 6 h), cabe destacar o aumento da estabilidade à oxidação do biodiesel em função do anti-oxidante aplicado, superior à 700%.

5.3 Desgaste de componentes internos do motor

Referente ao desgaste e contaminação dos componentes do motor pelo uso de biodiesel, verificou-se que as condições finais da árvore de manivelas, biela, pino de biela, válvulas e cabeçote não foram influenciadas pela utilização de biodiesel. O APÊNDICE D apresenta um registro fotográfico destes componentes, os quais não foram substituídos durante a realização dos ensaios. Com relação aos demais componentes do motor analisados, os próximos parágrafos trazem os resultados obtidos.

5.3.1 Camisa do cilindro

A inspeção visual da camisa do cilindro mostrou que tal componente apresentava ainda o brunimento após a realização dos ensaios, tanto para a camisa utilizada na primeira etapa dos ensaios quanto para a camisa utilizada na segunda etapa. Foram identificados sinais de desgaste por abrasão (riscos) na região das camisas correspondentes ao PMS do êmbolo, mas não foi verificado o espelhamento das mesmas. As Figuras 5.2a e 5.2b mostram as condições das camisas após a realização da primeira e da segunda etapa dos ensaios, respectivamente.



Figura 5.2a – Aspecto visual da camisa após a primeira etapa dos ensaios



Figura 5.2b – Aspecto visual da camisa após a segunda etapa dos ensaios

Considerando apenas a região correspondente ao curso do êmbolo, a medição da rugosidade superficial de ambas as camisas (cuja incerteza de medição envolvida é apresentada no Capítulo 7, na Tabela 7.2) mostrou valores de rugosidade levemente mais altos na região do ponto morto superior (PMS) em comparação com o restante da camisa. Já a análise dimensional, cuja incerteza de medição é apresentada no Capítulo 7, nas Tabelas 7.3 e 7.4, mostrou que o diâmetro da camisa do cilindro não apresentou variações que pudessem estar relacionadas ao combustível utilizado durante os ensaios ($114,997 \pm 0,008$ mm para a camisa usada na primeira etapa dos ensaios e $114,983 \pm 0,006$ mm para a camisa usada na segunda etapa dos ensaios). O mesmo pode ser afirmado acerca da conicidade da camisa, cujo valor médio obtido ($0,0011 \pm 0,0004^\circ$) foi idêntico para as duas camisas usadas durante os ensaios.

5.3.2 Êmbolo do motor

Os êmbolos utilizados nas duas etapas da pesquisa apresentaram pequenos sulcos na direção do seu movimento, indicando também desgaste por abrasão pela presença de partículas de material duro, que prejudicaram a formação e a manutenção do filme lubrificante. Tais partículas podem ser oriundas do desgaste de componentes internos do motor ou do processo de combustão, pois, conforme a Figura 5.3, houve acúmulo de material carbonizado na região acima do primeiro anel de compressão para ambos os êmbolos usados nos ensaios.

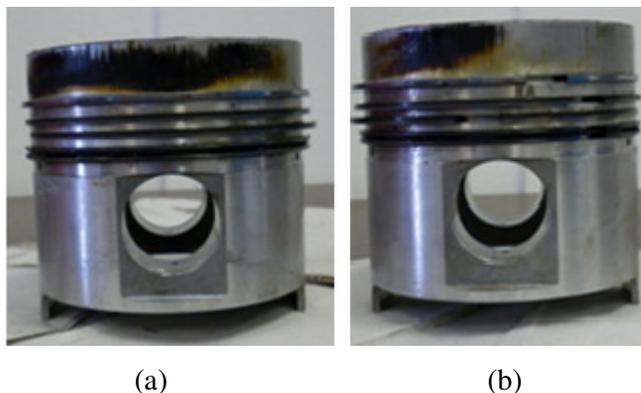


Figura 5.3 – Condição dos êmbolos após a realização dos ensaios: (a) êmbolo utilizado na primeira etapa dos ensaios e (b) êmbolo utilizado na segunda etapa dos ensaios

A análise dimensional dos êmbolos é apresentada no Capítulo 7, na Tabela 7.5, onde fica evidenciado que o desgaste observado nestes elementos ao final dos ensaios pode ser considerado muito pequeno sob o ponto de vista geométrico. Além disso, a comparação entre os valores obtidos para o diâmetro dos êmbolos com aqueles obtidos para o diâmetro das respectivas camisas indica um valor inferior ao limite estabelecido pelo fabricante do motor, de 0,45 mm, conforme apresentado no ANEXO A.

5.3.3 Mancais

Os mancais apresentaram marcas na forma de riscos e pontos escurecidos, como mostra a Figura 5.4 em ambas etapas dos ensaios.



Figura 5.4 – Condição dos mancais: (a) usado na primeira etapa dos ensaios e (b) usado na segunda etapa dos ensaios

As Figuras 5.5 e 5.6 ilustram a superfície dos mancais e foram obtidas por macrografia com ampliação de 10 vezes. Uma vez que a inspeção visual mostrou que os sinais de desgaste em todos os mancais foram muito semelhantes, as Figuras 5.5 e 5.6 são apresentadas apenas uma vez e representam as imagens obtidas a partir de um mancal usado na primeira etapa dos ensaios. Identifica-se nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6, além dos riscos longitudinais no mancal, característicos do desgaste por abrasão, a presença de pontos escurecidos, possivelmente crateras pequenas e rasas, que indicam desgaste por adesão ocasionado por lubrificação deficiente na região.

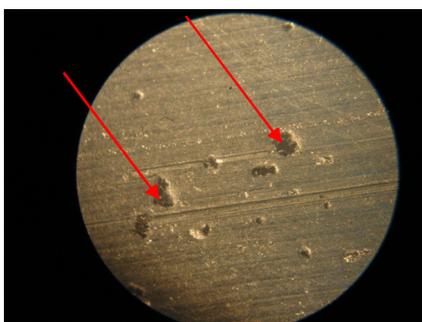


Figura 5.5 – Pontos escuros no mancal usado na primeira etapa dos ensaios (ampliação de 10 vezes)

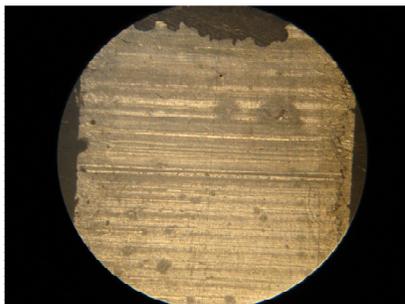


Figura 5.6 – Marcas de desgaste por abrasão no mancal usado na primeira etapa dos ensaios (ampliação de 10 vezes)

A microestrutura dos mancais também foi avaliada, através de micrografia por microscopia ótica, que revelou não haver alterações na estrutura da liga metálica, conforme Figuras 5.7, 5.8a e 5.8b. Desta forma, é possível afirmar que não houve desgaste por engripamento (*scuffing*). Também não foram identificados sinais de oxidação nos mancais, assim como a microscopia não identificou sinais de micro-trincas ou micro-fraturas nos

componentes. Assim, confirma-se o fato de que os mecanismos de desgaste presentes nos mancais foram apenas desgaste por abrasão e desgaste por adesão.

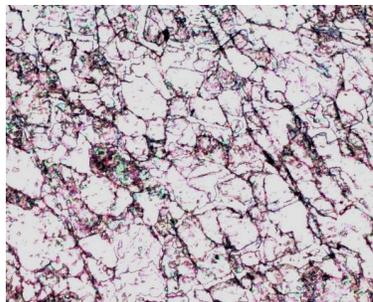


Figura 5.7 – Microestrutura do mancal (ampliação de 200 vezes) novo, antes do uso no motor

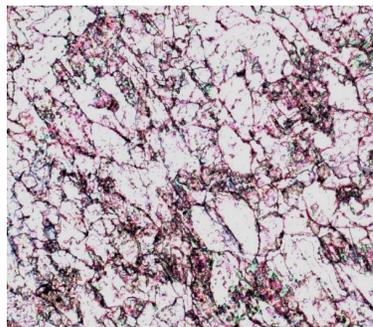


Figura 5.8a – Microestrutura do mancal (ampliação de 200 vezes) usado na primeira etapa dos ensaios

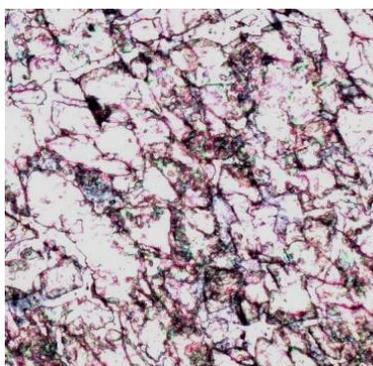


Figura 5.8b – Microestrutura do mancal (ampliação de 200 vezes) usado na segunda etapa dos ensaios

5.3.4 Sistema de injeção de combustível

De acordo com o fabricante do motor, o sistema de injeção deve garantir uma pressão mínima de 17,65 MPa, associado à estanqueidade durante os intervalos entre injeções. Os ensaios para medição da pressão em bicos injetores e para avaliação da sua estanqueidade foram realizados em equipamento apropriado, conforme mostra a Figura 5.9. Observou-se que a pressão de injeção foi de 16,67 MPa para a primeira etapa e 17,25 MPa para a segunda etapa dos ensaios. Em nenhum momento foram verificados problemas de estanqueidade nos bicos de injeção. Verificou-se ainda que os bicos injetores utilizados apresentaram uma carbonização considerada normal ao final dos ensaios para motores que trabalham com B100, concordando com os resultados obtidos pela Catterpillar e pela Volkswagen e apresentados pelo Ministério da Ciência e Tecnologia, em 2009. Além disso, destaca-se ainda que esta carbonização não afetou visualmente a atomização do jato, durante o ensaio em bancada para verificação da pressão de injeção.



Figura 5.9 – Realização de ensaio em bancada para verificação da pressão de injeção do combustível

As Figuras 5.10a e 5.10b ilustram os êmbolos das bombas de combustível usados nos ensaios, onde é possível identificar a presença de pequenas borras na sua superfície, cujas causas são atribuídas à utilização de biodiesel no motor. A inspeção do êmbolo da bomba por macrografia com ampliação de 10 vezes mostrou pequenos riscos que indicam abrasão na região do êmbolo da bomba responsável pela dosagem de combustível (Figura 5.11). Destaca-se que esta região é submetida às maiores pressões do sistema de injeção e, portanto, as condições hidrodinâmicas apresentam-se mais críticas. Além disso, a lubrificação neste local

é realizada exclusivamente pelo combustível, de forma que a presença de riscos na sua superfície indica a quebra do filme lubrificante, causada, possivelmente, pela presença de água no combustível.



Figura 5.10a – Êmbolo da bomba de combustível usada na primeira etapa dos ensaios



Figura 5.10b – Êmbolo da bomba de combustível usada na segunda etapa dos ensaios

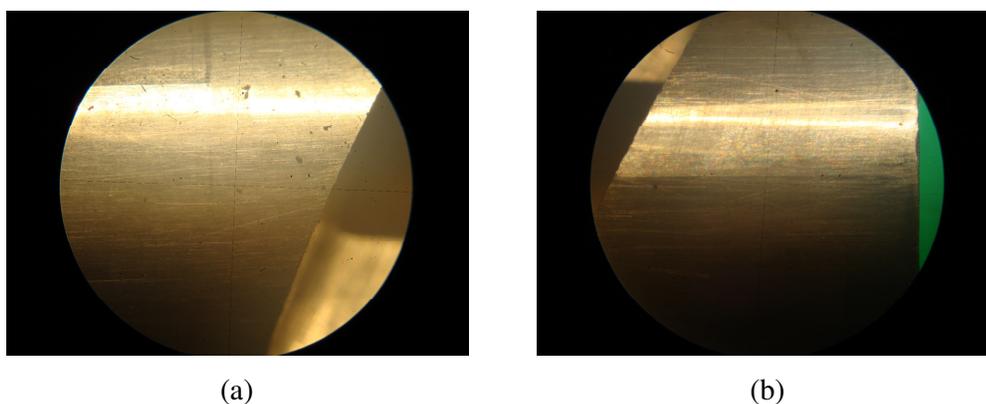


Figura 5.11 – Região do êmbolo da bomba injetora: (a) usada na primeira etapa dos ensaios e (b) usada na segunda etapa dos ensaios (ampliação de 10 vezes)

Também foram avaliadas as agulhas dos bicos de injeção, a fim de verificar a existência de pontos de desgaste ou presença de algum material estranho nas suas sedes, visto que nesta região, a lubrificação também é realizada exclusivamente pelo combustível. O que pode ser observado na macrografia realizada foram apenas algumas leves irregularidades no perfil de superfície da agulha utilizada na primeira etapa dos ensaios (Figura 5.12) que poderiam atrapalhar o seu assentamento e estanqueidade. Tais irregularidades, provavelmente são oriundas do seu processo de fabricação, uma vez que não havia sinais de desgaste nem na agulha nem na sua sede. Como não foram identificados problemas de estanqueidade, assumiu-se que estas pequenas irregularidades de perfil não comprometeram o assentamento da agulha na sede ao término dos ensaios.

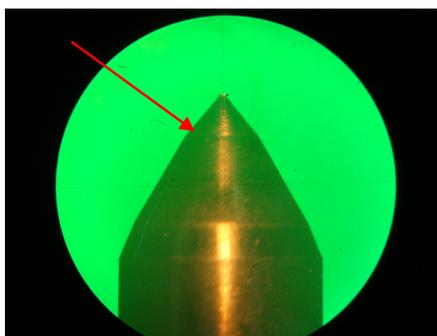


Figura 5.12 – Irregularidades na superfície da agulha do bico de injeção usada na primeira etapa dos ensaios (ampliação de 10 vezes)

Embora a caracterização do combustível utilizado tenha apontado um percentual de glicerina total superior ao valor estabelecido pela RANP 07/08, não foi observada nenhuma obstrução nos orifícios de injeção dos dois bicos injetores utilizados nos ensaios. Destaca-se que este é um ponto onde, devido ao uso de biodiesel, podem surgir algumas formações de depósitos que poderiam interferir na atomização do combustível na câmara de combustão. Desta forma, observa-se que o biodiesel utilizado apresentou pouca interferência sobre as condições de desgaste do sistema de injeção, o que ficou evidente apenas no êmbolo da bomba de combustível, concordando com os resultados obtidos por Kaufman e Ziejewski, 1984.

5.3.5 Anéis de compressão

Os resultados para as folgas entre ponta de anéis, medidos por calibrador de folgas tipo “passa-não-passa” ficaram dentro dos valores estabelecidos pelo fabricante (0,45 mm para o primeiro anel de compressão e 0,40 mm para o segundo e terceiro anéis) em ambos os jogos de anéis utilizados durante os ensaios, cujos limites de especificação são apresentados no ANEXO A. Cabe salientar que, tanto na primeira etapa dos ensaios quanto na segunda, o primeiro anel de compressão apresentou marcas na forma de riscos na direção do movimento do êmbolo, conforme as macrografias ilustradas na Figura 5.13.

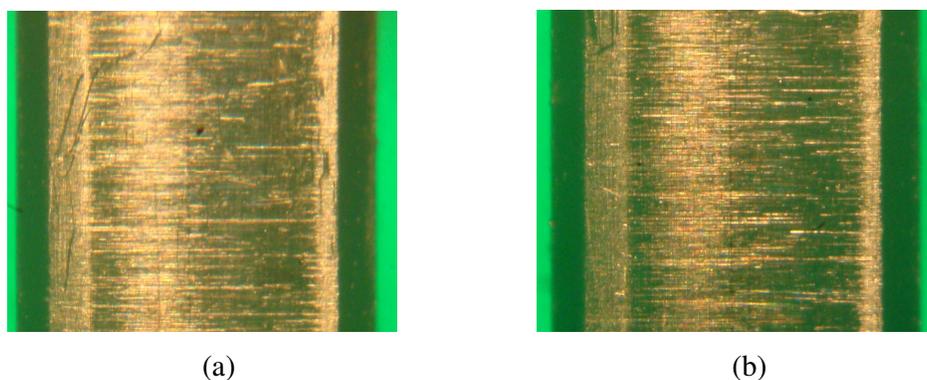


Figura 5.13 – Face externa do primeiro anel de compressão: (a) usado na primeira etapa e (b) na segunda etapa dos ensaios (ampliação de 10 vezes)

Conforme o fabricante do motor, os anéis de compressão são fabricados em ferro fundido lamelar com revestimento de cromo. Assim, a estrutura do primeiro anel de compressão novo é mostrada na Figura 5.14 e concorda com a estrutura apresentada no trabalho de Volci, 2007, cuja base também é em ferro fundido lamelar com revestimento eletrolítico de Cr.



Figura 5.14 – Matriz do 1º anel de compressão (novo) fabricado em ferro fundido lamelar (ampliação de 100 vezes)

Após a primeira etapa dos ensaios, a análise metalográfica mostrou que a estrutura do anel não foi alterada, conforme mostra a Figura 5.15.

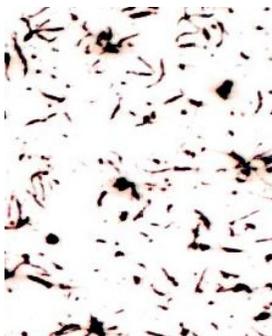


Figura 5.15 – Face externa do 1º anel de compressão usado na primeira etapa dos ensaios (ampliação de 100 vezes)

Da mesma forma, ao final da segunda etapa, uma nova análise metalográfica foi realizada para avaliar a estrutura do anel, também mostrando que não houve alterações na sua estrutura, conforme apresentado na Figura 5.16.



Figura 5.16 – Face externa do 1º anel de compressão usado na segunda etapa dos ensaios (ampliação de 100 vezes)

Assim, pode-se inferir novamente que não houve desgaste por engripamento (*scuffing*), considerando-se o fato de não haver alteração na microestrutura do anel, concordando com os resultados obtidos por Rogers, 1969. Devido à não existência de microtrincas, características de desgaste por fadiga bem como sinais de oxidação, também se pode afirmar que estes mecanismos de desgaste não se verificaram nos anéis. Associando-se estas observações às marcas de desgaste presentes na superfície do anel na direção do movimento do êmbolo, conclui-se que o mecanismo de desgaste presente nestes componentes foi apenas por abrasão.

5.3.6 Filtro de combustível e filtro de óleo lubrificante

Não foi identificada formação de borras nos filtros de combustível utilizados, conforme mostra a Figura 5.17. Destaca-se, porém, que nos copos dos respectivos filtros, assim como nos suportes metálicos do elemento filtrante, foram observados sinais de oxidação nas suas superfícies, cuja causa foi atribuída às características físico-químicas do combustível utilizado, conforme ilustra a Figura 5.18. Da mesma forma, as mangueiras presentes no motor, fabricadas em material polimérico, também foram atacadas pelo biodiesel, apresentando sinais de degradação ao longo das duas etapas da pesquisa. Tais resultados concordam com os obtidos por Sgroi et al, 2005, e Tsuchiya et al, 2006.



Figura 5.17 - Filtros de combustível: (a) após a primeira etapa dos ensaios e (b) após a segunda etapa dos ensaios



Figura 5.18 – Copos dos filtros do combustível: após a primeira etapa dos ensaios e (b) após a segunda etapa dos ensaios

Com relação ao filtro centrífugo do óleo lubrificante, não foi identificada nenhuma anormalidade no seu interior ao final dos ensaios com relação aos depósitos presentes.

5.4 Análise do óleo lubrificante

5.4.1 Consumo de óleo lubrificante

Observou-se que o consumo de óleo lubrificante na primeira etapa dos ensaios foi de 198 g, para 280 h de uso do motor e um consumo horário de biodiesel de 1,47 kg/hora (consumo total de biodiesel na primeira etapa dos ensaios = 412 kg), enquanto que na segunda etapa, foi verificado um consumo de lubrificante de 189 g, para 250 h de uso do motor e um consumo horário de combustível de 1,56 kg/hora (consumo total de biodiesel na segunda etapa = 390 kg). A variação de consumo horário de combustível entre uma etapa e outra da pesquisa é atribuída à posição da alavanca de aceleração de motor, que é ajustada manualmente pelo operador da usina de produção de biodiesel conforme a demanda de combustível a ser produzida. Com relação ao consumo de óleo lubrificante, os valores obtidos estão dentro dos limites considerados normais para motores diesel e sugeridos pelo fabricante do motor, que indicam um consumo máximo de óleo lubrificante igual à 0,5% do consumo de combustível no período considerado. As Figuras 5.19 e 5.20 ilustram a evolução do consumo de óleo lubrificante durante cada uma das etapas, onde é possível visualizar o aumento contínuo deste parâmetro.

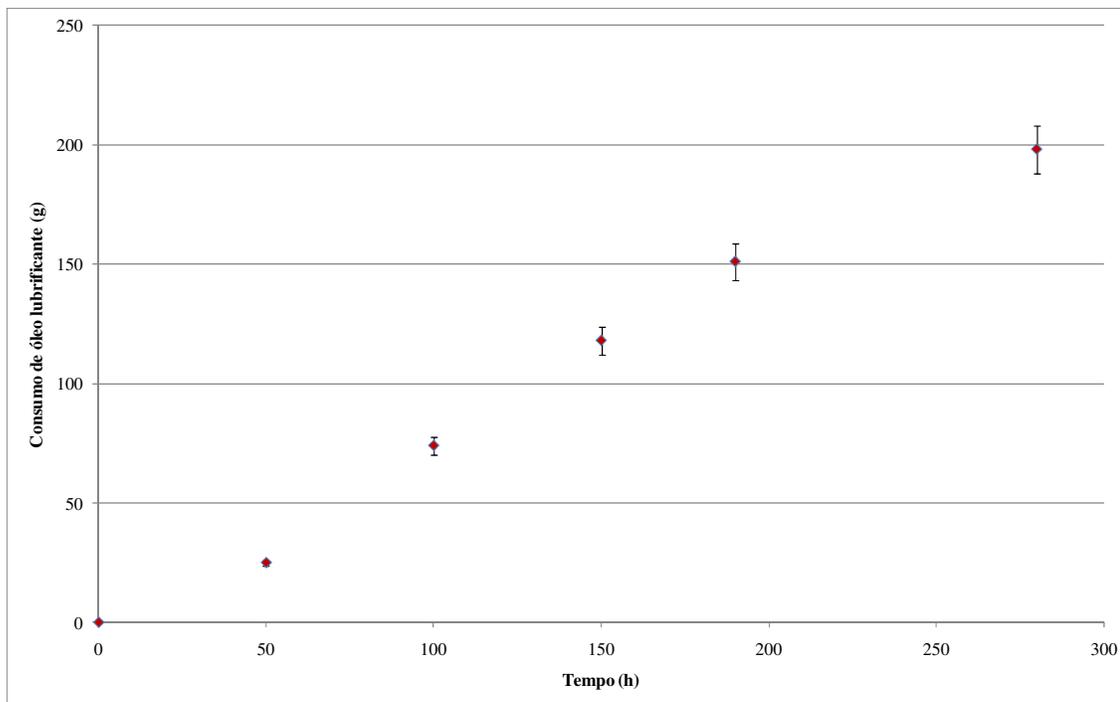


Figura 5.19 – Evolução do consumo de óleo lubrificante ao longo da primeira etapa dos ensaios

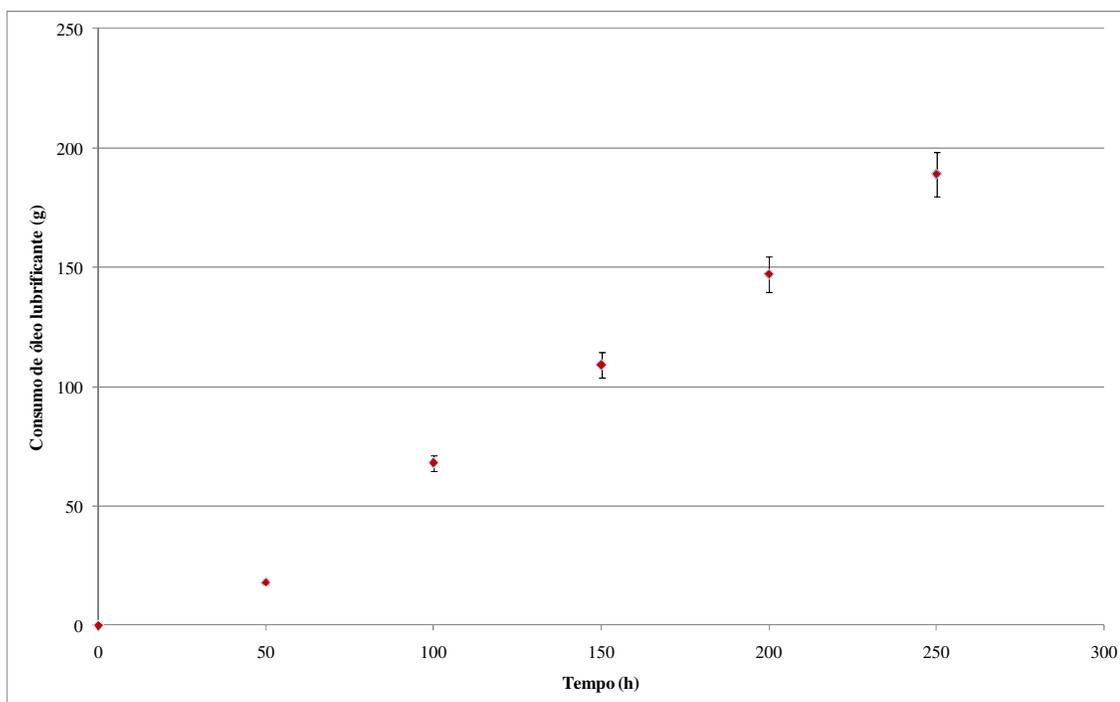


Figura 5.20 – Evolução do consumo de óleo lubrificante ao longo da primeira etapa dos ensaios

5.4.2 Análises físico – químicas do óleo lubrificante

As Figuras 5.21 e 5.22 mostram, respectivamente, a variação da massa específica do óleo lubrificante durante a primeira e a segunda etapa dos ensaios, com os respectivos erros envolvidos, considerando-se um intervalo de confiança de 95%. Pode-se observar que tais variações foram pequenas, podendo indicar uma leve contaminação do lubrificante ou serem atribuídas à incerteza de medição do processo, concordando com os resultados obtidos por Silva, 2006. A correlação entre estas variáveis é apresentada no APÊNDICE E, enquanto as Tabelas 7.6a e 7.6b, no Capítulo 7, apresentam a incerteza de medição envolvida nesta determinação.

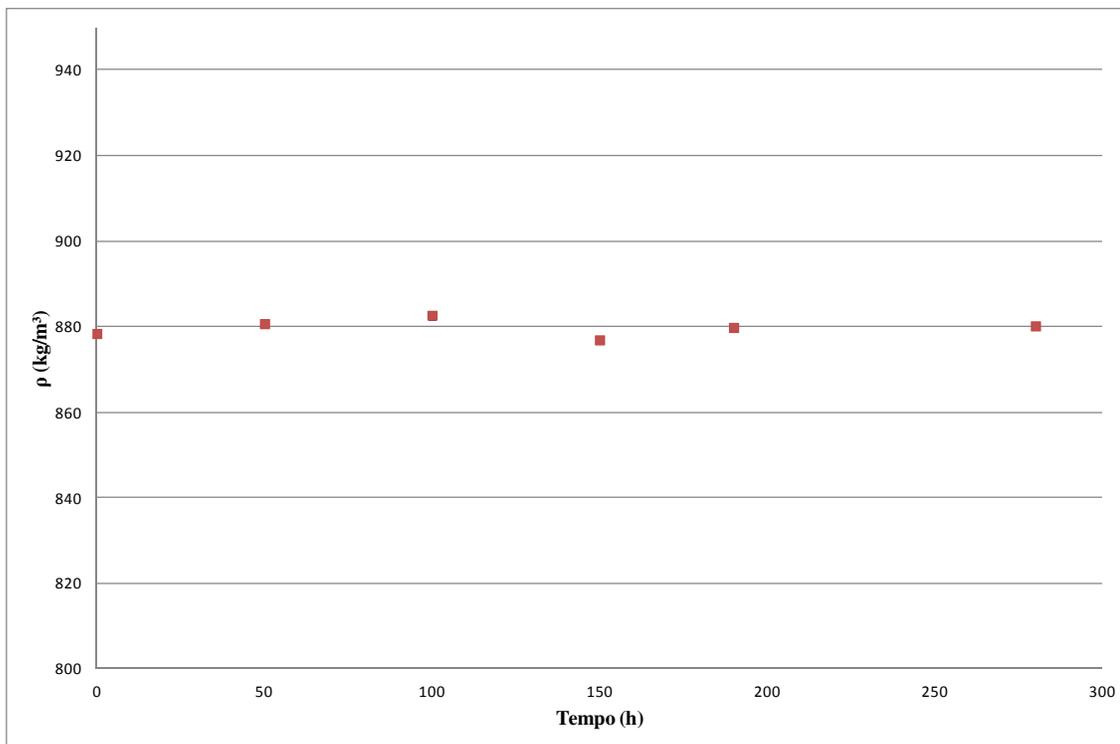


Figura 5.21 – Variação da massa específica do óleo lubrificante ao longo do tempo durante a primeira etapa dos ensaios

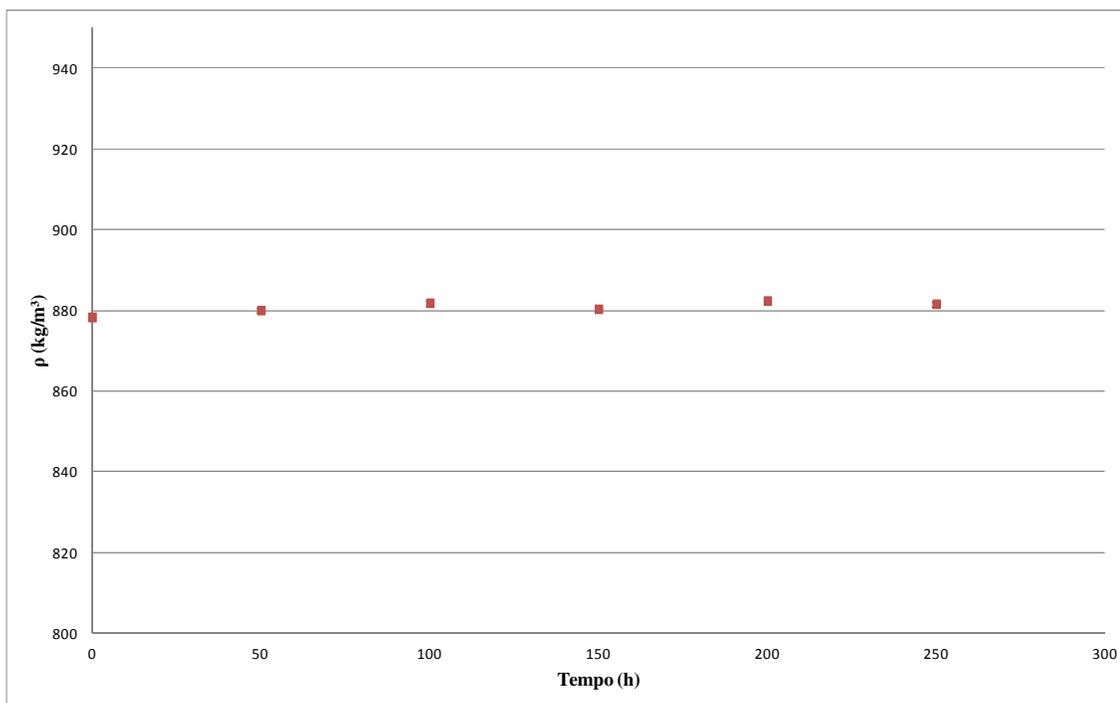


Figura 5.22 – Variação da massa específica do óleo lubrificante ao longo do tempo durante a segunda etapa dos ensaios

A análise do índice de acidez do óleo lubrificante é importante quanto à determinação da sua qualidade, sendo especialmente importante em termos de oxidação do óleo e da extensão da contaminação ácida de óleos lubrificantes usados [Fenkel et al, 2010]. Durante os ensaios, verificou-se um aumento deste parâmetro ao longo da utilização do lubrificante (Figuras 5.23 e 5.24), tanto na primeira quanto na segunda etapa dos ensaios. Os coeficientes de correlação de Pearson encontrados, conforme APÊNDICE E, foram $R^2 = 0,965$ para a primeira etapa dos ensaios e $R^2 = 0,988$ para a segunda etapa, indicando a forte correlação existente entre estas variáveis. Este fato sugere que o aumento da acidez do óleo esteja relacionado com o seu envelhecimento pelo uso, o que por sua vez, indica a oxidação do lubrificante ou redução da estabilidade química do mesmo. A incerteza de medição referente à este ensaio é apresentada na Tabela 7.7a e 7.7b, no Capítulo 7.

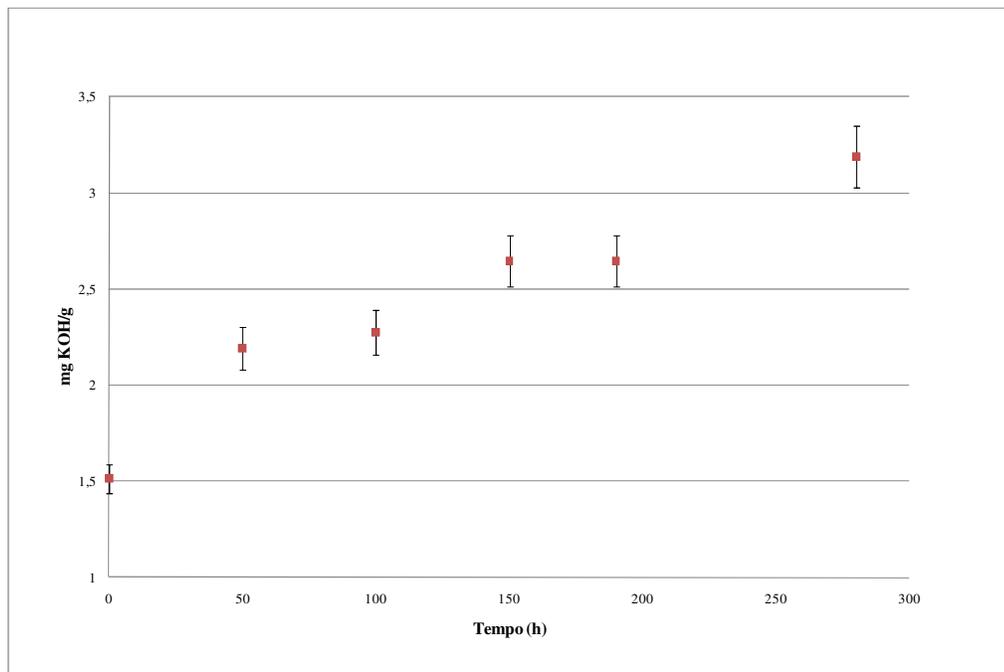


Figura 5.23 – Variação do índice de acidez do óleo lubrificante durante a primeira etapa dos ensaios

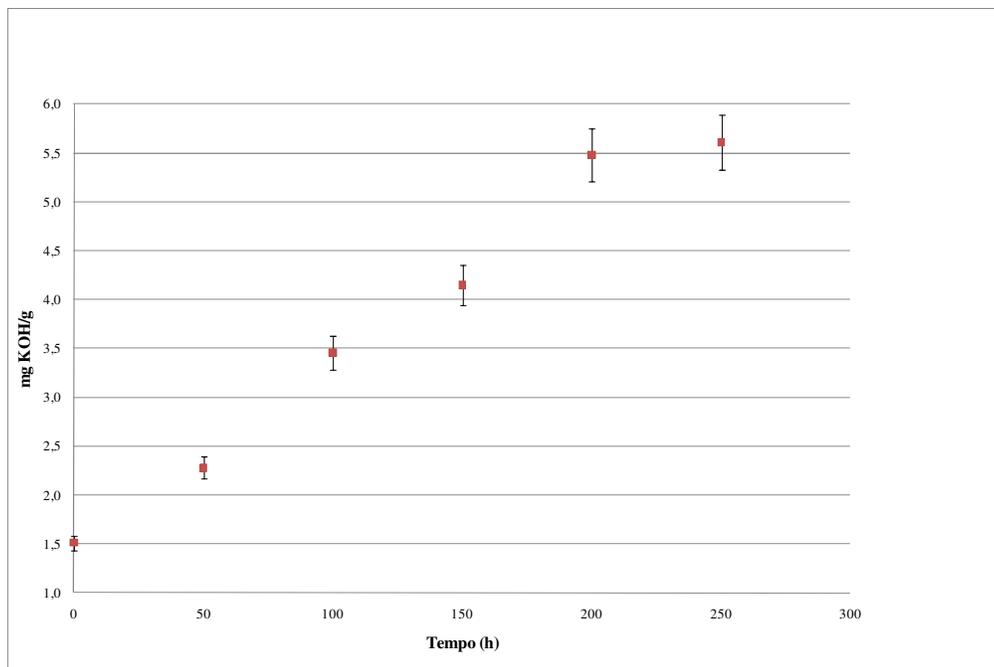


Figura 5.24 – Variação do índice de acidez do óleo lubrificante durante a segunda etapa dos ensaios

O monitoramento da viscosidade cinemática foi realizado através do ensaio do copo Ford, com a amostra aquecida a uma temperatura de 40 °C. Observou-se como característica predominante a redução acentuada da viscosidade cinemática do óleo lubrificante ao longo da sua utilização durante as duas etapas das pesquisas (Figuras 5.25 e 5.26). Tal redução de viscosidade está associada ao tempo de uso, à degradação térmica e também à presença de agentes contaminantes no óleo lubrificante. A Matriz de Correlação de Pearson apresentada no APÊNDICE E mostra um coeficiente $R^2 = -0,85$ para a primeira etapa dos ensaios e $R^2 = -0,74$ para a segunda etapa, indicando a correlação existente entre as variáveis “tempo de uso” e “viscosidade cinemática”.

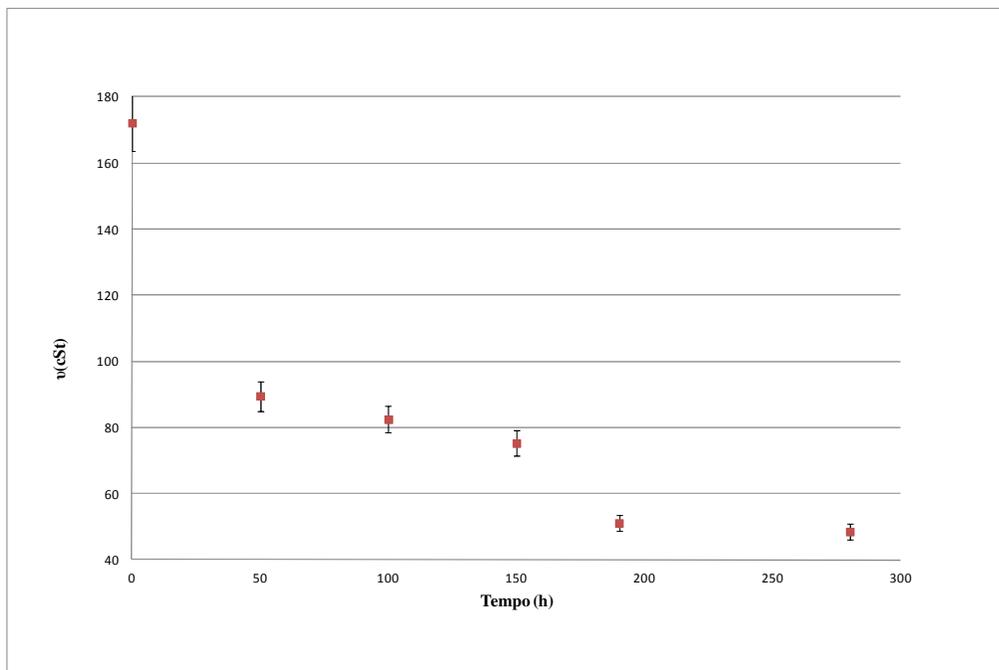


Figura 5.25 – Variação da viscosidade cinemática do óleo lubrificante com o tempo durante a primeira etapa das pesquisas

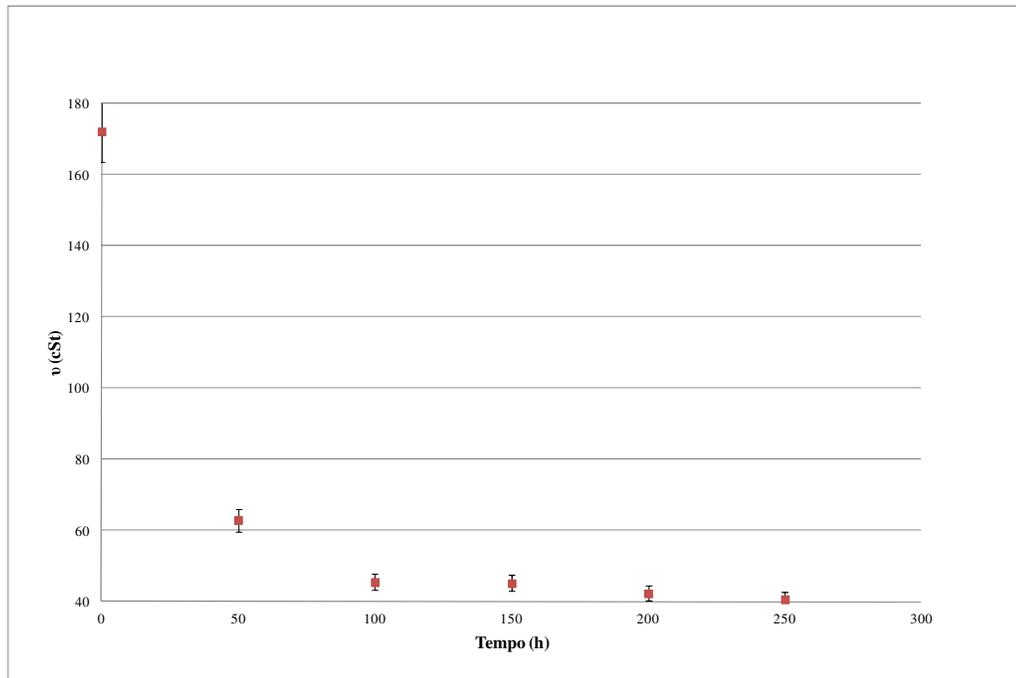


Figura 5.26 – Variação da viscosidade cinemática do óleo lubrificante com o tempo durante a segunda etapa das pesquisas

Definindo-se a viscosidade dinâmica em função da viscosidade cinemática e da massa específica do óleo lubrificante, tem-se os gráficos representados nas Figuras 5.27 e 5.28.

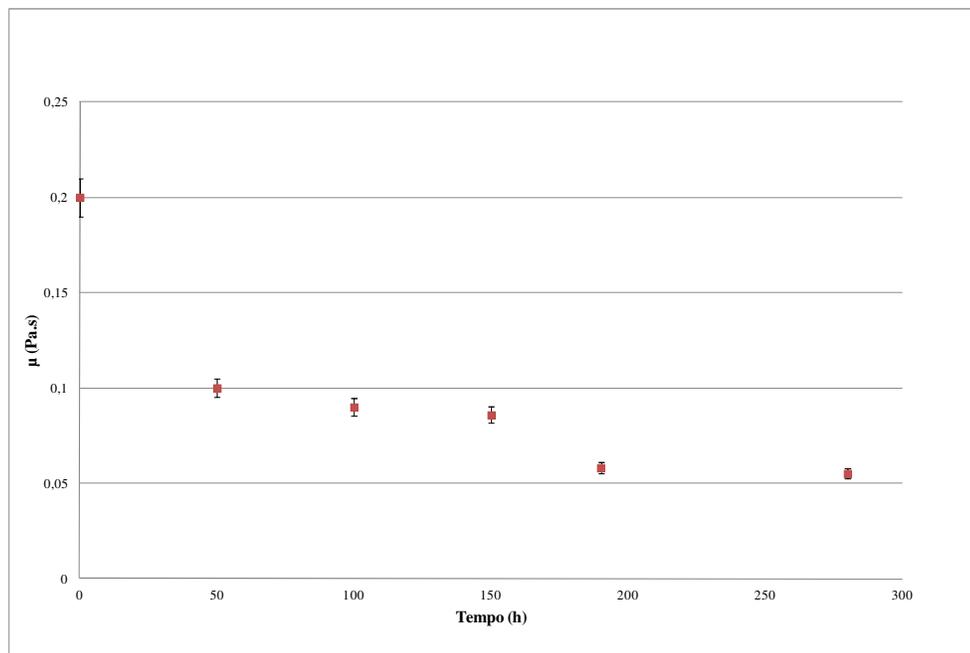


Figura 5.27 – Variação da viscosidade dinâmica do óleo lubrificante com o tempo durante a primeira etapa dos ensaios

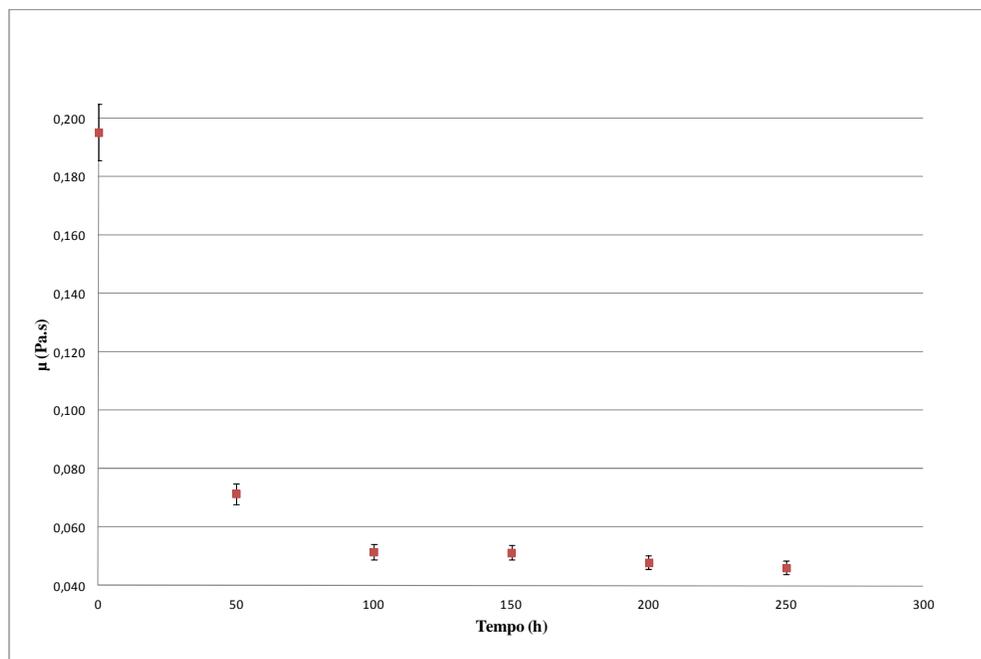


Figura 5.28 – Variação da viscosidade dinâmica do óleo lubrificante com o tempo durante a segunda etapa dos ensaios

Conforme APÊNDICE E, a correlação entre a viscosidade dinâmica e o tempo de uso do lubrificante apontou um coeficiente $R^2 = - 0,83$ para a primeira etapa e $R^2 = - 0,75$ para a segunda etapa dos ensaios, confirmando a tendência de redução da viscosidade dinâmica do óleo ao longo dos ensaios indicada nas Figuras 5.27 e 5.28. Também se confirmou a forte correlação existente entre ambas as viscosidades, cujos coeficientes de correlação para ambas as etapas foram superiores à 0,99.

Para fins de estudos tribológicos, a viscosidade dinâmica merece uma maior atenção, pois ela determina até onde um óleo lubrificante tem condições de atender aos requisitos que dele se esperam. Porém, é comum entre os fabricantes de óleos lubrificantes indicarem um “valor de referência para a viscosidade cinemática” na especificação de seus produtos. No presente estudo, observa-se um valor de referência de 111,9 mm²/s à 40 °C para a viscosidade cinemática [Petrobrás, 2002]. Destaca-se que, em ambas as etapas da pesquisa, este valor foi atingido já durante as primeiras 50 h de uso do lubrificante, embora a análise dimensional dos componentes do motor ao final dos ensaios tenha se mantido dentro das especificações do fabricante.

Além disso, considerando que a variação percentual da viscosidade cinemática de um óleo lubrificante não deve exceder 25% [Snook, 1968], observa-se que também este limite foi atingido já durante as primeiras 50 h de uso do lubrificante, conforme apresentado nas Tabelas 5.1a e 5.1b.

Tabela 5.1a – Variação da viscosidade cinemática do óleo em função do tempo de uso durante a primeira etapa das pesquisas

Intervalo de tempo de uso do óleo	0h-50h	0h-100h	0h – 150h	0h-190h	0h-280h
% variação viscosidade cinemática	48%	52%	56%	70%	72%

Tabela 5.1b – Variação da viscosidade cinemática do óleo em função do tempo de uso durante a segunda etapa das pesquisas

Intervalo de tempo de uso do óleo	0h-50h	0h-100h	0h-150h	0h – 200h	0h-250h
% variação viscosidade cinemática	63%	73%	73%	75%	76%

A incerteza de medição referente aos ensaios para determinação das viscosidades cinemática e dinâmica é apresentada nas Tabelas 7.8a, 7.8b, 7.9a e 7.9b, no Capítulo 7.

Referente à determinação do ponto de fulgor do óleo lubrificante, os resultados obtidos, apresentados na Tabela 5.2, mostraram uma pequena redução no seu valor durante as duas etapas dos ensaios. Este resultado, associado ao abaixamento da viscosidade do lubrificante, constitui-se num método indireto que indica a contaminação do lubrificante por combustível, concordando com os resultados obtidos por Snook, 1968. Além disso, esta afirmação pode ser confirmada ao se avaliar os resultados obtidos na espectroscopia realizada no óleo lubrificante. Destaca-se que os valores obtidos para o ponto de fulgor foram lidos em um termômetro analógico acoplado ao equipamento e a incerteza de medição envolvida é apresentada no Capítulo 7, na Tabela 7.10.

Tabela 5.2 – Variação do ponto de fulgor do óleo lubrificante durante os ensaios

	Óleo lubrificante novo	Após primeira etapa	Após segunda etapa
Ponto de Fulgor (°C)	206	201	203

Os resultados obtidos durante a avaliação por espectroscopia no infravermelho mostraram que as regiões do espectro do lubrificante alteradas após os ensaios foram as mesmas para ambas as etapas. Assim, as Figuras 5.29, 5.30, 5.31 e 5.32 mostram, respectivamente, o espectro do óleo lubrificante no início da primeira etapa, ao final da primeira etapa, no início da segunda etapa e ao final da segunda etapa dos ensaios. No APÊNDICE F são apresentadas as variações do espectro do lubrificante a cada intervalo de amostragem para cada uma das etapas dos ensaios.

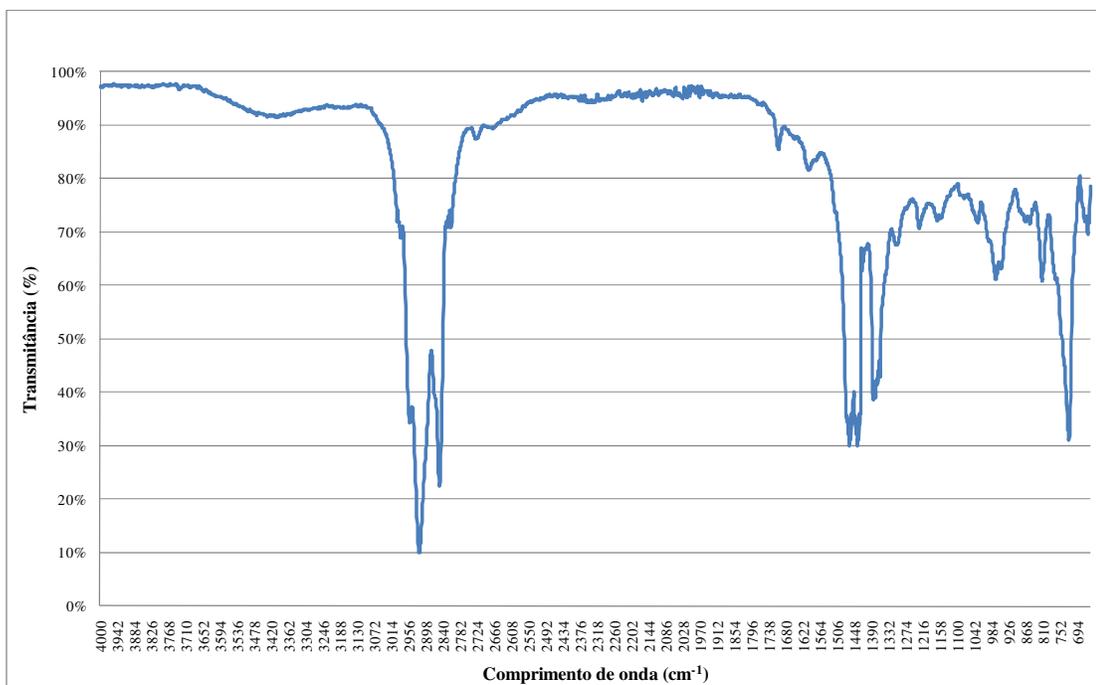


Figura 5.29 – Espectro do óleo lubrificante no início da primeira etapa das pesquisas

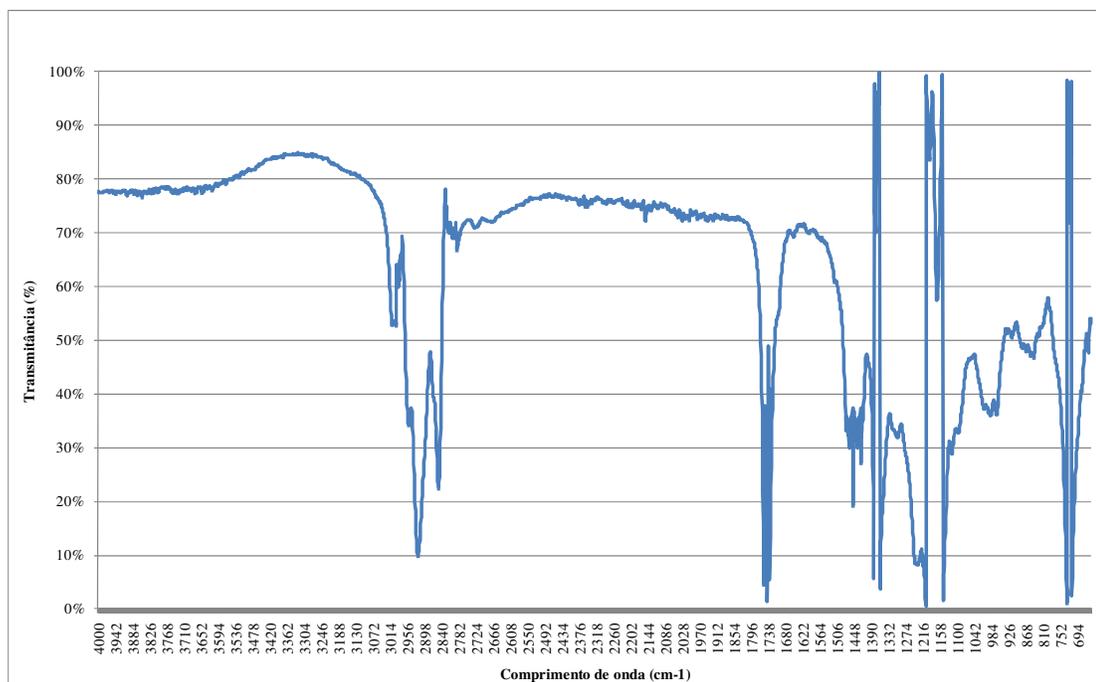


Figura 5.30 – Espectro do óleo lubrificante ao final da primeira etapa das pesquisas

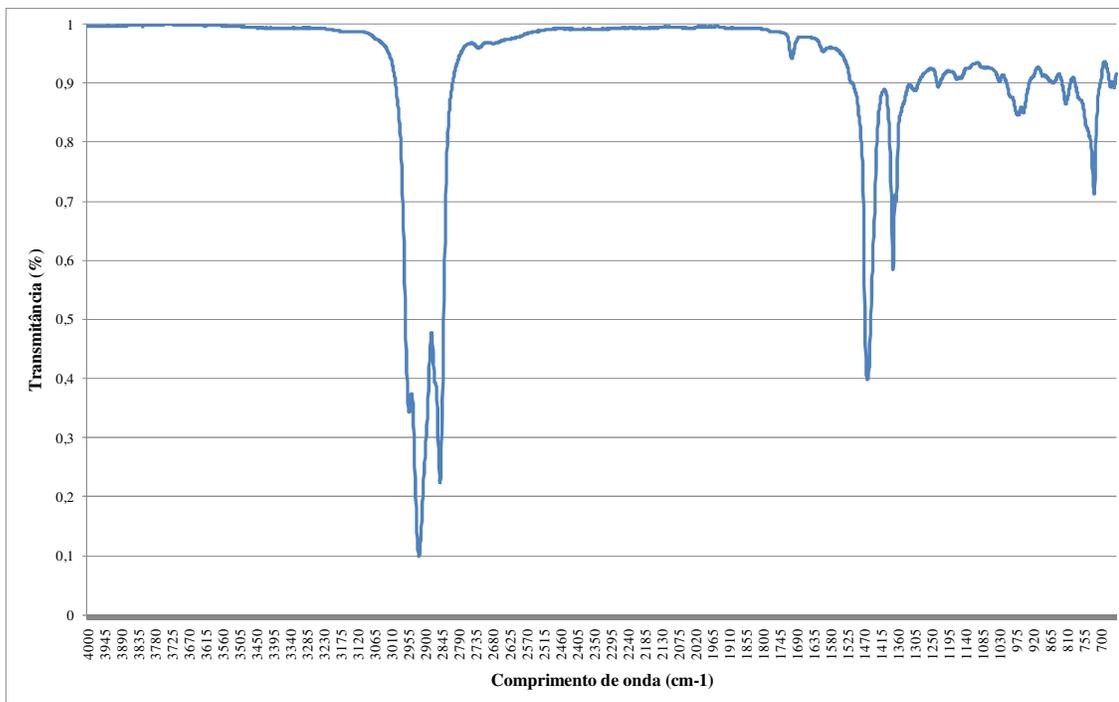


Figura 5.31 – Espectro do óleo lubrificante no início da segunda etapa dos ensaios

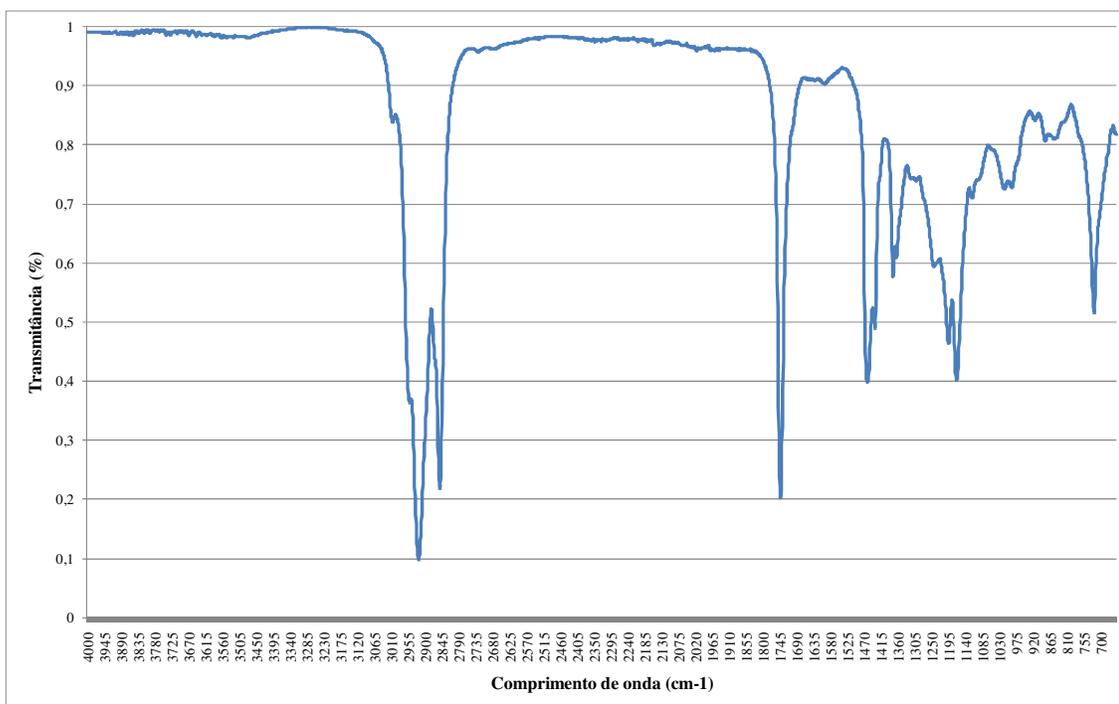


Figura 5.32 – Espectro do óleo lubrificante ao final da segunda etapa dos ensaios

A presença de picos na região compreendida entre 800 e 1000 cm^{-1} é relativa a grupos funcionais C – C, podendo sofrer sobreposição de grupos O – H na região de 950 cm^{-1} , os quais, por sua vez, são características de ácidos carboxílicos [Diehl et al, 1995]. Além disso, a deformação assimétrica das ligações C – H de grupos CH_2 , característica do envelhecimento do óleo lubrificante, também causa sobreposição entre 650 e 900 cm^{-1} [Soares et al, 2006]. Neste contexto, as variações neste intervalo do espectro sugerem o aumento da acidez do lubrificante pela presença dos radicais O – H (ácidos carboxílicos) e também o seu envelhecimento pelo uso.

Destaca-se a região compreendida entre 1650 e 1750 cm^{-1} , onde se observa um pico característico de carbonila (C = O), que neste trabalho indica presença de biodiesel no lubrificante. Todavia, este resultado também pode ter sido influenciado pela formação de aldeídos ou ácidos carboxílicos (cuja banda da carbonila também está entre 1500 à 1900 cm^{-1}) gerados como produtos de oxidação, concordando com os resultados obtidos por Azevedo et al, 2006.

Na região de 2800 à 3000 cm^{-1} observam-se alterações presentes no óleo novo e também ao final dos ensaios. Estas alterações indicam a deformação axial de C – H de grupos funcionais CH_2 e CH_3 de alcanos, provocada pela formação de novos compostos ou volatilização de compostos de baixo peso molecular, que alteram a posição dos carbonos na cadeia. Este fato indica o envelhecimento do óleo lubrificante, concordando com os resultados de Lima, 2009. Destaca-se ainda que este resultado sofre a sobreposição da região compreendida entre 2700 e 3650 cm^{-1} , característicos de radicais O – H, que também podem estar relacionados com a presença de ácidos carboxílicos no óleo lubrificante.

5.4.3 Análise da contaminação do óleo lubrificante por metais

Conforme era esperado, o óleo lubrificante apresentou variação na concentração de metais ao término de ambas as etapas dos ensaios. A análise por ICP – OES mostrou a presença dos seguintes elementos: Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb e Zn, cujas concentrações e incertezas de medição constam no Capítulo 7, nas Tabelas 7.11a, 7.11b, 7.12a e 7.12b. Foi verificada uma correlação positiva entre o tempo de uso do lubrificante no motor e a sua contaminação por Al, Cr, Cu, Fe, Mn e Pb, tanto na primeira quanto na segunda etapa das pesquisas. Em contrapartida, Mg e Zn apresentaram redução nas suas concentrações ao longo dos ensaios. Desta forma, a seguir é apresentada a evolução da concentração (φ) de cada um

dos elementos encontrados ao longo do tempo de uso do lubrificante no motor para as duas etapas dos ensaios.

De acordo com as figuras 5.33a e 5.33b, referentes à presença de alumínio do lubrificante na primeira e na segunda etapa dos ensaios, respectivamente, observa-se um comportamento análogo em ambas as situações, caracterizada por uma tendência de aumento da concentração de Al no lubrificante ao longo do tempo. Salienta-se o fato de que a maior quantidade de alumínio presente nos diversos sistemas tribológicos do motor encontra-se no êmbolo e nos mancais, sendo estes, então, a provável fonte do Al encontrado no lubrificante, diante dos sinais de desgaste evidenciados. Cabe destacar ainda o fato de que, nas primeiras 50 h da segunda etapa, há uma “tendência de redução” da concentração de Al no lubrificante. Todavia, uma análise mais apurada mostra que tal tendência é devida apenas à curva usada para representar a variação deste metal no lubrificante ao longo do tempo, pois os valores obtidos para 0 h e 50 h apresentam-se dentro dos limites de erro de cada medição. Tais resultados concordam com aqueles obtidos por Silva, 2006.

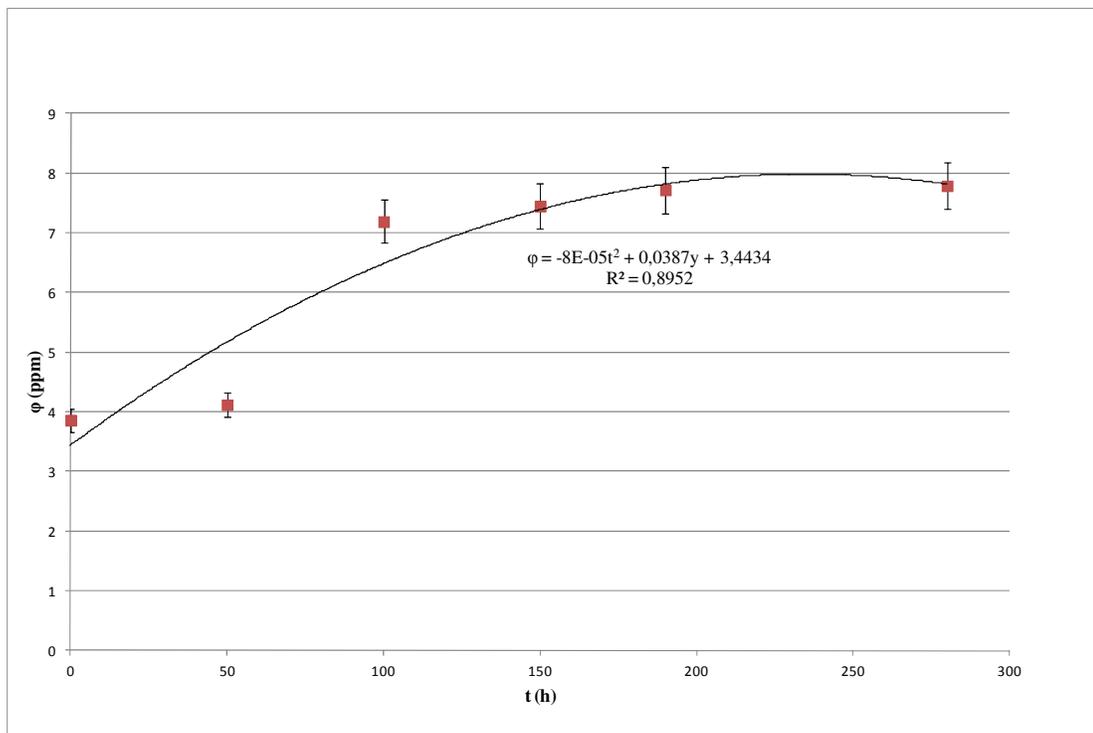


Figura 5.33a – Variação da concentração de alumínio no óleo lubrificante durante a primeira etapa dos ensaios

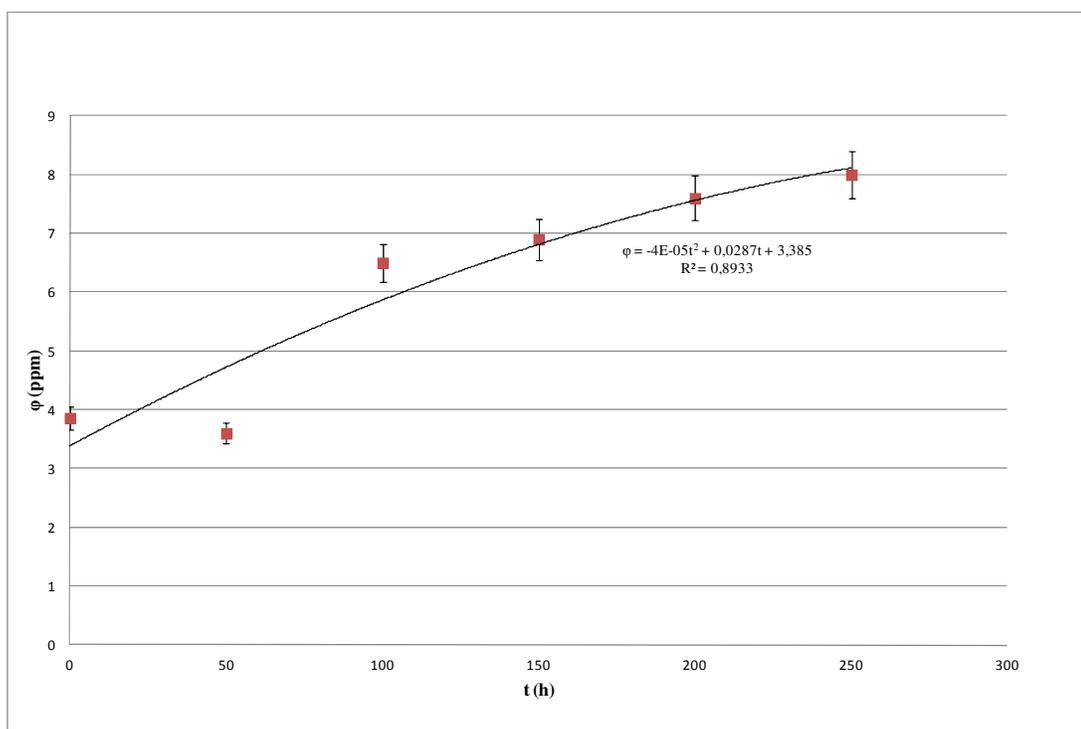


Figura 5.33b – Variação da concentração de alumínio no óleo lubrificante durante a segunda etapa dos ensaios

Referente ao aumento na concentração de cromo ao longo dos ensaios, Sychra et al, 1981, e King et al, 1984, afirmam que tal fato indica sinais de desgaste em rolamentos, êmbolo, anéis de compressão e válvulas do motor. Observa-se que o cromo apresentou uma alteração brusca na sua variação entre 100 e 150 h de uso durante a segunda etapa dos ensaios (Figuras 5.34a e 5.34b). Tal fato está associado ao evento ocorrido em 140 h de uso do motor durante a segunda etapa dos ensaios, indicando que a obstrução verificada naquela oportunidade acarretou em maior concentração de cromo no lubrificante. Somando-se à isto o fato de que a concentração de Cr no lubrificante ao final da segunda etapa dos ensaios foi muito superior à encontrada ao término da primeira etapa, e considerando-se que a inspeção visual não identificou sinais de desgaste nos rolamentos e válvulas do motor pode-se inferir que:

- o Cr presente no lubrificante é, provavelmente, oriundo da superfície dos anéis de compressão, que são os elementos submetidos às condições mais severas, em termos de desgaste do motor;

- o evento ocorrido à 140 h de ensaios, durante a segunda etapa, influenciou neste resultado, embora a folga entre pontas de anéis estivesse dentro dos limites estabelecidos pelo fabricante e a análise visual tenha apontado para um desgaste por abrasão semelhante ao encontrado na primeira etapa dos ensaios.

- o desgaste da superfície dos anéis é influenciado pelo tempo de uso do lubrificante e pela sua viscosidade.

- o fato de não ter sido identificada a presença de cromo no lubrificante até 50 h de uso do motor na segunda etapa dos ensaios indica que, até este momento, a concentração de Cr no lubrificante ficou abaixo do limite de resolução do equipamento usado para o monitoramento desta variável.

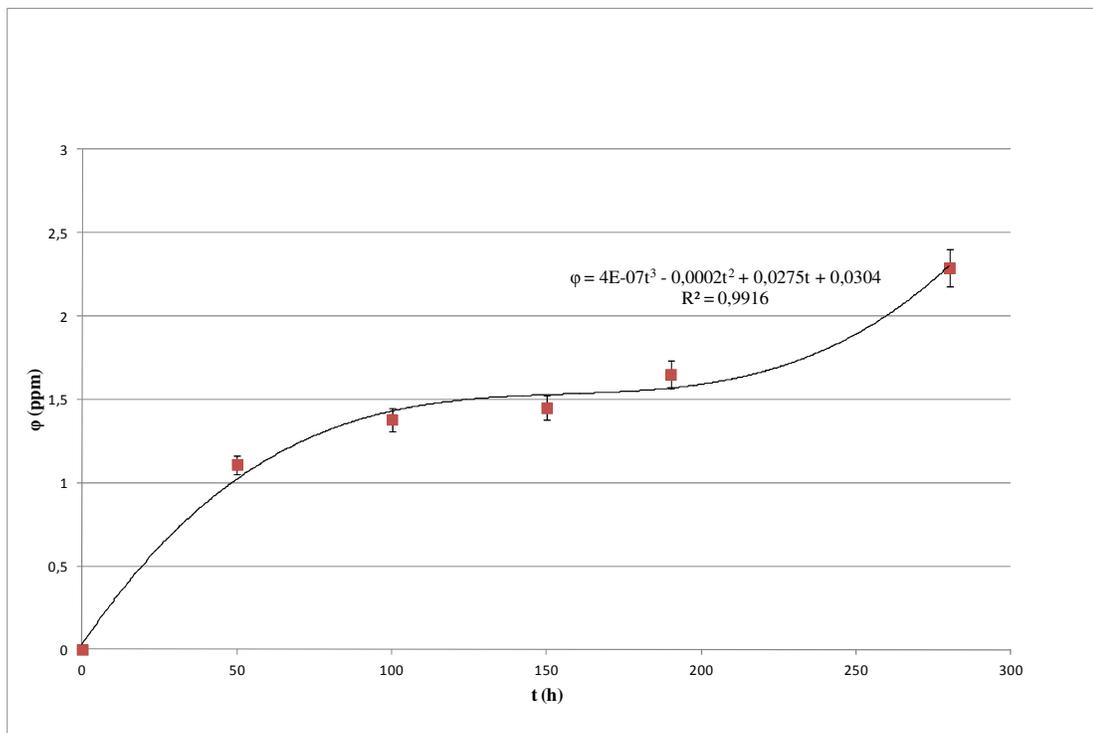


Figura 5.34a – Variação da concentração de cromo no óleo lubrificante durante a primeira etapa dos ensaios

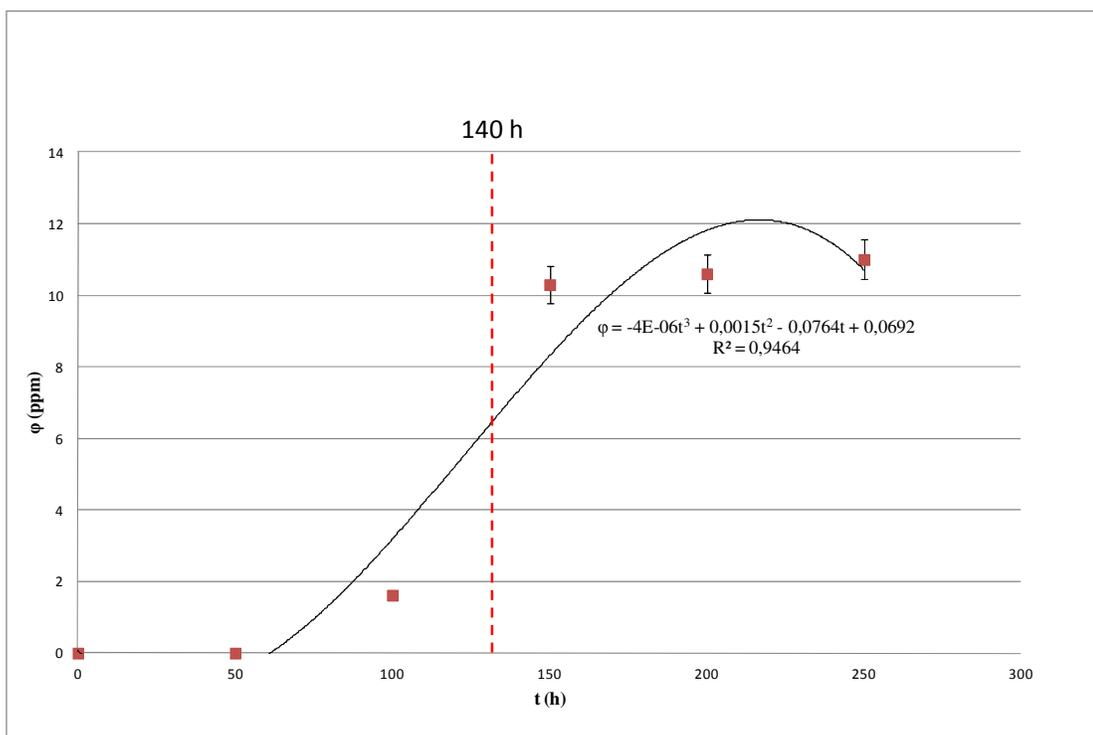


Figura 5.34b – Variação da concentração de cromo no óleo lubrificante durante a segunda etapa dos ensaios

O aumento na concentração de cobre observado ao longo dos ensaios (Figuras 5.35a e 5.35b) se deve, basicamente, ao desgaste dos mancais da árvore de manivelas, embora o desgaste de outros mancais, como o do pino da biela, também possa ter colaborado para este aumento. Novamente, destaca-se o fato ocorrido à 140 h de funcionamento do motor durante a segunda etapa dos ensaios, que apresenta relação com o aumento abrupto da concentração de cobre no lubrificante a partir deste momento. Esta afirmação é corroborada pela maior concentração de cobre presente no lubrificante ao final da segunda etapa quando comparada com a primeira.

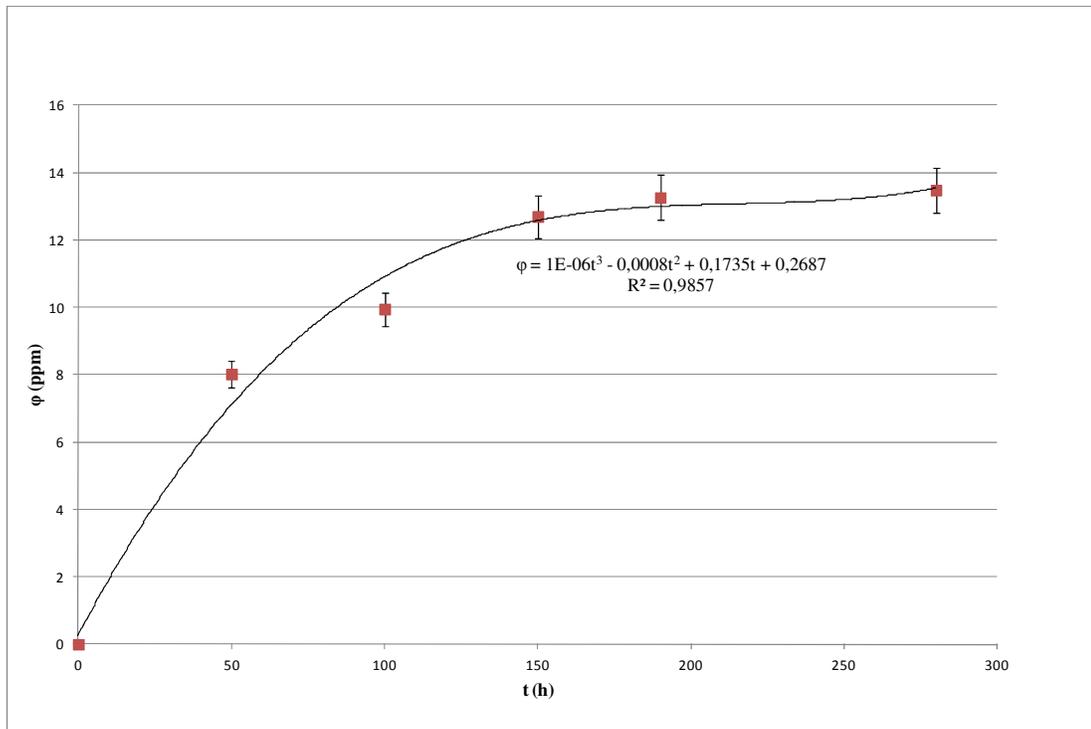


Figura 5.35a – Variação da concentração de cobre no óleo lubrificante durante a primeira etapa dos ensaios

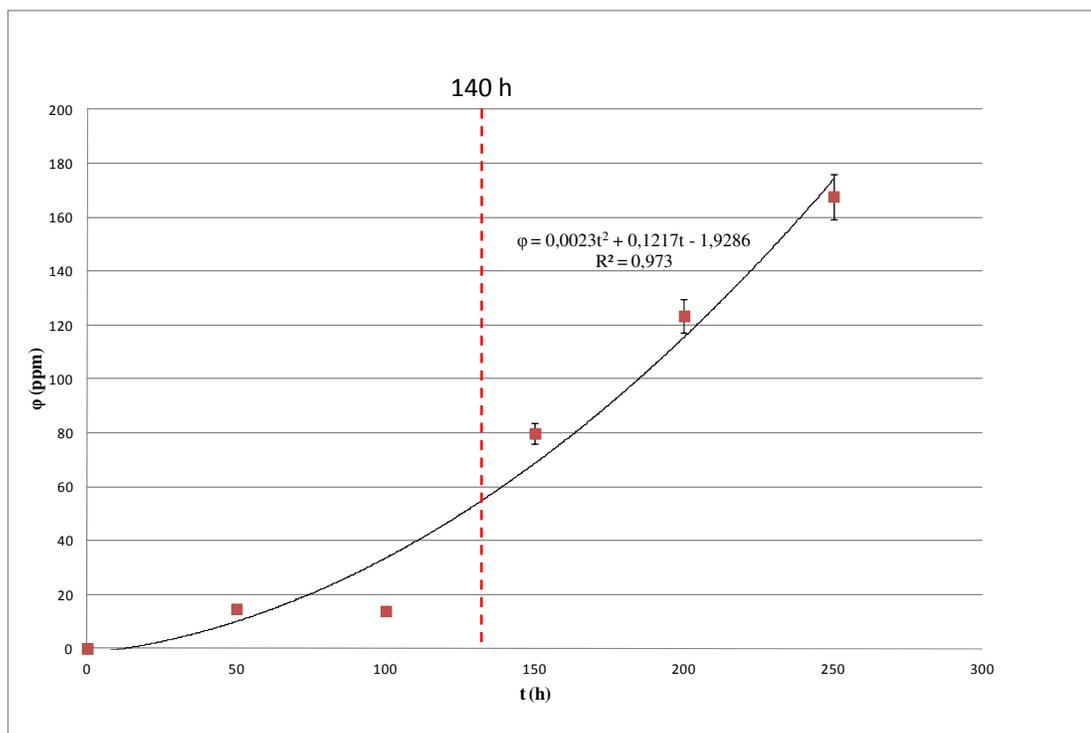


Figura 5.35b – Variação da concentração de cobre no óleo lubrificante durante a segunda etapa dos ensaios

Com relação à concentração de ferro no lubrificante, este é o metal presente em maior quantidade em todos os sistemas tribológicos existentes no motor, de forma que o seu desgaste ao longo do tempo indica desgaste em várias partes do mesmo, concordando com os resultados obtidos por Sychra, 1981. Observa-se nas Figuras 5.36a e 5.36b que, embora exista uma correlação positiva entre a concentração de ferro no lubrificante e o tempo de funcionamento do motor nas duas etapas da pesquisa, os valores de concentração identificados durante a segunda etapa a partir de 150 h encontram-se muito acima daqueles observados no mesmo intervalo de tempo para a primeira etapa. Este fato remete à um maior desgaste da superfície da camisa durante a segunda etapa dos ensaios (concentração de Fe no lubrificante ao final de segunda etapa foi muito superior à concentração obtida ao término da primeira), o que pode ser atribuído ao problema de lubrificação identificado no motor com 140 h de ensaios, concordando com os resultados obtidos para a contaminação do lubrificante por cromo e por cobre.

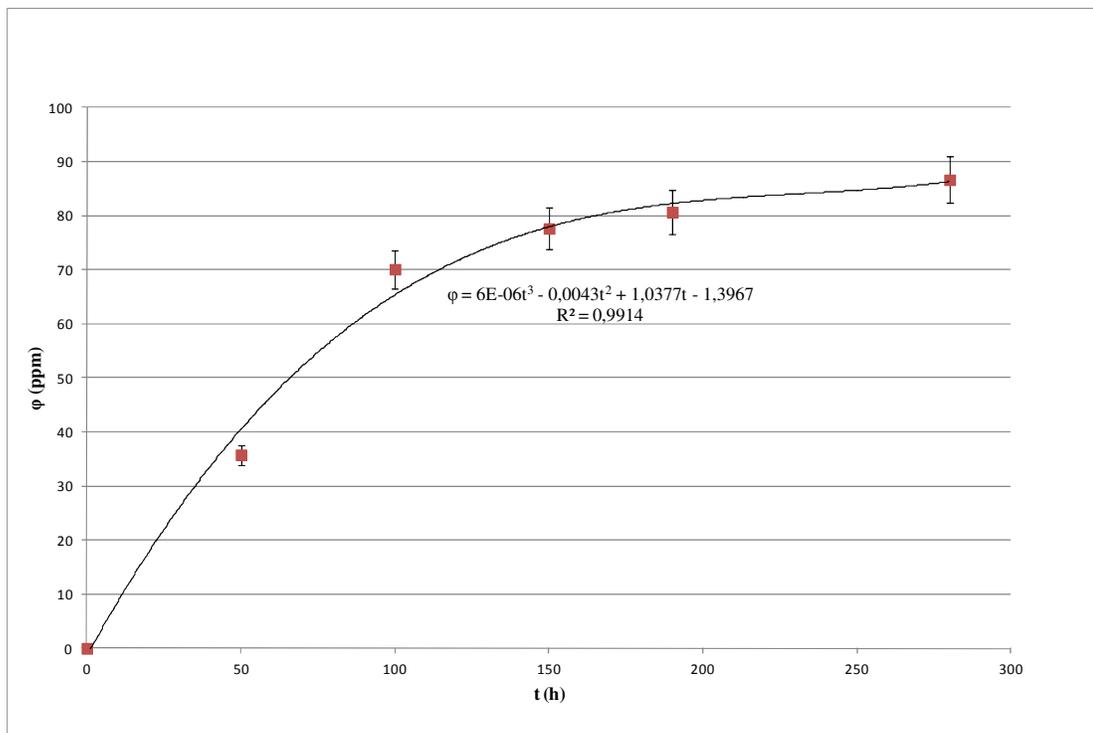


Figura 5.36a – Variação da concentração de ferro no óleo lubrificante durante a primeira etapa dos ensaios

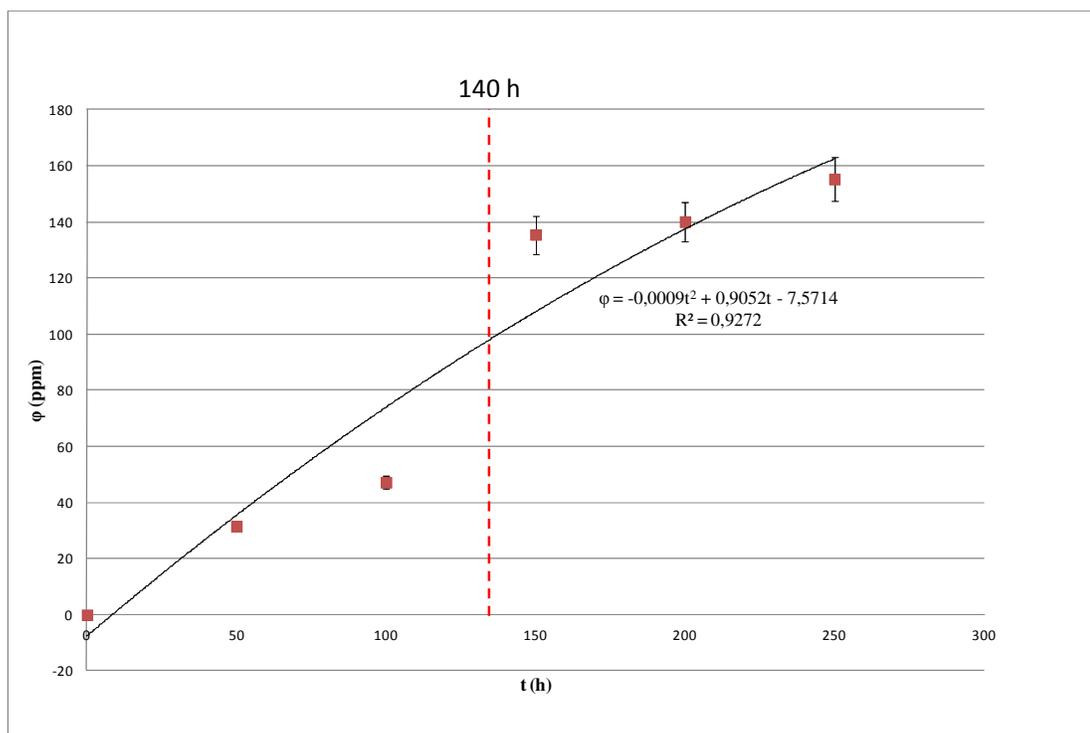


Figura 5.36b – Variação da concentração de ferro no óleo lubrificante durante a segunda etapa dos ensaios

Os ensaios durante a aplicação experimental da metodologia proposta mostraram também que a concentração de magnésio e zinco no lubrificante apresentam uma correlação negativa com o tempo de uso do óleo, com R^2 superior à 90%, tanto para a primeira quanto para a segunda etapa dos ensaios (Figuras 5.37a, 5.37b, 5.38a e 5.38b). Isto pode ser justificado porque o óleo lubrificante novo apresenta altos teores destes elementos na sua composição, com a função de aditivos. Durante o seu uso, estes elementos podem combinar-se com outros das superfícies metálicas do motor [Besergil et al, 2008 e Silva, 2006], oriundos do fenômeno de *blow-by* ou vazamento dos produtos de combustão (CO_2 , NO_x , água, componentes ácidos e resíduos de hidrocarbonetos) através dos anéis de compressão, que contaminam o óleo do cárter e causam outros efeitos adversos [Caines e Haycock, 1996]. Por exemplo, o magnésio pode se combinar com oxigênio a altas temperaturas na região da câmara de combustão formando o óxido de magnésio, ou ainda, se combinar com as paredes da camisa, formando compostos de Fe – Si – Mg. Já o zinco, pela sua característica de material de sacrifício em situações de corrosão [Callister, 1991], pode ter se combinado com o oxigênio do ar atmosférico a altas temperaturas para formar óxido de zinco nas superfícies da camisa ou anéis, formando assim uma capa superficial de óxido ou carbonato básico que isola o metal e o protege da corrosão.

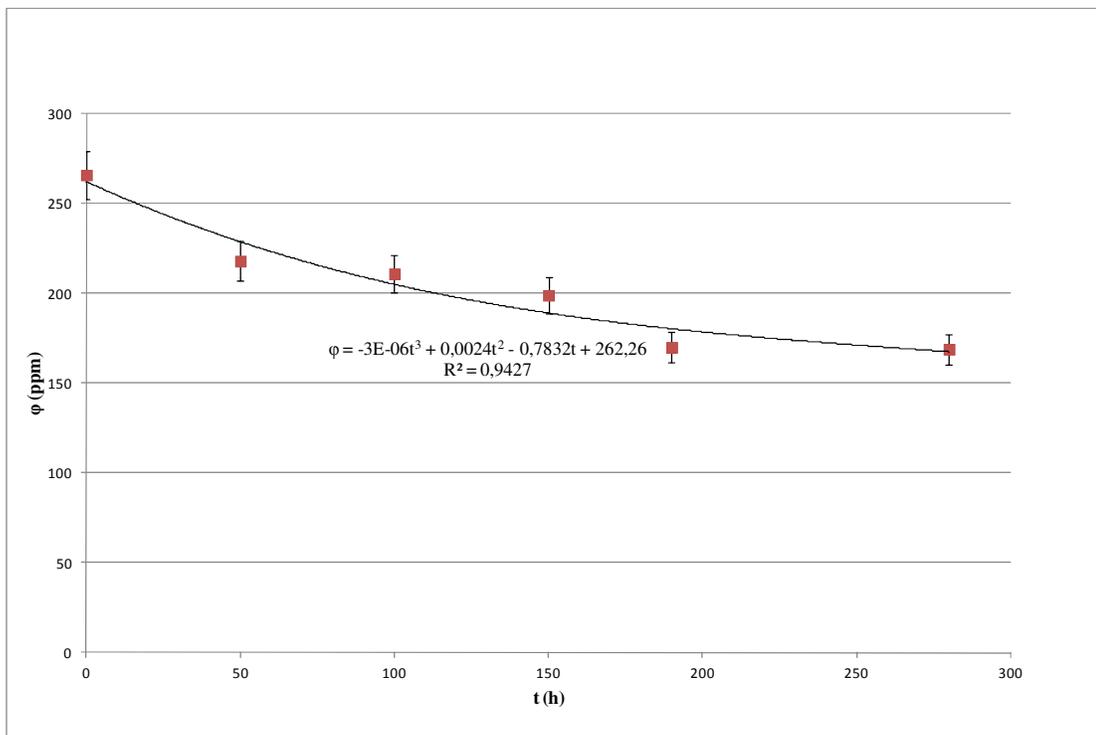


Figura 5.37a – Variação da concentração de magnésio no óleo lubrificante durante a primeira etapa dos ensaios

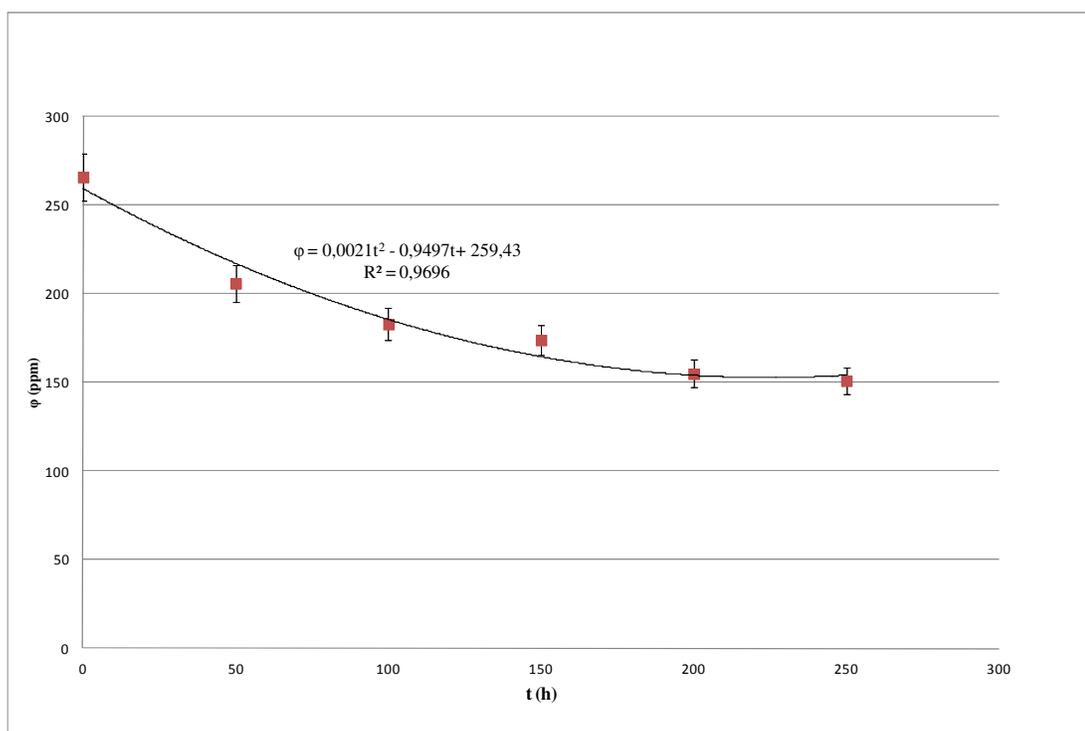


Figura 5.37b – Variação da concentração de magnésio no óleo lubrificante durante a segunda etapa dos ensaios

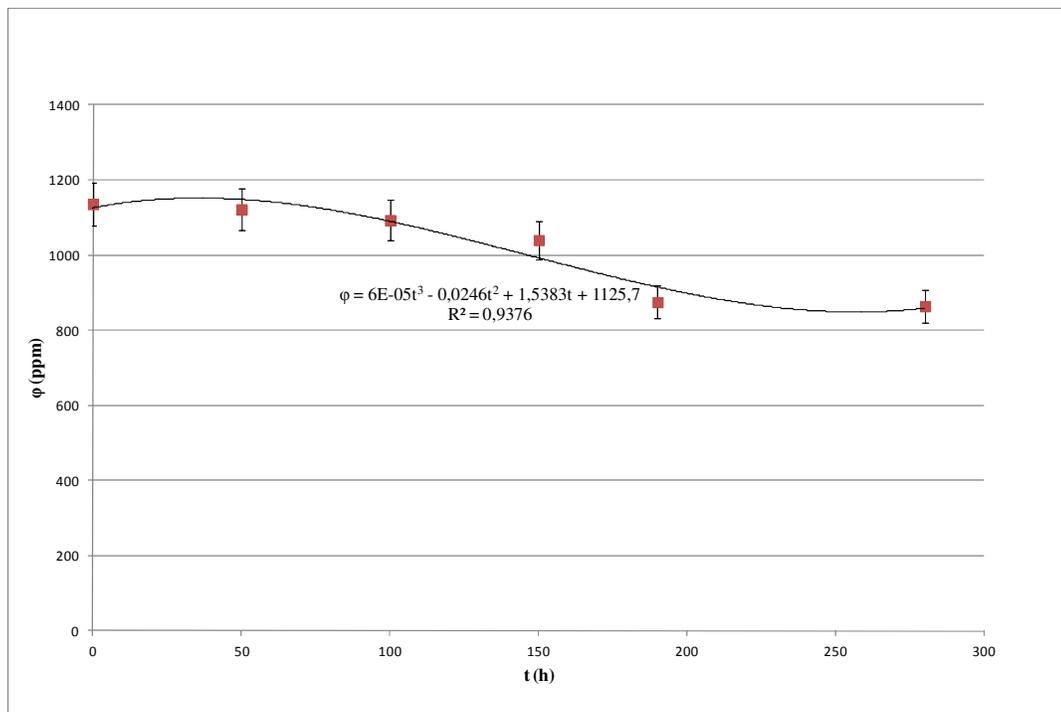


Figura 5.38a – Variação da concentração de zinco no óleo lubrificante durante a primeira etapa dos ensaios

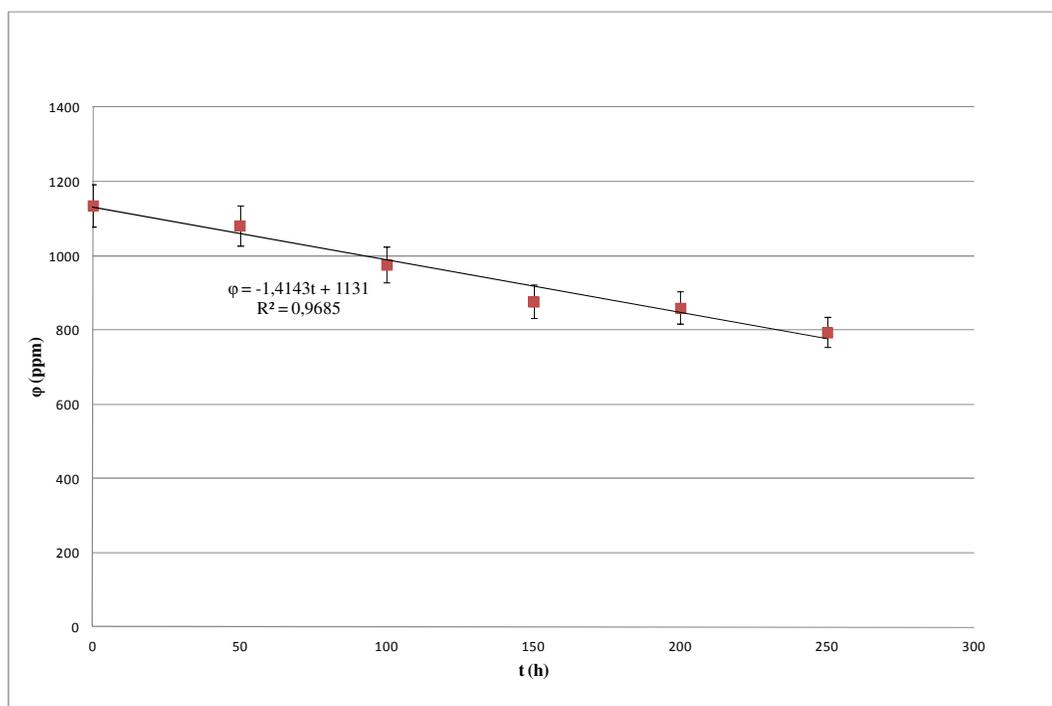


Figura 5.38b – Variação da concentração de zinco no óleo lubrificante durante a segunda etapa dos ensaios

Em termos da presença de manganês no lubrificante, sabe-se que este elemento normalmente encontra-se presente como elemento de liga na grande maioria dos aços. No motor em estudo, encontra-se não apenas na camisa e anéis, mas também no próprio êmbolo do motor, fabricado em liga de alumínio e manganês, conforme informações do fabricante. Observa-se que, em ambas as etapas da pesquisa, a concentração deste metal no lubrificante apresentou a mesma tendência de crescimento (Figuras 5.39a e 5.39b), indicando também um desgaste crescente na camisa, anéis e êmbolo do motor. Embora as concentrações finais de Mn em ambas as etapas tenham sido semelhantes, as Figuras 5.39a e 5.39b mostram que, na segunda etapa, no intervalo de tempo entre 100 e 150 h, houve uma variação mais acentuada na concentração de Mn no lubrificante, confirmando que o evento ocorrido à 140 h de ensaio na segunda etapa influenciou nas condições de lubrificação da camisa, anéis e êmbolo.

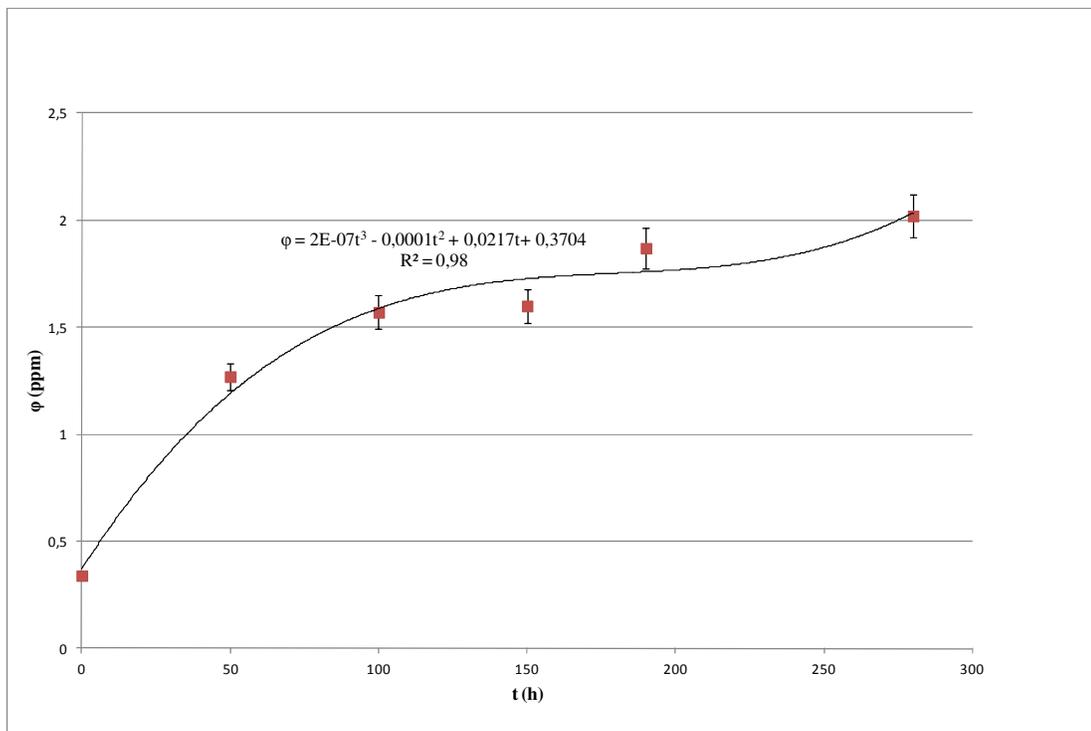


Figura 5.39a – Variação da concentração de manganês no óleo lubrificante durante a primeira etapa dos ensaios

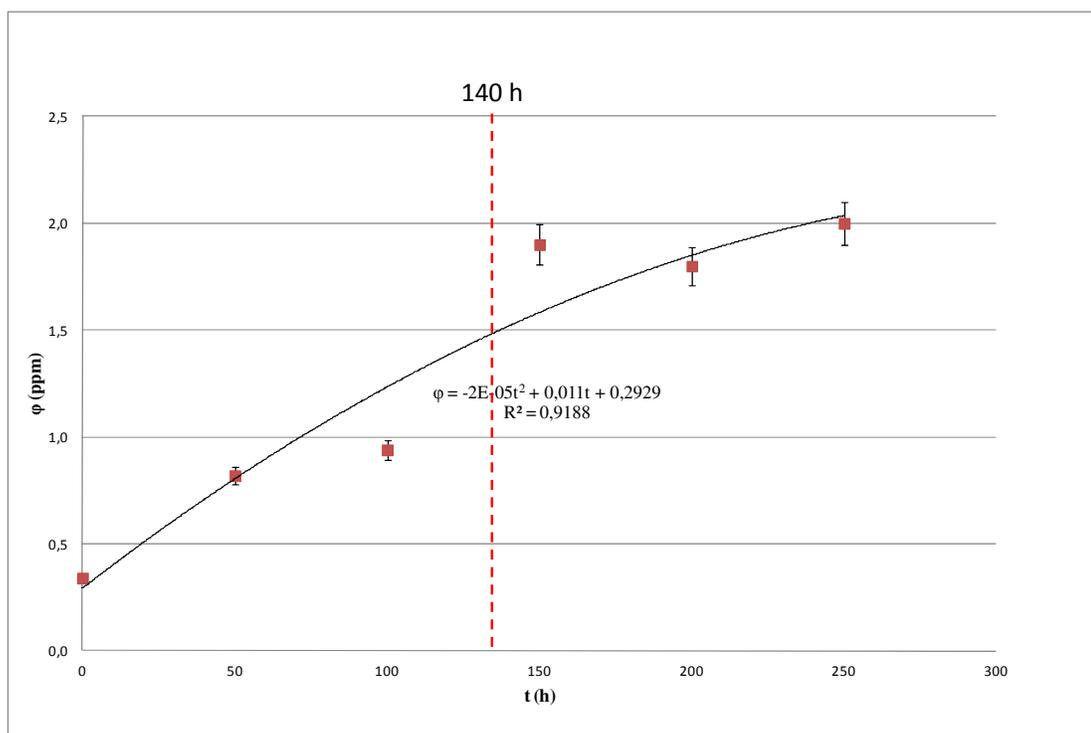


Figura 5.39b – Variação da concentração de manganês no óleo lubrificante durante a segunda etapa dos ensaios

Finalmente, o chumbo é um material macio encontrado em pequenas quantidades na camisa do cilindro ou no êmbolo, podendo se fazer presente em maiores concentrações nos mancais [Zieba – Palus, 2000, apud Silveira et al, 2006]. Observa-se um aumento da sua concentração no lubrificante ao longo de ambas as etapas dos ensaios (Figuras 5.40a e 5.40b), fruto da degradação da camada hidrodinâmica do óleo lubrificante ao longo do uso do motor, possivelmente, na camisa do cilindro, nos mancais e no êmbolo do motor, concordando com Besergil et al, 2008.

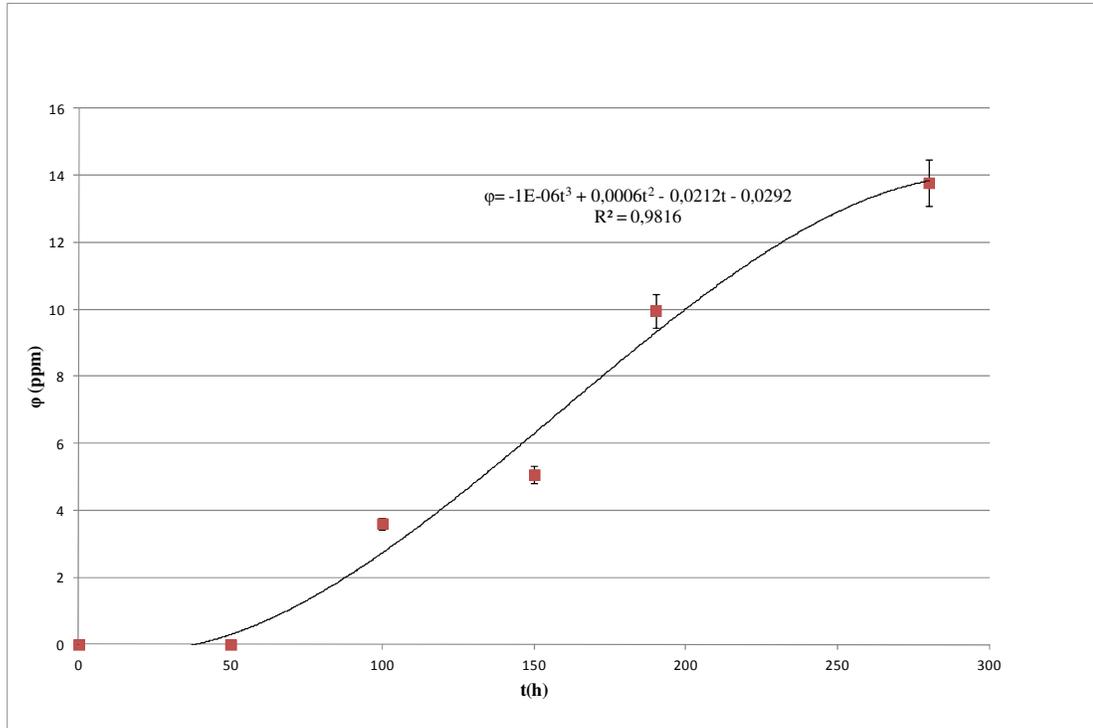


Figura 5.40a – Variação da concentração de chumbo no óleo lubrificante durante a primeira etapa dos ensaios

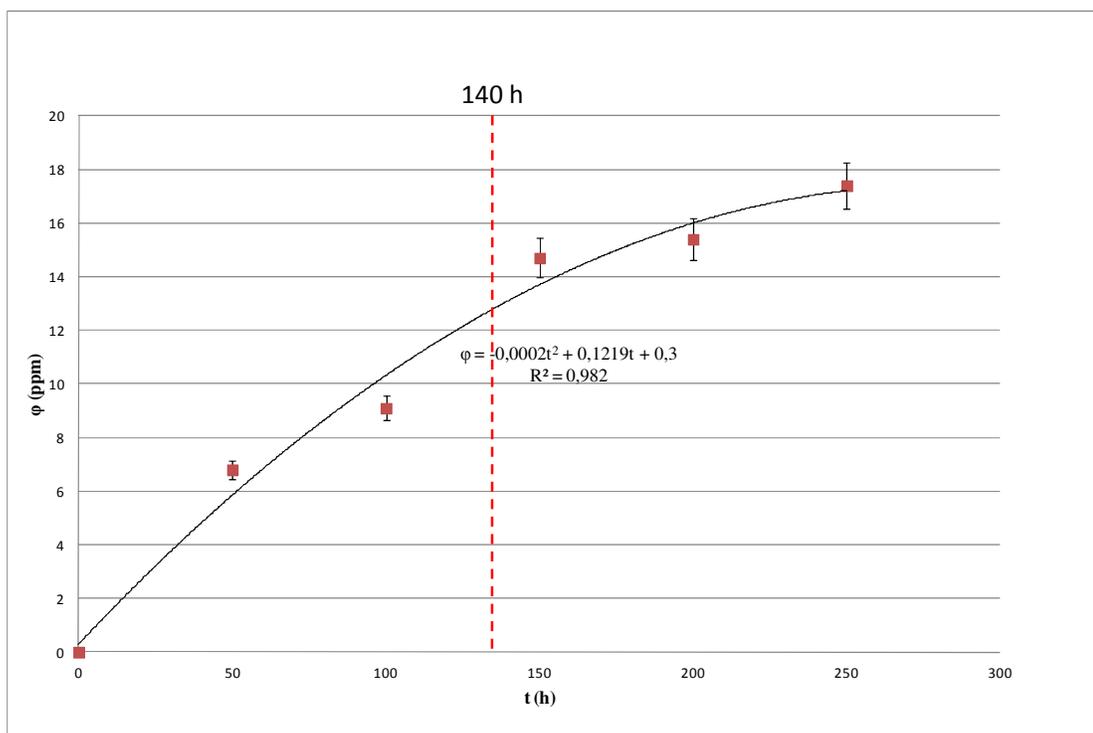


Figura 5.40b – Variação da concentração de chumbo no óleo lubrificante durante a segunda etapa dos ensaios

Desta forma, no Capítulo 6 é feita a discussão a partir dos resultados obtidos em termos de caracterização do combustível, desgaste dos componentes internos do motor e contaminação do óleo lubrificante, enquanto que no APÊNDICE G são apresentadas as Matrizes de Correlação de Pearson para a viscosidade cinemática, índice de acidez e concentração de metais no lubrificante durante as duas etapas da pesquisa. Salienta-se que não foi considerada a massa específica para elaboração destas matrizes em função da sua pequena variação ao longo dos ensaios. Analogamente, também não foi considerada a viscosidade dinâmica na elaboração destas matrizes pela sua alta correlação com a viscosidade cinemática, de maneira que as conclusões estabelecidas para a uma viscosidade podem ser estendidas à outra.

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

O presente capítulo busca apresentar uma discussão dos resultados obtidos, estabelecendo relações quanto ao combustível utilizado, condições de desgaste e contaminação do motor e grau de degradação e contaminação do óleo lubrificante.

6.1 Combustível utilizado

Quanto ao combustível utilizado, ficou caracterizado que a concentração de 1000 ppm de BHA tem maior ação contra a formação de peróxidos em relação às demais concentrações avaliadas, mostrando assim seu caráter anti-oxidante.

Foi possível confirmar o caráter anti-oxidante do BHA ao se comparar o aumento da estabilidade à oxidação do combustível utilizado nos ensaios a campo com os resultados obtidos em laboratório, oriundos de referências na literatura. Este aumento confirma o fato de que o BHA atua adequadamente como agente anti-oxidante para o biodiesel, não apenas em ensaios laboratoriais sob condições controladas, mas também para condições reais de utilização. Destaca-se ainda que, em futuros trabalhos, seria interessante aumentar a concentração de BHA utilizada no combustível visando atender aos limites estabelecidos pela RANP 07/08 para biodiesel comercial.

Além disso, as caracterizações do combustível utilizados na primeira e na segunda etapa mostraram, além da estabilidade à oxidação, outros parâmetros fora dos limites estabelecidos pela RANP 07/08. Sabe-se que existem alternativas para adequação do combustível às especificações da ANP, como o uso de catalisadores alternativos que possibilitem aperfeiçoar os processos industriais de alcoólise de triacilgliceróis [Macedo et al, 2006, apud Suarez et al, 2009], ou ainda, o uso de adsorventes. Porém, há de se considerar, neste caso, o custo envolvido nestes processos uma vez que o biodiesel produzido nesta usina e utilizado nesta pesquisa não tem por objetivo a sua comercialização, mas sim o auto-consumo, visando atender uma demanda local do interior do RS. Destaca-se ainda que, segundo a ANP, 2008, e Suarez et al, 2009, o uso de OGR para produção de biodiesel, é algo extremamente desejável a fim de tornar o processo menos oneroso, mas torna-se muito difícil através rota alcalina tradicional em função da dificuldade em se obter um biodiesel em conformidade com a norma. Considere-se ainda o fato de que existem outras usinas de produção de biodiesel como esta já atendendo outras cooperativas agrícolas da região de

Santa Cruz do Sul desde 2008, abastecendo grande número de tratores e moto-geradores, reforçando a necessidade de uma avaliação das conseqüências do biodiesel produzido nestas condições sobre os tais equipamentos.

Referente ao teor elevado de água no combustível, estudos realizados por Fox et al., 1990, mostram que isto pode comprometer o efeito lubrificante do biodiesel, acelerando o desgaste em partes onde a lubrificação é feita exclusivamente pelo combustível, como os componentes do sistema de injeção. Além disso, verifica-se que quanto maior é o tempo de armazenagem do biodiesel, mais suscetível ele se torna à degradação pela água [Fox et al., 1990 e Bormio, 1995]. Desta forma, a presença de água no combustível utilizado nas pesquisas interferiu negativamente na formação do filme lubrificante formado pelo biodiesel sobre a superfície do êmbolo da bomba de combustível, o que culminou nas marcas de desgaste evidenciadas neste componente e apresentadas no Capítulo 5, nas Figuras 5.11a e 5.11b. Além disso, este elevado teor de água também pode ter favorecido a ocorrência dos pontos de corrosão evidenciados nas superfícies metálicas do sistema de filtragem do combustível (suporte do elemento filtrante e copo do filtro de combustível).

Da mesma forma, os resultados obtidos para o teor de éster e de glicerina total em ambas as caracterizações realizadas estão relacionados, respectivamente, com a eficiência de conversão e a purificação do biodiesel durante o processo produtivo. Tais parâmetros, especialmente a glicerina total, podem afetar o sistema de injeção de combustível, promovendo a formação de borras ou entupimento dos filtros. Neste trabalho, porém, os filtros encontravam-se em boas condições ao final dos ensaios, restringindo a influência da glicerina total presente no biodiesel à formação de borras verificada no êmbolo da bomba de combustível.

6.2 Desgaste e contaminação do motor

Com relação à camisa do cilindro, verificou-se que a rugosidade mais elevada, observada na região do PMS, não estava relacionada ao seu brunimento, mas sim às marcas de abrasão (riscos) observadas nesta região. Tais marcas foram geradas por abrasão de partículas duras oriundas do próprio desgaste interno do motor ou geradas na câmara de combustão. Em função das altas acelerações presentes no momento da inversão de movimento do êmbolo, estas partículas romperam o filme lubrificante, ocasionando a geração de sulcos na superfície da camisa, os quais resultaram em maiores valores de rugosidade naquela região. Tal fato pode estar relacionado com a maior concentração de ferro no óleo lubrificante ao

final da segunda etapa das pesquisas. Assim, em linhas gerais, estes resultados concordam com os obtidos por Gross, 1980, e Skeenath e Venkatesh, 1973.

No que se refere ao desgaste dos mancais, as marcas encontradas na forma de riscos são características de desgaste por abrasão, enquanto que os pontos escuros indicam um desgaste por adesão. Isto pode ser justificado pela possibilidade de rompimento do filme lubrificante em determinadas regiões do mancal em função do tempo de uso do óleo (180% maior que o recomendado pelo fabricante na primeira etapa e 150% maior na segunda). Este rompimento teria então promovido o contato pontual entre as superfícies, ocasionando a adesão entre os materiais em certas regiões do mancal que, por sua vez, correspondem às crateras pequenas e rasas evidenciadas como os pontos escuros na superfície dos mancais.

Com relação aos anéis de compressão, as marcas de desgaste identificadas visualmente apontam para um desgaste abrasivo, ocasionado pela quebra do filme lubrificante presente no sistema tribológico anel/camisa. Este desgaste foi provocado, provavelmente, de forma cíclica, uma vez que a avaliação das camisas utilizadas mostrou a presença de sulcos na região do PMS. Sabe-se que a espessura do filme lubrificante é mínima no PMS e no PMI [Jeng, 1992], em função das altas cargas aplicadas durante a inversão do movimento do êmbolo. Desta forma, acredita-se que grande parte das marcas presentes nos anéis foi provocada enquanto o êmbolo atingia estas regiões da camisa, onde as condições tribológicas são mais desfavoráveis.

Quanto ao sistema de injeção, os abaixamentos de pressão de injeção observados estão relacionados com os pequenos sinais de desgaste abrasivo evidenciados no êmbolo da bomba de combustível. Este desgaste, provocado possivelmente, pela presença de água no combustível, afetou negativamente a pressurização do combustível no momento da sua dosagem, promovendo a queda da pressão de injeção verificada no ensaio em bancada com os bicos injetores.

Por fim, referente à contaminação interna do motor, assim como a formação de depósitos ou borras, os resultados mostraram pouca formação destes produtos, o que ocorreu, basicamente, na região do filtro de combustível (no suporte do elemento filtrante e no copo do filtro) e no êmbolo da bomba injetora. Para uma análise mais adequada, tais resultados devem ser correlacionados com os parâmetros físico-químicos do biodiesel utilizado. Por exemplo, a possibilidade de formação de depósitos no interior de um motor abastecido por biodiesel está associada ao teor de glicerina e ao resíduo de carbono do combustível. Conforme já exposto no sub-ítem 6.1, no Capítulo 6, o teor de glicerina apresentou-se levemente superior à especificação nas duas etapas da pesquisa. Além disso, a caracterização do combustível nas

duas etapas mostrou que o resíduo de carbono esteve abaixo do limite estabelecido. Assim, o teor de glicerina presente no combustível, que por sua vez, está associado à purificação do biodiesel durante o processo produtivo, pode ter colaborado para a pequena formação de depósitos observada no êmbolo da bomba de combustível.

Outra correlação possível trata da possibilidade de formação de borras ou sabões no interior de um motor abastecido por biodiesel. Estas formações são influenciadas pelo índice de acidez e pelo teor de água no combustível, que favorece não apenas a ocorrência de corrosão no motor, mas também a proliferação de microorganismos. Desta forma, de acordo com os resultados obtidos na caracterização do biodiesel, pode-se inferir que a causa provável das formações observadas no suporte do elemento filtrante e no copo do filtro de combustível se devem aos elevados teores de água presentes, uma vez que o índice de acidez do biodiesel permaneceu dentro dos limites estabelecidos pela norma pertinente nas duas etapas dos ensaios. Destaca-se ainda que pontos de corrosão verificados nas partes metálicas do motor e nas suas mangueiras são característicos do uso de biodiesel, mesmo que este combustível apresente uma corrosividade ao cobre igual à 1, como o biodiesel que foi usado na realização desta pesquisa.

Outros aspectos que podem ter colaborado para que os resultados em termos de contaminação do motor indicassem pequenas quantidades de formações e depósitos são as condições e o tempo de armazenamento do biodiesel antes dos ensaios, que foi pequeno, não permitindo a formação e proliferação de microorganismos que pudessem gerar borras no interior do motor.

Assim sendo, os resultados de desgaste e contaminação observados nos diversos componentes do motor ao longo das duas etapas dos ensaios concordam com aqueles obtidos pela Catterpillar e pela Volkswagen, apresentados pelo Ministério da Ciência e da Tecnologia, em 2009, assim como também concordam com os trabalhos de outros autores [Zhang et al, 1998, e Peterson et al, 1999].

6.3 Óleo lubrificante utilizado

Para se avaliar os resultados obtidos no óleo lubrificante, é necessário correlacionar diversas informações, como o consumo de óleo durante os ensaios, as variações observadas nos espectros no infravermelho, os resultados obtidos para as variáveis físico-químicas monitoradas e também as concentrações de metais presentes no lubrificante. Assim sendo, inicialmente se faz necessário destacar que o consumo de óleo lubrificante nas duas etapas dos ensaios foi semelhante. Destaca-se que as causas comuns para este consumo são folgas no motor (que implicam em vazamentos), evaporação do óleo pelo contato com as zonas quentes e a queima parcial do óleo na câmara de combustão. Neste contexto, é importante salientar que os ensaios foram realizados em um motor novo, onde as folgas ainda são mais justas, o que poderia gerar temperaturas internas mais elevadas no motor, com conseqüente aumento do consumo de óleo. Porém, verificou-se que, mesmo nestas condições, o consumo de óleo lubrificante foi considerado normal e bastante semelhante nas duas etapas dos ensaios, o que implica no fato de que não houve influência da adição de BHA no combustível sobre o consumo de lubrificante do motor.

Ao comparar-se o resultado deste consumo de óleo com as condições do motor ao final dos ensaios, verificou-se que não houve sinais de vazamentos nas juntas do cabeçote do motor, no filtro de óleo, junta do cárter ou nos seus retentores. Desta forma, é possível inferir que não houve vazamento externo de óleo durante os ensaios. Além disso, o fato de não ter sido observada fumaça escura ou cinza-azulada no escapamento do motor durante a sua operação indica que, se ocorreu queima de óleo na câmara de combustão, isto se deu em pequenas quantidades, não sendo percebida visualmente nos gases de descarga do motor. Assim sendo, pode-se então associar o consumo de óleo verificado nas duas etapas da pesquisa ao desgaste evidenciado nos anéis de compressão e em outras regiões quentes do motor, como nos mancais da árvore de manivelas. Nestas regiões, a camada de óleo lubrificante tem menor espessura e as temperaturas presentes são mais elevadas, o que pode ter provocado a evaporação de certa quantidade de óleo, causando assim a redução do seu volume no cárter. Todavia, esta redução foi considerada normal, dentro dos limites considerados aceitáveis pelo fabricante.

Além disso, é possível relacionar os espectros do óleo usado nas duas etapas da pesquisa com a redução da viscosidade cinemática em função do estado das moléculas das amostras, que foi alterado ao longo do tempo pela ação da temperatura, calor e presença de contaminantes no óleo. Entre estes contaminantes, destaca-se o biodiesel, cuja presença no

lubrificante foi evidenciada pela alteração na banda de 1750 cm^{-1} nas duas etapas dos ensaios. Da mesma forma, os resultados da espectroscopia podem também ser correlacionados com a oxidação e o aumento da acidez do lubrificante ao longo dos ensaios, associando-se o aumento de acidez do óleo com a presença de ácidos carboxílicos (radicais O – H) no espectro e a oxidação com o envelhecimento do lubrificante pelo seu uso (alterações nas bandas compreendidas entre 650 e 1000 cm^{-1}).

Os resultados obtidos em termos de contaminação do lubrificante por metais confirmaram ainda que os componentes do motor mais suscetíveis a desgaste são os anéis de compressão, camisa e mancais da árvore de manivelas, concordando com os resultados observados nas inspeções visuais e nas medições internas destes componentes.

As matrizes de correlação apresentadas no APÊNDICE G indicaram que a viscosidade cinemática tem apresenta uma correlação elevada com a concentração de alumínio no lubrificante, porém inferior à 95%, para ambas as etapas dos ensaios. Isto pode ser justificado pelo fato de que o componente do motor que apresenta maior concentração de alumínio é o êmbolo, que não sofre uma ação tão forte da degradação da camada hidrodinâmica do lubrificante quanto os anéis de compressão, por exemplo. Já o desgaste destes componentes, por sua vez, apresenta uma forte correlação com a viscosidade, evidenciada pelo coeficiente $R^2 = -0,96$ verificado na primeira etapa das pesquisas para a relação “viscosidade cinemática” x “concentração de cromo no lubrificante”, concordando com os sinais de desgaste observados na análise visual dos anéis. Destaca-se, ainda, que durante a segunda etapa, não se verificou um coeficiente R^2 tão elevado para estas duas variáveis em função do evento ocorrido à 140 h de ensaios.

Também é possível observar, a partir dos valores apresentados no APÊNDICE G, a correlação entre a concentração de cobre no lubrificante e a sua viscosidade cinemática ($R^2 = -0,98$ para primeira etapa e $R^2 = -0,57$ para a segunda). O coeficiente R^2 obtido para a primeira etapa indica que a degradação da camada hidrodinâmica do lubrificante afeta o desgaste sobre os mancais da árvore de manivelas, fabricados em liga de cobre, enquanto que o coeficiente R^2 da segunda etapa é resultante do evento ocorrido à 140 h de ensaios, concordando com os resultados obtidos para a concentração de cromo no lubrificante.

Avaliando-se a correlação negativa entre viscosidade cinemática e concentração de ferro no óleo durante as duas etapas dos ensaios, percebe-se uma variação de $R^2 = -0,94$ (para a primeira etapa) para $R^2 = -0,71$ (para a segunda etapa), corroborando os resultados obtidos para cromo e cobre. Porém, no caso do ferro, não é possível estimar com precisão quais componentes deram origem à esta variação de concentração, uma vez que diversos

componentes do motor apresentam este elemento em sua composição e apresentaram sinais de desgaste ao final dos ensaios.

Em termos de concentração de magnésio e zinco no lubrificante, as Matrizes de Pearson apresentadas no APÊNDICE G que estabelecem a correlação entre estes metais, a viscosidade cinemática e a acidez do lubrificante, indicaram que não houve alterações entre os coeficientes R^2 obtidos para as duas etapas dos ensaios: magnésio apresentou valores de R^2 maiores que 90% para viscosidade cinemática e acidez, enquanto o zinco apresentou menores valores de R^2 . Isso indica que a decomposição do magnésio presente no lubrificante está mais relacionada com as variações da sua viscosidade e acidez do que a decomposição do zinco. Tais decomposições estão associadas à formação de óxidos no lubrificante ao longo dos ensaios, o que concorda com os sinais de envelhecimento e oxidação evidenciados na análise por espectroscopia no infravermelho.

Destacam-se ainda a diferença entre os coeficientes de Pearson que correlacionam a viscosidade cinemática e a concentração de manganês no óleo: $R^2 = -0,98$ para a primeira etapa e $R^2 = -0,76$ para a segunda etapa dos ensaios (APÊNDICE G). O elevado coeficiente R^2 obtido na primeira etapa dos ensaios evidencia a forte correlação entre a concentração deste metal com a viscosidade cinemática do lubrificante. Considerando que há presença de manganês na camisa do cilindro, é possível inferir que a redução da viscosidade do lubrificante ocasionou um maior desgaste desta superfície, o que acabou gerando uma maior concentração de manganês no lubrificante ao longo dos ensaios.

Por fim, os coeficientes de Pearson encontrados para a concentração de chumbo no lubrificante e a viscosidade cinemática foram inferiores à 95% em ambas as etapas, mostrando que a correlação entre estas variáveis, embora seja elevada, não é tão forte quanto às evidenciadas para outros metais. Assim, é possível inferir que o chumbo encontrado no lubrificante seja proveniente do êmbolo do motor, pois se sua origem fosse a camisa do cilindro, seria esperado um maior coeficiente R^2 entre a concentração deste metal e a viscosidade do óleo lubrificante, enquanto que, se sua origem fossem os mancais, seria esperado uma variação mais brusca de R^2 na segunda etapa dos ensaios, em função do evento ocorrido à 140 h..

Cabe destacar ainda o fato de que os coeficientes de correlação entre o índice de acidez do lubrificante e todos os metais monitorados apresentaram-se elevados em ambas as etapas da pesquisa. Isso indica que a acidez do lubrificante e, por conseqüência, a sua degradação, desempenha um papel importante quanto ao desgaste dos componentes do motor. Tal fato pode ser associado aos resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho do

lubrificante usado nos ensaios, que mostraram a presença de ácidos carboxílicos no óleo e o seu envelhecimento pelo uso.

Finalmente, pode-se ainda fazer uma comparação dos resultados obtidos com a pesquisa de Corrêa et al, 2007, embora tal pesquisa tenha sido feita para pequenos intervalos de tempo (96 h). Após uso de biodiesel de óleo de soja, foram identificadas a presença de Al, Cu, Cr, Fe, Si, e Pb. Destaca-se que, embora os valores de concentração encontrados não coincidam com aqueles obtidos nesta pesquisa, mesmo por que o combustível utilizado foi diferente, verifica-se que a tendência dos resultados obtidos nas duas ocasiões coincide, mostrando maior concentração de Fe no óleo lubrificante mesmo para ensaios de curta duração. Além disso, de uma forma geral, os resultados obtidos também concordam com aqueles encontrados por Perkins et al, 1991, que avaliaram um motor diesel abastecido por B100 durante um período de 1000 h.

7 INCERTEZA DE MEDIÇÃO

Todo trabalho experimental envolve uma incerteza quanto aos valores obtidos. Os conceitos referentes à incerteza de medição são apresentados no APÊNDICE H, de forma que o presente capítulo mostra os resultados experimentais obtidos ao longo da pesquisa, bem como a incerteza de medição observada em cada um. Os dados são apresentados em tabelas, ordenados conforme foram apresentados ao longo do texto. A seguinte simbologia é adotada neste capítulo:

Média – m

Desvio padrão – s

Desvio padrão da média – s_m

Variância – var

Tabela 7.1 – Incerteza de medição na determinação da variação do índice de peróxido (meq peróxido / 1000 g) do biodiesel ao longo do tempo

		Amostragem 1	Amostragem 2	Amostragem 3	Amostragem 4
250ppm	m	13,235	12,954	17,761	17,989
	s	0,0296	0,9319	0,019	2,9234
	var	0,0009	0,8685	0,0004	8,5462
	S_m	0,0209	0,659	0,0134	2,0671
	Valor médio	13,235±0,020	12,954±0,659	17,7617±0,013	17,989±2,067
500ppm	m	13,013	13,682	15,732	21,901
	s	2,918	1,9049	2,9262	3,8744
	var	8,5145	3,6288	8,5629	15,0107
	S_m	2,0633	1,347	2,0692	2,7396
	Valor médio	13,013±2,063	13,682±1,347	15,732±2,069	21,901±2,739
750ppm	m	15,051	16,421	17,058	19,730
	s	0,0019	3,8736	4,7771	1,0783
	var	0	15,0047	22,8211	1,1627
	S_m	0,0014	2,739	3,378	0,7625
	Valor médio	15,051±0,001	16,421±2,739	17,058±3,378	19,730±0,762
1000ppm	m	16,331	16,985	17,788	17,741
	s	0,0215	0,0112	0,0339	1,9434
	var	0,0005	0,0001	0,0011	3,7768
	S_m	0,0152	0,0079	0,024	1,3742
	Valor médio	16,331±0,015	16,985±0,008	17,788±0,024	17,741±1,374

Tabela 7.2 – Incerteza na medição de rugosidade superficial na camisa do cilindro do motor

Rugosidade da camisa em diferentes posições - μm				
Leituras realizadas	1a etapa dos ensaios		2a etapa dos ensaios	
	Metade do curso	PMS	Metade do curso	PMS
1a leitura	0,350	0,310	0,310	0,420
2a leitura	0,270	0,750	0,520	0,350
3a leitura	0,620	0,320	0,510	0,430
4a leitura	0,280	1,020	0,310	0,770
5a leitura	0,210	0,350	0,480	0,270
m	0,346	0,550	0,426	0,448
s	0,144	0,287	0,123	0,247
var	0,014	0,059	0,015	0,061
S_m	0,058	0,128	0,049	0,099
Valor médio	0,346 \pm 0,058	0,550 \pm 0,128	0,426 \pm 0,049	0,448 \pm 0,099

Tabela 7.3 – Incerteza na medição do diâmetro da camisa

Diâmetro da camisa (mm)		
	1a etapa dos ensaios	2a etapa dos ensaios
m	114,997	114,983
s	0,0147	0,0153
var	0,0002	0,0002
S_m	0,0085	0,0061
Valor médio	114,997 \pm 0,008	114,983 \pm 0,006

Tabela 7.4 – Incerteza na medição da conicidade da camisa

Conicidade da camisa ($^\circ$)		
	1a etapa dos ensaios	2a etapa dos ensaios
m	0,0011	0,0011
s	0,0007	0,0006
var	5,22E-07	3,60E-07
S_m	0,0004	0,0004
Valor médio	0,0011 \pm 0,0004	0,0011 \pm 0,0004

Tabela 7.5 – Incerteza na análise dimensional do êmbolo

Diâmetro do êmbolo (mm)		
	1a etapa das pesquisas	2a etapa das pesquisas
m	114,765	114,771
s	0,158	0,143
var	0,025	0,020
S _m	0,091	0,082
Valor médio	114,765±0,091	114,771±0,082

Tabela 7.6a – Incerteza de medição na determinação da massa específica do óleo lubrificante após a primeira etapa dos ensaios

	Massa específica (kg/m ³)					
	0h	50h	100h	150h	190h	280h
m	878,250	880,585	882,530	876,780	879,680	880,010
s	0,382	1,478	0,594	1,146	0,396	0,905
var	0,146	2,184	0,353	1,312	0,157	0,819
S _m	0,270	1,045	0,420	0,810	0,280	0,640
Valor médio	878,250±0,27	880,585±1,045	882,530±0,42	876,780±0,814	879,680±0,28	880,010±0,64

Tabela 7.6b – Incerteza de medição na determinação da massa específica do óleo lubrificante após a segunda etapa dos ensaios

	Massa específica (kg/m ³) - 2a etapa					
	0h	50h	100h	150h	190h	280h
m	881,45	879,95	881,74	880,23	882,32	881,56
s	0,115	0,268	0,695	0,393	0,468	0,712
var	0,013	0,072	0,483	0,154	0,219	0,507
S _m	0,066	0,155	0,401	0,227	0,270	0,411
Valor médio	881,45±0,066	879,95±0,155	881,74±0,401	880,23±0,227	882,32±0,270	881,56±0,411

Tabela 7.7a – Incerteza de medição na determinação do índice de acidez do óleo lubrificante após a primeira etapa dos ensaios

	Índice de acidez (mg KOH/g)					
	0h	50h	100h	150h	190h	280h
m	1,514	2,193	2,646	2,645	2,275	3,190
s	0,011	0,308	0,234	0,064	0,002	0,075
var	0,000	0,095	0,055	0,004	0,000	0,006
S _m	0,008	0,218	0,165	0,045	0,002	0,053
Valor médio	1,514±0,008	2,192±0,218	2,646±0,165	2,645±0,045	2,275±0,002	3,190±0,053

Tabela 7.7b – Incerteza de medição na determinação do índice de acidez do óleo lubrificante após a segunda etapa dos ensaios

	Índice de acidez (mg KOH/g)					
	0h	50h	100h	150h	200h	250h
m	1,514	2,285	3,460	4,150	5,480	5,610
s	0,164	0,256	0,195	0,111	0,287	0,106
var	0,027	0,066	0,038	0,012	0,082	0,011
S _m	0,095	0,148	0,113	0,064	0,166	0,061
Valor médio	1,514±0,094	2,285±0,147	3,460±0,112	4,150±0,064	5,480±0,165	5,610±0,061

Tabela 7.8a – Incerteza de medição na determinação da viscosidade cinemática durante a primeira etapa dos ensaios

	Viscosidade cinemática (cSt)					
	0h	50h	100h	150h	190h	280h
m	172,16	89,57	82,5	75,2774	51,0799	48,5121
s	3,14	2,18	4,97	3,009	1,427	0,8127
var	9,87	4,75	24,74	9,0541	2,0364	0,6604
S _m	1,81	1,26	2,87	1,7372	0,8239	0,4692
Valor médio	172,164±1,81	89,570±1,26	82,504±2,87	75,277±1,737	51,079±0,823	48,512±0,469

Tabela 7.8b - Incerteza de medição na determinação da viscosidade cinemática durante a segunda etapa dos ensaios

	Viscosidade cinemática (cSt)					
	0h	50h	100h	150h	200h	250h
m	172,165	62,959	45,504	45,180	42,303	40,675
s	3,141	0,966	0,866	0,186	0,346	0,949
var	9,867	0,933	0,750	0,034	0,119	0,900
S _m	1,814	0,558	0,500	0,107	0,200	0,548
Valor médio	172,165±1,814	62,959±0,558	45,504±0,500	45,180±0,107	42,303±0,200	40,675±0,548

Tabela 7.9a – Incerteza de medição na determinação da viscosidade dinâmica durante a primeira etapa dos ensaios

	0h	50h	100h	150h	190h	280h
m	0,2	0,1	0,09	0,0859	0,0581	0,0551
s	0,0028	0,0019	0,0045	0,0034	0,0016	0,0009
var	8,0 E-6	3,64 E-6	2,05 E-5	1,15 E-5	0	8,1 E-7
S _m	0,0016	0,00109	0,00259	0,002	0,0009	0,0005
Valor médio	0,196±0,0016	0,101±0,00109	0,093±0,00259	0,085±0,002	0,058±0,0009	0,055±0,0005

Tabela 7.9b – Incerteza de medição na determinação da viscosidade dinâmica durante a segunda etapa dos ensaios

	0h	50h	100h	150h	200h	250h
m	0,195	0,072	0,052	0,051	0,048	0,046
s	0,0036	0,0011	0,0010	0,0002	0,0004	0,0011
var	1,28004E-05	1,17812E-06	9,22214E-07	3,90718E-08	1,44692E-07	1,1176E-06
S _m	0,0021	0,0006	0,0006	0,0001	0,0002	0,0006
Valor médio	0,195±0,0021	0,072±0,006	0,052±0,006	0,051±0,0001	0,048±0,0002	0,046±0,0006

Tabela 7.10 – Incerteza de medição envolvida na determinação da variação do ponto de fulgor do lubrificante durante os ensaios

Leitura	Óleo novo	Óleo após 1a etapa	Óleo após 2a etapa
1a leitura	206,00	200,00	203,00
2a leitura	206,00	202,00	202,00
3a leitura	207,00	201,00	204,00
m	206,33	201,00	203,00
s	0,58	1,00	1,00
var	0,33	1,00	1,00
S _m	0,33	0,58	0,58
Valor médio	206,33±0,33	201,00±0,58	203,00±0,58

Tabela 7.11a – Incerteza de medição na determinação da concentração de metais no óleo lubrificante durante a primeira etapa dos ensaios (0h, 50h e 100h) – µg/g

Metal	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Si	Zn
0h	3,86	< 0,11	< 0,25	< 0,40	< 1,70	266	0,34	< 0,75	< 3,32	< 360	1136
s	0,32	-	-	-	-	3	0,04	-	-	-	10
var	0,1024	0	0	0	0	9	0,0016	0	0	0	100
s _m	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,07	0,00	0,00	0,00	0,30
Valor médio	3,86±0,16	0	0	0	0	266±0,18	0,34±0,07	0	0	0	1136±0,30
50 h	< 3	< 0,11	1,11	8,02	35,8	218	1,27	< 0,75	< 3,32	< 360	1152
s	-	-	0,17	0,23	1,2	5	0,05	-	-	-	14
var	0	0	0,0289	0,0529	1,44	25	0,0025	0	0	0	196
s _m	0	0	0,16	0,08	0,20	0,34	0,04	0,00	0,00	0,00	0,41
Valor médio	0	0	1,11±0,16	8,02±0,08	35,80±0,20	218±0,34	1,27±0,04	0	0	0	1152±0,41
100 h	7,19	< 0,11	1,38	9,95	70,13	211	1,57	< 0,75	3,61	< 360	1093
s	0,9	-	0,13	0,12	2,22	4	0,07	-	0,38	-	21
var	0,81	0	0,0169	0,0144	4,9284	16	0,0049	0	0,1444	0	441
s _m	0,34	0,00	0,11	0,04	0,27	0,28	0,06	0,00	0,20	0,00	0,64
Valor médio	7,19±0,34	0	1,38±0,11	9,95±0,04	70,13±0,27	211±0,28	1,57±0,06	0	3,61±0,20	0	1093±0,64

Tabela 7.11b – Incerteza de medição na determinação da concentração de metais no óleo lubrificante durante a primeira etapa dos ensaios (190h e 280h) – µg/g

Metal	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Si	Zn
190 h	7,72	< 0,11	1,4	13,26	80,69	170	1,87	< 0,75	9,97	< 360	875
s	0,21	-	0,15	0,27	1,84	3	0,07	-	0,61	-	9
var	0,04	0,00	0,02	0,07	3,39	9,00	0,00	0,00	0,37	0,00	81
s _m	0,08	0,00	0,13	0,07	0,20	0,23	0,05	0,00	0,19	0,00	0,30
Valor médio	7,72±0,08	0	1,4±0,13	13,26±0,07	80,69±0,20	170±0,23	1,87±0,05	0	9,97±0,19	0	875±0,3
280 h	7,54	< 0,11	2,29	9,57	86,64	172	2,02	< 0,75	13,78	< 360	864
s	0,8	-	0,12	0,26	0,84	5	0,06	-	1,94	-	14
var	0,64	0	0,01	0,07	0,71	25	0,004	0	3,76	0	196
s _m	0,29	0	0,08	0,08	0,09	0,38	0,04	0	0,52	0	0,48
Valor médio	7,54±0,29	0	2,29±0,08	9,57±0,08	86,64±0,09	172±0,38	2,02±0,04	0	13,78±0,52	0	864±0,48

* Os resultados correspondem a média e desvio padrão de três replicatas de cada amostra.

Tabela 7.12a – Incerteza de medição na determinação da concentração de metais no óleo lubrificante durante a segunda etapa dos ensaios (0 h à 150 h) – µg/g

AMOSTRA	Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Pb	Zn
0 h	3,860	<0,25	<0,40	<1,70	266,000	0,340	<3,32	1136,000
s	0,320	-	-	-	3,000	0,040	-	10,000
var	0,102	-	-	-	9,000	0,002	-	100,000
s _m	0,185	-	-	-	1,732	0,023	-	5,774
Valor médio	3,860±0,185	<0,25	<0,40	<1,70	266±1,732	0,340±0,023	<3,32	1136±5,774
50 h	3,600	< 0,25	14,700	31,600	206,000	0,820	6,800	1082,000
s	0,200	-	0,800	0,700	4,000	0,030	0,400	16,000
var	0,040	-	0,640	0,490	16,000	0,001	0,160	256,000
s _m	0,115	-	0,462	0,404	2,309	0,017	0,231	9,238
Valor médio	3,6±0,115		14,7±0,462	31,6±0,404	206±2,309	0,82±0,017	6,8±0,231	1082±9,238
100 h	6,500	< 0,25	13,900	47,200	183,000	0,940	9,100	976,000
s	0,400	-	0,700	2,100	8,000	0,040	0,800	11,000
var	0,160	-	0,490	4,410	64,000	0,002	0,640	121,000
s _m	0,231	-	0,404	1,212	4,619	0,023	0,462	6,351
Valor médio	6,5±0,231		13,9±0,404	47,2±1,212	183±4,619	0,94±0,023	9,1±0,462	976±6,351
150 h	6,900	10,300	79,800	135,500	174,000	1,900	14,700	877,000
s	0,300	0,700	1,300	3,700	4,000	0,100	0,500	9,000
var	0,090	0,490	1,690	13,690	16,000	0,010	0,250	81,000
s _m	0,173	0,404	0,751	2,136	2,309	0,058	0,289	5,196
Valor médio	6,9±0,173	10,3±0,404	79,8±0,751	135,5±2,136	174±2,304	1,9±0,058	14,7±0,289	877±5,196

Tabela 7.12b – Incerteza de medição na determinação da concentração de metais no óleo lubrificante durante a segunda etapa dos ensaios (200 h e 250h) – µg/g

AMOSTRA	Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Pb	Zn
200 h	7,600	10,600	123,400	140,100	155,000	1,800	15,400	860,000
s	0,300	0,600	4,400	4,500	6,000	0,100	0,500	16,000
var	0,090	0,360	19,360	20,250	36,000	0,010	0,250	256,000
s _m	0,173	0,346	2,540	2,598	3,464	0,058	0,289	9,238
Valor médio	7,6±0,173	10,6±0,346	123,4±2,54	140,1±2,598	155±3,464	1,8±0,058	15,4±0,289	860±9,238
250 h	8,000	11,000	167,700	155,300	151,000	2,000	17,400	794,000
s	0,400	0,600	6,300	5,900	3,000	0,100	0,600	15,000
var	0,160	0,360	39,690	34,810	9,000	0,010	0,360	225,000
s _m	0,231	0,346	3,637	3,406	1,732	0,058	0,346	8,660
Valor médio	8±0,231	11±0,346	167,7±3,637	155,3±3,406	151±1,732	2±0,058	17,4±0,346	794±8,660

8 CONCLUSÕES

A presente pesquisa teve como proposta desenvolver uma metodologia de análise para motores diesel, capaz de identificar as conseqüências do uso de biodiesel de OGR em motores, com adição ou não de um agente anti-oxidante no combustível, a partir do monitoramento das condições tribológicas envolvidas. Neste sentido, a aplicação da metodologia em um conjunto moto-gerador estacionário permitiu as conclusões descritas a seguir.

Quanto ao combustível utilizado, foi verificado que o biodiesel utilizado na primeira etapa dos ensaios apresentou uma estabilidade à oxidação inferior ao estabelecido pela norma pertinente. Os ensaios realizados permitiram identificar que é possível a utilização de um agente anti-oxidante para melhorar este resultado e que a concentração de anti-oxidante a ser utilizada no combustível pode ser definida a partir do monitoramento do seu índice de peróxido, conforme a metodologia proposta. Além disso, também foi concluído que a adição de BHA no biodiesel, em uma concentração de 1000 ppm, aumenta a sua estabilidade à oxidação em mais de 700 %.

As condições de contaminação e desgaste do motor utilizado mostraram que a adição de BHA no combustível não teve efeito sobre o desgaste dos seus componentes internos ou sobre a contaminação do óleo lubrificante utilizado. Desta forma, nas duas etapas da pesquisa, foi verificado que os desgastes mais acentuados foram encontrados na camisa do cilindro, nos mancais e nos anéis de compressão. A camisa do cilindro e os anéis de compressão apresentaram sinais de desgaste por abrasão, enquanto os mancais apresentaram sinais de desgaste por abrasão e adesão. Quanto ao sistema de injeção de combustível, foi verificada uma redução na pressão de injeção de 5,6 % na primeira etapa e de 2,2 % na segunda etapa das pesquisas, causada pelo desgaste evidenciado no êmbolo da bomba injetora que, por sua vez, está relacionado com a qualidade do biodiesel utilizado. Também foi verificada a formação de oxidação sobre as superfícies metálicas do filtro de combustível, atribuída às características físico-químicas do biodiesel de OGR utilizado.

O consumo de óleo lubrificante no motor ficou dentro dos limites considerados normais para motores diesel e não apresentou relação com a aplicação de BHA no combustível utilizado nos ensaios.

As análises físico-químicas do óleo lubrificante identificaram que a sua massa específica apresentou uma variação de 0,2 % ao final da primeira etapa dos ensaios e 0,3 % ao

final da segunda etapa. Comparando os resultados destas análises com a espectroscopia no infravermelho, foi verificado também que a viscosidade do óleo apresenta uma redução com o tempo de uso, em função diversos fatores, tais como ação do calor, presença de contaminantes e a deformação de C – H de alguns grupos funcionais presentes no óleo, como CH₂ e CH₃, caracterizando o seu envelhecimento. Já o aumento da acidez do óleo lubrificante está associado à presença de radicais O – H (ácidos carboxílicos, entre outros).

Além disso, a metodologia proposta permitiu identificar, através da espectroscopia no infravermelho, a presença de biodiesel no óleo lubrificante nas duas etapas da pesquisa. Esta contaminação, assim como a presença de aldeídos gerados como produtos de oxidação na câmara de compressão, evoluiu ao longo do tempo, estando especialmente relacionada com o desgaste da superfície dos anéis de compressão, o que permitiu a passagem de combustível da câmara de compressão para o cárter do motor.

As análises por ICP – OES mostraram que, em ambas as etapas da pesquisa, houve aumento na concentração de Al, Cr, Cu, Fe, Mn e Pb no óleo lubrificante. Estes aumentos estão mais fortemente relacionados com os desgastes observados nos mancais, anéis de compressão e camisa do cilindro. Observou-se ainda que as concentrações de Mg e Zn no lubrificante diminuíram ao longo dos ensaios, estando relacionadas com a formação de novos compostos a partir da sua combinação com os produtos de oxidação gerados na câmara de compressão.

Além disso, em função do evento ocorrido a 140 h de uso do motor na segunda etapa dos ensaios e dos resultados obtidos, verificou-se que a amostragem periódica de lubrificante, de acordo com a metodologia proposta, permite identificar alterações nas condições tribológicas do motor no decorrer dos testes. Tal fato é de grande valia para identificação de anormalidades em ensaios experimentais e na interpretação de resultados obtidos.

Assim sendo verifica-se que a metodologia proposta permitiu acompanhar as condições de desgaste e degradação do óleo lubrificante, assim como estabelecer o caráter anti-oxidante do BHA a partir do monitoramento do índice de peróxido. Além disso, o fato da metodologia propor o acompanhamento periódico do lubrificante permitiu acompanhar a evolução dos diversos parâmetros do óleo, além de identificar situações anormais que podem ocorrer durante os ensaios e interferir nos resultados. Igualmente, a análise dos espectros no infravermelho como um procedimento da metodologia proposta se mostrou fundamental para identificar a presença de biodiesel e para correlacionar a qualidade do combustível utilizado com a degradação do lubrificante. Desta forma, pode-se estabelecer que a metodologia aqui proposta apresenta-se como um conjunto adequado de ferramentas para avaliar as condições

tribológicas que se estabelecem no motor a partir do uso biodiesel de OGR na presença ou não de anti-oxidantes.

9 TRABALHOS FUTUROS

Considerando-se que os trabalhos acerca da produção e utilização de biodiesel em motores ainda está em uma fase de desenvolvimento, espera-se que a metodologia para análise de motores proposta venha a colaborar no desenvolvimento de pesquisas futuras. Desta forma, a partir das conclusões obtidas e das limitações encontradas, sugere-se, como tema para trabalhos futuros:

- Agregar à metodologia proposta o monitoramento dos gases de *blow by* no motor, a fim de correlacionar este parâmetro com as variações de espectro do lubrificante no infravermelho;

- Implementar um monitoramento de temperatura do óleo e também de temperatura dos gases de exaustão, a fim de auxiliar na identificação de variações que possam ocorrer durante os ensaios e que possam influenciar nos resultados finais.

- Repetir a metodologia proposta para maiores concentrações de BHA, visando atender os limites de estabilidade à oxidação estabelecidos pela RANP 07/08;

- Avaliar o desempenho de outros agentes anti-oxidantes a partir da metodologia proposta;

- Aplicar a metodologia proposta em outros motores diesel e também para biodiesel produzido a partir de outras matérias primas, bem como para misturas diesel/biodiesel;

- Agregar ensaios de desempenho do motor à metodologia de avaliação de motores aqui apresentada, a fim de verificar se existe alguma influência do anti-oxidante sobre as características de desempenho dos motores;

- Realizar, paralelamente à aplicação desta metodologia de análise de motores, ensaios para monitoramento das emissões atmosféricas de motores diesel alimentados por biodiesel na presença de diferentes anti-oxidantes;

10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Akalin, O. Newaz, G. M. Piston Ring-Cylinder Bore Friction Modeling in Mixed Lubrication Regime: Part II—Correlation with bench data. **ASME J. of Tribology**, Vol. 123, pp. 219-223, 2001

Ali, Y.,. Beef tallow as a biodiesel fuel. PhD Dissertation. Biological Systems Engineering, University of Nebraska – Lincoln, 1995

Amaral, D. F. Desmistificando o Programa Nacional de Produção e Uso do biodiesel - A Visão da Indústria Brasileira de Óleos Vegetais – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais - ABIOVE, 21p., São Paulo, Agosto, 2009.

Amaral, D. F., Panorama do Mercado de oleaginosas – Aproveitamento para produção de óleos e derivados. **IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas**. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais – ABIOVE, 2010.

American Oil Chemists' Society Official Method Cd 12b-92, Oil Stability Index (OSI), AOCS, Champaign, IL, 1999

ANP – Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis, Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005. Disponível em <http://www.leidireto.com.br/lei-11097.html>.

ANP – Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis, Resolução Federal 07/08 – **Especificação do biodiesel a ser comercializado**. ANP, 2008.

ANP – Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis, Resolução Federal 18/09 de 18 de junho de 2009. Disponível em:

http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2009/junho

ANP – Agência Nacional do Petróleo e **Biocombustíveis**, Resolução Federal 01/11 de 12 de janeiro de 2011. Disponível em:

<http://www.legisweb.com.br/legislacao/?legislacao=574196>

AOAC Official Method 965.33, Peroxide value of oils and fats. **Official Methods of Analysis of AOAC International**, 17th ed., Gaithersberg, MD: AOAC International, 1995.

ASTM D 52/02 - Standard Test Method for Flash Point by Tag Closed Cup Tester

ASTM D 445/97 - Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity)

ASTM D 664/04 - Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration

ASTM D 1217/93 - Standard Test Method for Density and Relative Density (Specific Gravity) of Liquids by Bingham Pycnometer

ASTM D6751 - Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels

Azevedo, J. B., Fonseca, V. M., Lopes, E. H. O., Carvalho, L. H. de; Caracterização da degradação de óleos lubrificantes minerais em diferentes quilometragens de uso. **17° CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 8521 – 8532, 2006.

Barnes, H. A., Hutton, J. F., Walters, K. **An Introduction to Rheology**. Elsevier Science Publishers B. V. Netherlands, 1993.

Besergil, B., Özer, M. S., Eskici, M. Study on lubricant quality and its effect on engine component performance. **Industrial Lubrication and Tribology** 60/4, 172 – 177, 2008

Bhatt, D. V., Bulsara, M. A., Mistry, K. N. Prediction of Oil Film Thickness in Piston Ring - Cylinder Assembly in an I C Engine: A Review. **World Congress on Engineering**, Vol. II. WCE 2009, London, UK. July 1 – 3, 2009

Bishop PL. **Pollution prevention: fundamentals and practice**. Boston, MA: McGraw-Hill; 2002

Bondioli, P., Folegatti, L., Evaluating the oxidation stability of biodiesel. An experimental contribution, **Riv. Ital. Sostanze Grasse** 73, 349–353, 1996

Bondioli, P., Gasparoli, A., Della Bella, L., Tagliabue, S., Evaluation of biodiesel storage stability using reference methods, **Eur. J. Lipid Sci. Technology**. 104, 777–784, 2002

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

Borsato, D., Moreira, I., Pinto, J. P., Moreira, M. B., Nóbrega, M. M., Constantino, L. V., Análise físico – química de diesel interior em mistura com biodiesel. **Acta Scientiarum. Technology**. Maringá, v. 32, n. 2 p. 187 – 192,. DOI: 10.4025/actascitechnol, v32i2.5531. 2010

Bozbas, K., Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, (2005) 1–12.

BS EN 14112:2003 Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), 2003

Buckley, D. H., Surface Effects in Adhesion, Friction, **Wear and Lubrication**, Elsevier, 1981

Caines, A. J., Haycock, R. F., **Automotive Lubricants Reference Book**. Warrendale: Society of Automotive Engineers, 1996

Callister, W. D. **Materials Science and Engineering**, An Introduction. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1991

Cameron, A. **Principles of Lubrication**, Longmans Green and Co. Ltd., London, 1966

Candeia, R.A., Conceição, M. M., Santos, I. M. G., Sousa, A. G., Freitas, J. C. O., Avaliação de parâmetros Físico-químicos de Misturas de Biodiesel de Soja/Diesel Fóssil, **Seminário Internacional de Soja - Recurso Renovável para usos Industriais Não-Alimentares** (Agência Nacional de Petróleo), 2007

Carreteiro, R. P., Moura, C. R. S., **Lubrificantes e Lubrificação**. 2ª ed. São Paulo, Makron Books, 1998

Chao, Y., Liu, N., Zhang, T., Chen, S., Isolation and characterization of bacteria from engine sludge generated from biodiesel – diesel blends. **Fuel**, Volume 89, Issue 11, 2010, Pages 3358-3364

Christoff, Paulo. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense**. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC, Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia, Curitiba, 2007.

Chu, L. M., Chang, Y. P., Yang, J. H. Profile design of piston ring using inverse method. **Journal of Marine Science and Technology**, Vol. 16, No. 1, pp. 64-70, 2008

Colclough, T., Role of Additives and Transition Metals in Lubricating Oil Oxidation, **Ind. Eng. Chem. Res.**, Vol. 26, pp. 1888-1895, 1987

Corrêa, I. M., Mazziero, J. V. G., Úngaro, M. R., Bernardi, J. A., Storino, M. Desempenho de motor diesel com misturas de biodiesel de óleo de girassol. **Ciênc. agrotec., Lavras**, v. 32, n. 3, p. 923-928, maio/jun., 2008

Costa Neto, P. R., Rossi, L. F. S., Zagonel, G. F., Ramos, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, Vol 23, n. 4, São Paulo, Jul/Ago 2000

Çetinkaya, M., Ulusoy, Y., Tekin, Y., Karaosmanoglu, F. Engine and winter road test performances of used cooking oil originated biodiesel. **Energy Conversion and Management** 46 (2005) 1279-1291

Diehl, J. L., Finkbeiner, J. W., Disanzo, F. P.; Determination of aromatic hydrocarbons in gasolines by gas chromatography/Fourier transform infrared spectroscopy. **Anal. Chem.** 6, 13 (1995), 2015 – 2019.

Dib, F. H., **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador** - Ilha Solteira : [s.n.], 2010. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciências Térmicas, 2010

DIN EN 14108 Fat and oil derivatives - Fatty acid methylesters (FAME) - Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry

Dowson, D., Non-Steady State Effects in EHL, **New Directions in Lubrication, Materials, Wear and Surface Interactions**, Tribology in the 80's, edited by W.R. Loomis, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA, 1985

Duarte Júnior, D., **Tribologia, Lubrificação e Mancais de Deslizamento**. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna LTDA, 2005.

Dunn, R. O. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). **Fuel Processing Technology** 86, 1071– 1085, 2005

Dunn, R.O., **Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel)**, J. Am. Oil Chem. Soc. 79, 915–920 [31], 2002

Du Plessis, L.M. Villiers, J.B.M. de, Walt, W.H. van der, Stability studies on methyl and ethyl fatty acid esters of sunflower seed oil, **J. Am. Oil Chemistry**. Soc. 62, 748–752. 1985

Du Plessis, L.M., Plant oils as diesel fuel extenders: stability tests and specifications on different grades of sunflower seed and soyabean oils, **CHEMSA** 8, 150–154, 1982

EN 116 - Diesel and domestic heating fuels. Determination of cold filter plugging point

EN 14109:2003 Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry. 2003

European Norm EN 14214 / Biodiesel, 2008

Fenkel, Y., Door, N., Glatz, F., Varmuza, K. Determination of the total acid number (TAN) of used gas engine oils by IR and chemometrics applying a combined strategy for variable selection. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems** 101, 14 – 22. 2010

Ferrari, R. A., Oliveira, V. S., Scabbio, A. Oxidative Stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters. **Sci. Agric.** v. 32, n. 3, p. 291 – 295, 2005

Filho, M. G., Dantas, M. B. Vasconcellos, A. F., Freire, L. M., Damaceno, S. S., Albuquerque, A. R., Silva, M. C. D., Cavalcanti, E. H. S., Souza, A.G., Santos, I. M. G., Perfil Oxidativo do Biodiesel de Algodão (B100) Puro e Aditivado com Cardanol Hidrogenado, Antes e Após Tratamento Térmico. **I Congresso da Rede Brasileira de Biodiesel. Disponível em:**
<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/armazenamento/12.pdf>. Acessado em 07 de novembro de 2010

Figueiredo, P. J. M., A sociedade do lixo: os resíduos, a questão energética e a crise ambiental. 2. ed. São Paulo: Unimep, 1995.

Firestone, D.; Stier, R. F.; Blumenthal, M. M. Regulation of frying fats and oils. **Food Technol.**, v. 45, n. 2, p. 90-94, 1991

Fowle, T. I., Lubricants for Fluid Film and Hertzian Contact Conditions, **Proc. Inst. Mechanical Engineers.**, Vol. 182, Pt. 3A, pp. 508-584. 1967

Fox, M. F., Picken, J. D., Pawlak, Z. The effect of water on the acid – base properties of new and used IC engine lubricating oils. **Tribology International**, v. 23, p. 183 – 187, 1990

Freedman, B., Butterfield, R. O.; Transesterification kinetics of soybean oil. **J. Am Oil Chemistry Society**; 63 (10): 1375 – 80. 1986

Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L., 1984. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **J. Am Oil Chemistry Society** 61, 1638±1643

Garcia, M. B. **Características do desgaste de anéis de êmbolo com diferentes tecnologias de tratamentos superficiais**. Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-materiais. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2003

Garton, A., Stevenson, W. T. K., McLean, P. D., The Stability of Polymers in Low Earth Orbit, **Materials and Design**, Vol. 7, 1986, pp. 319-323

Gasparini, C. T., **Análises programadas de óleos lubrificantes como instrumento de manutenção preventiva**. STAB – Açúcar, álcool e subprodutos. Piracicaba, STAB, v. 1, p. 43 – 7, set/out 1983.

Gracia, N., Thomas, S., Bazin, P., Duponchel, L., Thibault – Starzyk, F., Lerasle, O. Combination of mid – infrared spectroscopy and chemometric factorization tools to study the oxidation of lubricating base oils. **Catalysis Today**, 155, 255 – 260, 2010

Gross, W.A. **Fluid Film Lubrication**, John Wiley, New York, 1980

Hamrock, B. J., Schmid, S. R., Jacobson, Bo. B., **Fundamentals of Fluid Film Lubrication**. Second Edition. Marcel Dekker, Inc. New York, 2004.

Harigaya, Y. Suzuki, M. Toda, F. Takiguchi, M. Analysis of oil film thickness and heat transfer on a piston ring of a diesel engine: effect of lubricant viscosity. **ASME J. of Eng. for Gas Turbines and Power**, Vol. 128, pp. 685-693, 2006

Heilmann, P.; Rigney, D.S. – Running-in Process Affecting Friction and Wear. **In: Dowson, Running-in Process in Tribology**, 1981

Humpfrey, O. M., John, A. Parametric Characterization of Load Capacity of Infinitely Wide Parabolic Slider Bearing With Couple Stress Fluids. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, 57, 2009

Inoue, G. H., Vieira, L. B., Santos, G. L., Resende, R. C., Lacerda Filho, A. F. – Nota Técnica: Avaliação do desgaste de um motor de ciclo diesel alimentado com misturas de óleo vegetal e diesel. **Reveng – Engenharia na Agricultura**, Vol 17, nº 4, 294 – 302, 2009

Jackson, M.A., King, J.W., Methanolysis of seed oil in flowing supercritical carbon dioxide. **J. Am Oil Chemistry Society**, 73, 353 – 356, 1996

Jeng, Y. R., Theoretical Analysis of piston – ring lubrication. Part I – Fully flooded lubrication. **Tribology Transactions**. Volume 35, 4, 696 – 706, 1992

Jones M.H., Scott, D., **Industrial Tribology, The Practical Aspects of Friction, Lubrication and Wear**, Elsevier, 1983

Juliato, A. **Análise da influência de diferentes misturas de biodiesel no desempenho e emissões de poluentes de um motor diesel agrícola**. Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Agronomia. Área de Concentração: Máquinas Agrícolas. Piracicaba, 2006

Kaufman, K. R.; Ziejewski, M. Sunflower methyl esters for direct injected diesel engines. **Transaction of the ASAE**, Saint Joseph, v. 42, n. 1, p. 1626-1633, 1984.

Kayaba, T., The Latest Investigations of Wear by the Microscopic Observations, **JSLE Transactions**, Vol. 29, 1984, pp. 9-14

King, A.D., Hilligoss, D.R., Wallace, G.F. Comparison of results for determination of wear metals in used lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma emission spectrometry. **Atomic Spectroscopy**. 5, 189–191, 1984

Knothe, G. Some aspects of biodiesel stability oxidation. **Fuel Processing Technology** 88, 669–677, 2007

Knothe, G., Krahl, J., Van Gerpen J., (Eds.), **The Biodiesel Handbook**, AOCS Press, Champaign, IL, 2005

Knothe, G., Oxidative stability of biodiesel and NMR, Prepr. Pap. - Am. Chem. Soc., Div. **Fuel Chemistry**. 51, 16–17, 2006

Laux, A. D. C. L., Barros, A. A. C., Méier, H. F., Silva, L. A., Desenvolvimento e aplicação de processo para desemulsificação e esterificação/transesterificação de resíduos gordurosos de caixa de gordura (RGCG). **Anais do I Congresso de Inovação, Tecnologia e Sustentabilidade**. ISSN 2178-1605. Unifebe – Brusque/SC, 2010

Leite, V. L. A., A Utilização De Óleo Residual Para A Produção De Biocombustíveis. Publicado em 5/08/2008 em <http://www.webartigos.com/>. Acessado em 23/05/2011.

Leung, D. Y. C., Koo, B. C. P., Guo, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresource Technology** 97, 250–256, 2006

Lima, D. R. **Produção de ésteres etílicos (biodiesel) a partir da transesterificação básica de óleo residual**. 185 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2008.

Lima, L. M. R., **Estudo da degradação térmica oxidativa de graxas lubrificantes**. 123 f.; Tese de Doutorado – Universidade Federal da Paraíba (UFPb), 2009.

G.P.K. Linkhammer and C.E. Lambert, Preservation of Organic Matter During Salinity Excursions, **Nature**, Vol. 339, 1989, pp. 271-274

Lino, A. C. L., Por que lubrificar? **Revista Cultivar Máquinas**, 2ª edição, março / abril 2001

Lin, C. Y., Lin, H. A., Diesel engine performance and emission characteristics of biodiesel produced by the peroxidation process. **Fuel** 85 (2006) 298–305

Lobo, I. P., Ferreira, S. L. C., Cruz, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, Vol. 32, No. 6, 1596-1608, 2009

Lopes. B. C., Mundstock, D., Porte, A. F. P., Schneider, R. C. S., Silva, W. L. T., Sampaio, N., Mello, P. B. Análise de biodiesel coletado em escolas da região do Vale do Rio Pardo/RS – Brasil. **4º Congresso Brasileiro da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**. Belo Horizonte, MG, 2010

Mailhe, A., **Bull.Soc.Chim.Fr.**, 31,249 [S.l], [S.n] (1922)

Ma, F., Biodiesel fuel: The transesterification of beef tallow. PhD dissertation. Biological Systems Engineering, University of Nebraska - Lincoln. 1998

Ma, F., Clements, L.D., Hanna, M.A., The effects of catalyst, free fatty acids and water on transesterification of beef tallow. **Trans. ASAE** 41, 1261 - 1264. 1998

Ma, F., Hanna, M. A. Biodiesel production – a review. **Bioresource Technology** 70, 1-15, 1999

Miltsios, G. K. Patterson, D. J. and Papanastasiou, T. C. Solution of the lubrication problem and calculation of the friction force on the piston rings. **Trans. ASME, J. of Tribology**, Vol. 111, pp. 635–641, 1989

Ministério da Ciência e Tecnologia, **Testes e ensaios para validação do uso da mistura biodiesel B5 em motores e veículos**. Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação – Brasília: Ministério da Ciência e Tecnologia, 2009

Ministério da Ciência e Tecnologia, **Proposta de Programa de Testes/Ensaio em Motores no Âmbito do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel – Versão 2**. Ministério da Ciência e Tecnologia / Ministério de Minas e Energia, 2009.

Mittelbach, M, Schober, S., **J. Am. Oil Chem. Soc.** 80, 817 – 823. 2003

Moon, John F., Rudolf Diesel and the Diesel Engine, **Priory Press**, ISBN 978-0-85078-130-4, 1974

Moraes, I. C. F., Estabilidade do biodiesel sob diferentes condições de armazenamento: caracterizações reológica e térmica. **Biblioteca Virtual** – Centro de Documentação e Informações da FAPESP, 2011. Disponível em www.bv.fapesp.br/pt. Acessado em 14 de julho de 2011.

Morandim, A. A.; Ribeiro, R. L.; Santos, R. O.; Compri, I. G.; Torres, R. B. Estudo comparativo da produção de biodiesel proveniente do óleo de fritura e do óleo de soja. In: **Congresso brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel**, 5, 2008, **Anais...** Varginha: [S.n.], 2008. p. 164-178.

Morita, M., Tokita, M., The real radical generator other main-product hydroperoxide in lipid autoxidation, **Lipids** 41, 91–95. 2006

National Biodiesel Board; In: **Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos**; Instituto de Tecnologia do Paraná; Secretaria do Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior. p. 42. Curitiba, PR, Brasil; 19 a 22 de julho, 1998

Neto, P. C., Produção de biocombustíveis alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de soja usado em frituras. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal do Paraná, 1999.

Ng, E.P., Mintova, S. Quantitative moisture measurements in lubricating oils by FTIR spectroscopy combined with solvent extraction approach, **Microchemistry. J.**, Doi:10.1016/j.microc.2011.01.006, 2011

Parente, E. J. S., Programa Biodiesel Municipal – TecBio. **I Reunião da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**. Rio de Janeiro, 28 e 29 de julho de 2005

Paucar Menacho, L. M., Silva, L. H., Sant’Ana, A. S., Gonçalves, L. A. G., Refino de óleo de farelo de arroz (*Oryza Sativa* L) em condições brandas para preservação do γ – orizanol. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** 27, 45 – 53, 2007.

Pellisson, L., **Análise direta de mono, di e triacilglicerídeos em biodiesel por cromatografia gasosa de alta resolução: Resolução ANP 42 e suas extensões**. Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências (Química Analítica). São Carlos, 2008.

Peres, S.; Schuler, A.; Almeida, C. H. T.; Soares, M. B.; Campos, R.; Lucena, A.; **II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel: livro de resumos**, Brasília, Brasil, 2007

Perkins, L.A., Peterson, C.L., Auld, D.L., (1991) Durability Testing Transesterified Winter Rape Oil as Fuel in Small Bore, Multi-Cylinder, DI, CI Engines. **SAE Technical Paper** No. 911764.

Peterson, C. L.; Thompson, J. C.; Taberski, J. S. One-thousand-hour engine durability test with Hy SEE and using a 5X MA test cycle. **Transaction of the ASAE**, Saint Joseph, v. 42, n. 1, p. 23-30, 1999.

Petrobrás – Informações Técnicas, 2002. Disponível em:
<http://www.motormax2000.com.br/ft/oleos/extraturbo.pdf>. Acessado em 21 de julho de 2011

Phillips, K., **Study of the Free Abrasive Grinding of Glass and Fused Silica**, Ph.D. Thesis, University of Sussex, United Kingdom, 1975

Pinto, A. C., Guarieiro, L. L. N., Rezende, M. J. C., Ribeiro, N. M., Torres, E. A., Lopes W. A., Pereira, P. A. de P., Andrade, J. B de., Biodiesel: an overview. **J. Braz. Chemistry Society**, Vol. 16, No. 6B, 1313-1330, 2005

Polavka, J., Paligová, J., Cvengroš, J., Šimon, P., Oxidation of methyl esters studied by differential thermal analysis and Rancimat, **J. Am. Oil Chemistry Society** 82, 519–524, 2005

Porte, A. F. **Biodiesel de girassol em microtratores monocilíndricos: emissões, consumo específico e consequências do seu uso para o motor**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade de Santa Cruz do

Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental. Santa Cruz do Sul, 2008

Porte, A. F., Kaercher, J. A., Schneider, R. C. S., Tonnelli, R., Zuchetto, F. M., Petry, H., Sampaio, N., Dorneles, M. A., Avaliação do uso de biodiesel de girassol em tratores agrícolas. **VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica**, Campina Grande, Paraíba, 2010.

Puhan, S., Vedaraman, N., Sankaranarayanan, G., Ram, B. V. B. – Performance and emission study of mahua oil (madhuca indica oil) ethyl ester in a 4-stroke natural aspirated direct injection diesel. **Renewable Energy** 30, 1269–1278, 2005

Orso, D., Prado, E. A. P. Verificação da degradação térmica de biodiesel frente à diferentes temperaturas, tempos e superfícies de contato durante a oxidação. **XVI Encontro de Química da Região Sul – 16 SBQ Sul**, Brasil, 2008

Raheman, H., Phadatare, A. G., Diesel engine emissions and performance from blends of karanja methyl ester and diesel. **Biomass and Bioenergy** 27 (2004) 393 – 397

Reis, A. V. dos, Machado, A. L. T., Tillmann, C. A. da C., Moraes, M. B de; **Motores, tratores, combustíveis e lubrificantes**, 1ª edição. Pelotas, RS – Editora Gráfica Universitária – UFPEL, v. 1000, 307p., 2005

Remolina, E., Carlos, J., Ortiz, W. B., Ramirez, G. S., Multi solid model modified to predict paraffin precipitation in petroleum fluids at high temperatures and pressures. **Cienc. Technol. Futuro**, 3 (5): 35 – 51, ILUS, GRA, 2009.

Research Group on Wear of Engineering Materials, Glossary of Terms and Definitions in the Field of Friction, **Wear and Lubrication**, Tribology O.E.S.D. Publications, Paris 1969.

Rodrigues, H. de S. **Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira latino-americana macaúba – *Acrocomia aculeata***. Ribeirão Preto, 241p. Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Filosofia,

Ciências e Letras de Ribeirão Preto / USP. Área de Concentração: Química. Ribeirão Preto, 2007

Rogers, M. D., Metallographic characterization of transformation phases on scuffed cast iron diesel engine components. **Tribology**, 123 – 127, 1969

Santos, M. V. P., Gonçalves, a. C., Silva, E. B., Zampar, E., Ferrografia analítica em motores de combustão interna à diesel. **Anais do 16 Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP**, 4576 – 4579, 2008.

Schober, S., Mittelbach, M., The impact of antioxidants on biodiesel oxidation stability, **European J. Lipid Science and Technology**. 106, 382–389, 2004

Schumacher, L. G., Gerpen, J. V., Engine oil analysis of diesel engines fueled with 0, 1, 2 e 100% biodiesel. Presented on **2000 Annual International Meeting by ASAE**, Paper 00 – 6010, 2000.

SgROI M, Bollito G, Saracco G, Specchia S. BIOFEAT: biodiesel fuel processor for a vehicle fuel cell auxiliary power unit; study of the feed system. **Journal of Power Sources** 2005;149:8–14.

Skeenath, A. V., Venkatesh, S. Analysis and Computation of the oil film thickness between piston ring and cylinder liner of an internal combustion engine. **International Journal of Mechanical Sciences**. Pergamon Press, Vol. 15, PP. 605 – 611, 1973

Sikorski, M. E., Correlation of the Coefficient of Adhesion With Various Physical and Mechanical Properties of Metals, **Transactions ASME**, Series D - Journal of Basic Engineering, Vol. 85, 1963, pp. 279-285

Silva Filho, J. B., **Produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (OGR) em reator químico de baixo custo**. Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia. Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, UTFPR, 2010

Silva, M. V. I., **Efeitos do uso de biodiesel sobre propriedades do óleo lubrificante usado em um motor de ignição por compressão**. Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica. São Carlos, 2006

Santos, J. R. J., Biodiesel e babaçu: avaliação térmica, oxidativa e misturas binárias. Tese (Doutorado) UFPB – Programa de Pós Graduação em Química. 103f., 2008.

Silveira, E. L. C., Caland, L. B., Moura, C. V. R., Moura, E. M. Determinação de contaminantes em óleos lubrificantes usados e em esgotos contaminados por esses lubrificantes. **Química Nova**, Vol. 29, nº 6, 1193 – 1197, 2006

Snook, W. A., Análise de óleos usados de motores. **Lubrificação**, v. 54, n. 9, Texaco do Brasil: Rio de Janeiro, 19787. p. 97 – 116, 1968

Soda, N., Kimura, Y., Tanaka, A.; Wear of Some F.C.C. Metals During Unlubricated Sliding Part I: Effects of Load, Velocity and Atmospheric Pressure, **Wear**, Vol. 33, 1975, pp. 1-16

Soares, L. A., Gil, E. S., Rezende, K. R., Análises preliminares de substâncias viscosas em espectrômetro de infravermelho utilizando suporte alternativo. **Revista Eletrônica de Farmácia**, vol 3 (2), 63 – 67, 2006.

Sprules, F.J., Price, D., Production of fatty esters. **US Patent** 2, 366 – 494, 1950

Stachowiak, G. W., Batchelor, A. W. **Engineering Tribology**. ISBN-10: 0750673044, United States, Butterworth & Heinemann, 2005

Stolarski, T. A., **Tribology in Machine Design**. ISBN 0 7506 3623 8, United States, Butterworth & Heinemann, 1990

Swain, M. V., Microscopic Observations of Abrasive Wear of Polycrystalline Alumina, **Wear**, Vol. 35, 1975, pp. 185-189.

Sychra, V., Lang, I., Sebor, G. Analysis of petroleum and petroleum products by atomic absorption spectroscopy and related techniques, **Prog. Anal. Atomic Spectroscopy**. 4, 341–426, 1981

Takiguchi, M., Machida, K. and Furuhashi, S. Piston Friction Force of A Small High Speed Gasoline Engine. **ASME J. of Tribology**, Vol. 110, pp 112- 118, 1988

Tomanik, E. **Modelamento do desgaste por deslizamento em anéis de êmbolo de motores de combustão interna**. Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Engenharia. Área de Concentração: Engenharia Mecânica. São Paulo, 2000

Tower B., First Report on Friction Experiments, **Proc. Inst. Mechanical Engineers**, pp. 632 – 659. Nov. 1883

Tsai WT, Chou YH. Overview of environmental impacts, prospects and policies for renewable energy inTaiwan. **Renew Sustain Energy Rev**;9:119–47, 2005

Tsai, W.T., Ling, C. C., Yeh, C. W. An analysis of biodiesel fuel from waste edible oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 11, 838–857, 2007

Tsuchiya T, Shiotani H, Goto S, Sugiyama G, Maeda A. Japanese standards for diesel fuel containing 5% FAME blended diesel fuels and its impact on corrosion. **SAE Technical Paper** No. 2006-01-3303.

Van de Voort, F. R., Sedman, J., Cocciardi, R., Juneau, S. An automated FTIR method for the routine quantitative determination of moisture in lubricants: an alternative to Karl Fisher titration. **Talanta** 72, 289 – 295, 2007

Valtra Brasil, **Valtra libera uso de biodiesel em seus tratores**. Disponível em <http://www.valtra.com.br/default.aspx?tabid=89&articleid=34>. Acessado em 07 de dezembro de 2010

Volci, G. A., **Comportamento tribológico do anel de primeiro canaleta em motores operando em sistemas flex fuel**. Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, na Área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007

Zhang, Q., Feldman, M., and Peterson, C.L., (1998) Diesel Engine Durability when Fueled with Methyl Ester of Winter Rapeseed Oil. **ASAE Paper** No. 88-1562, St. Joseph, MI.

Zieba-Palus, J.; Koscielniak, P.; **Forensic. Sci. Int.**, 112, 81; Nerín, C.; Domeño, C.; García, J. I.; Alano, A.; **Chemosphere** 1999, 38, 1533, 2000

Wakuri, Y. Hamatake, T. Soejima, M. and Kitahara, T. Piston ring friction in internal combustion engines. **Tribology International**, Vol. 25(5). pp. 209-308, 1992

Wattermann e Perquin, **Proc. Academic Science**. Amsterdam, 27, 83 [S.I], [S.n] (1924)

Wessels, H. Results of a collaborative study on determination of polar compounds in frying fats. **Pure Applied Chemistry**, v. 55, n. 8, p. 1381-1385, 1983

Wust, E. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. 2004. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade Regional de Blumenau - URB, Blumenau, 2004.

Yust, C. S., Crouse, R. S., Melting at Particle Impact Sites During Erosion of Ceramics, **Wear**, Vol. 51, 1978, pp. 193-196

APÊNDICE A

A.1 Propriedades dos óleos lubrificantes

Uma vez que esta pesquisa tem como objeto central estudar algumas relações existentes entre um combustível e um óleo lubrificante, algumas definições se tornam necessárias para uma melhor abordagem do assunto. Muitas propriedades dos lubrificantes podem ser analisadas para a seleção de um óleo em função da sua aplicação. Em altas temperaturas, os óleos se decompõem ou degradam pela ação do calor ou por oxidação [Stachowiak e Batchelor, 2005]. Tal degradação acaba por afetar não apenas o óleo, mas também por causar a falha nos componentes mecânicos que deveriam ser lubrificados por este óleo. Desta forma, algumas das principais propriedades dos fluídos são apresentadas a seguir.

Ponto de fluidez – é a menor temperatura na qual um fluído é capaz de escoar. Esta é uma importante característica dos óleos lubrificantes e combustíveis que trabalham em sistemas a baixas temperaturas e representa a temperatura na qual os compostos parafínicos começam a se precipitar [Hamrock et al, 2004]. Quando o fluído pára de escoar, significa que seu estado é altamente viscoso, apresentando cristalização de ceras.

Ponto de fulgor – esta é a menor temperatura na qual o fluído começa a liberar vapores capazes de entrar em combustão [Stachowiak e Batchelor, 2005]. É um parâmetro importante do ponto de vista de segurança do óleo lubrificante.

Evaporação e volatilidade – em altas temperaturas, os óleos mais viscosos e as graxas tendem a endurecer e eventualmente, secar pela evaporação. Os componentes voláteis do lubrificante podem ser perdidos através da evaporação, resultando em um aumento significativo da viscosidade, com conseqüente perda do efeito de lubrificação do óleo.

Estabilidade à oxidação – é definida como a resistência de um fluído à quebra ou rearranjo molecular a altas temperaturas na presença do ar atmosférico. Óleos lubrificantes podem oxidar quando expostos ao ar, especialmente em elevadas temperaturas, o que acaba por reduzir drasticamente a sua vida útil [Jones e Scot, 1983]. A taxa de oxidação depende do grau de refino do óleo, da temperatura, da presença de catalisadores metálicos e das condições de operação. O mecanismo de oxidação de óleos é um processo complexo uma vez que diferentes compostos são produzidos em diferentes temperaturas. Uma forma de melhorar a estabilidade à oxidação em óleos lubrificantes é através da remoção de hidrocarbonetos aromáticos e moléculas contendo enxofre, oxigênio e nitrogênio, o que pode ser conseguido

através do refino [Colclough, 1987]. Desta forma, quanto mais refinado for o óleo, mais estável à oxidação ele é. Também se pode utilizar aditivos que atacam os hiperóxidos formados no estágio inicial da oxidação, os quais produzem ácidos, sabões ou outros compostos que degradam a qualidade do óleo. Assim sendo, a estabilidade à oxidação é um parâmetro muito importante para os óleos lubrificantes, especialmente quando se requer uma vida útil mais prolongada para o mesmo.

Estabilidade térmica – definida como a resistência de um fluído à quebra ou rearranjo molecular em altas temperaturas, a estabilidade térmica é um parâmetro importante para óleos que trabalham nestas condições, mesmo não havendo contato direto com o ar atmosférico. Destaca-se que a estabilidade térmica dos óleos pode ser melhorada pelo seu refino, mas não pela utilização de aditivos [Jones e Scott, 1983].

Número de neutralização – se refere à quantidade, em mg de hidróxido de potássio (KOH) por grama de óleo, necessária para neutralizar a acidez ou alcalinidade presente no lubrificante ou no combustível em questão. Para fluídos de caráter ácido, é comum expressar este parâmetro como número de acidez, fazendo referência ao material ácido presente no óleo [Stachowiak e Batchelor, 2005].

Resíduo de carbono – este parâmetro se refere à formação de resíduos sólidos, oriundos do aquecimento do fluído a temperaturas acima de 300°C na ausência de ar [Fowle, 1967]. Estes depósitos são indesejáveis e o resíduo de carbono torna-se, então, uma alternativa para indicar a tendência de um determinado fluído gerar este tipo de resíduo.

Índice de refração – representa a relação entre a velocidade de um determinado comprimento de onda de luz no ar e a velocidade do mesmo comprimento de onda de luz no fluído em análise, através do refratômetro de Abbe. É um parâmetro sensível à composição do fluído e seu valor pode ser estimado pela Equação A.1.1:

$$\frac{(n^2 - 1)}{n^2 + 2} = \rho.C \quad (\text{A.1.1})$$

n = índice de refração do lubrificante;

ρ = massa específica do óleo lubrificante / combustível em análise (g/cm³)

C = constante, determinada em função de cada tipo de fluído.

Além dos parâmetros anteriormente citados, contaminantes e impurezas, tais como água, enxofre ou cinzas podem alterar significativamente as propriedades dos fluídos.

Teor de água – é a quantidade de água presente no lubrificante expressa em ppm, percentual em volume ou percentual em peso. Conforme Stachowiak e Batchelor, 2005, este

contaminante interfere diretamente na corrosão e na oxidação do lubrificante, pois óleos misturados com água produzem emulsões, cuja capacidade de carga é muito inferior à capacidade de carga de um óleo puro, o que se traduz em maiores níveis de desgaste das superfícies em movimento relativo.

Teor de enxofre – o enxofre é um elemento com características de suportar altas pressões e temperaturas, garantindo aos fluídos lubrificantes a capacidade de manter um filme lubrificante adequado mesmo em condições mais severas. Todavia, é bastante corrosivo, o que pode reduzir significativamente a vida útil do óleo lubrificante.

Teor de cinzas – este parâmetro é obtido medindo-se a quantidade de material não queimado após a combustão do fluído. No caso de óleos lubrificantes, este material normalmente é retido no sistema de filtragem de óleo, podendo ser composto por produtos de desgaste, produtos de decomposição sólida ou poeira do ar ambiente. Em termos práticos, é uma forma de monitorar óleos lubrificantes quanto à presença de impurezas indesejadas e alguns tipos de aditivos.

APÊNDICE B

B.1. Resultados da caracterização do biodiesel

Tabela B.1.1 – Caracterização das duas bateladas de biodiesel utilizadas durante os ensaios

Parâmetro	Unidade	Biodiesel de OGR sem BHA	Biodiesel de OGR com BHA	Padrão ANP
Aspecto visual	-	límpido	*	LII
Massa Específica a 20°C	kg/m	880,2	881,2	850 – 900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	5,89	4,83	3,0 – 6,0
Teor de Água (máx)	g/kg	2,8	1,76	0,5
Ponto de Fulgor (mín)	°C	>180	>180	100
Teor de Éster (mín)	% (m/m)	92,5	92	96,5
Cinzas Sulfatadas (máx)	% (m/m)	<0,01	0,05	0,05
Enxofre Total (máx)	mg/kg	18,1	4,2	50
Sódio + Potássio (máx)	mg/kg	<0,5	0,9	5
Corrosividade ao Cobre, 3h a 50°C (máx)	-	1	1	1
Número de Cetano	-	54,6	55,2	Não especificado
Ponto de entupimento de filtro a frio (máx)	°C	-5	-6	19
Glicerina Livre (máx)	% (m/m)	<0,01	0,02	0,02
Monoglicérides	% (m/m)	0,51	0,43	Não especificado
Diglicérides	% (m/m)	0,28	0,35	Não especificado
Triglicérides	% (m/m)	1,2	1,06	Não especificado
Glicerina Total (máx)	% (m/m)	0,3	0,26	0,25
Estabilidade à Oxidação 110°C (mín)	h	0,8	5,3	6
Índice de acidez (máx)	mg KOH/g	0,41	0,39	0,5
Resíduo de carbono (máx)	% massa	0,02	0,04	0,05

*Turvo

APÊNDICE C

C.1 Custos envolvidos na aplicação da metodologia proposta

Uma vez que a metodologia proposta tem caráter de aplicação prática, é interessante que a mesma apresente não apenas viabilidade técnica, mas também econômica. Desta forma, a Tabela 4.3 apresenta um levantamento dos custos envolvidos ao longo dos ensaios realizados, na intenção de fornecer uma ordem de grandeza referente à aplicação desta metodologia. Para tanto, se fazem necessários alguns esclarecimentos:

- o custo referente à reforma do motor se refere às duas manutenções realizadas no motor ensaiado, cada uma realizada ao final de uma etapa da pesquisa.

- o custo de caracterização do biodiesel se refere a um orçamento fornecido por laboratório credenciado para duas caracterizações físico-químicas de combustível. Destaca-se que o número de amostras a serem caracterizadas depende da quantidade de anti-oxidantes que serão avaliados, o que influencia no custo das caracterizações.

- o custo de análise do lubrificante, separados em custo de mão de obra e custo de reagentes, se refere apenas às análises dos parâmetros propostos por esta metodologia.

- o custo do anti-oxidante se refere ao custo do BHA adquirido no mercado nacional.

- o custo do biodiesel se refere ao custo de produção final do biodiesel produzido a partir de OGR, em uma usina de propriedade da Afubra, instalada no distrito de Rincão Del Rey, no interior de Santa Cruz do Sul/RS, não tendo nenhuma relação com o preço do biodiesel comercial brasileiro.

- o custo de acompanhamento dos ensaios se refere ao valor homem-hora de um operador de máquinas acompanhando o funcionamento do moto-gerador abastecido por biodiesel durante as duas etapas dos ensaios.

- o custo de análise da contaminação do lubrificante por metais se refere ao valor de duas análises de contaminação para onze elementos metálicos diferentes. Este custo será diferente caso se deseje monitorar uma quantidade diferente de metais no lubrificante.

- o custo de aquisição do motor se refere ao valor do motor Tramontini TR 22 utilizado nos ensaios. Tal custo, obviamente, será modificado em função do tipo de motor a ser ensaiado.

- o custo de aquisição do gerador refere-se ao modelo/marca do equipamento utilizado nas pesquisas, adquirido junto à Tramontini Implementos Agrícolas.

Tabela C.1.1 – Custos envolvidos na aplicação da metodologia proposta

Atividade		Custo
Custo da reforma e manutenção do motor	Mão de obra	R\$ 1.760,00
	Materiais	R\$ 2.470,00
Caracterização do biodiesel		R\$ 2.640,00
Custo da análise físico-química do lubrificante	Mão de obra	R\$ 400,00
	Materiais	R\$ 100,00
Custo do anti-oxidante		R\$ 500,00
Custo do biodiesel		R\$ 1.216,00
Custo de acompanhamento do moto-gerador durante os ensaios		R\$ 448,00
Análise da contaminação do lubrificante por metais		R\$ 1.500,00
Custo de aquisição do motor		R\$ 4.200,00
Custo de aquisição do gerador		R\$ 4.625,00
CUSTO TOTAL		R\$ 19.859,00

APÊNDICE D

D.1. Registro fotográfico referente às condições do motor ao final dos ensaios



Figura D.1.1 – Aspecto superficial da árvore de manivelas ao final dos ensaios com biodiesel



Figura D.1.2 – Aspecto superficial do mancal e da engrenagem de transmissão da árvore de manivelas ao final dos ensaios com biodiesel



Figura D.1.3 – Aspecto superficial do pino da biela ao final dos ensaios com biodiesel



Figura D.1.4 – Aspecto superficial do cabeçote e das válvulas ao final dos ensaios com biodiesel



Figura D.1.5 – Aspecto da bucha da cabeça da biela ao final dos ensaios com biodiesel



Figura D.1.6 – Aspecto do mancal de apoio do eixo de comando de válvulas ao final dos ensaios com biodiesel

APÊNDICE E

E.1. Correlação entre as propriedades do óleo lubrificante durante os ensaios

Tabela E.1.1 – Matriz de correlação de Pearson entre as variáveis do óleo lubrificante durante a primeira etapa dos ensaios

	Tempo	ρ	ν	μ	TAN
Tempo	1,000				
ρ	0,019	1,000			
ν	-0,850	-0,249	1,000		
μ	-0,834	-0,279	0,999	1,000	
TAN	0,965	0,050	-0,924	-0,914	1,000

Tabela E.1.2 – Matriz de correlação de Pearson entre as variáveis do óleo lubrificante durante a segunda etapa dos ensaios

	Tempo	ρ	ν	μ	TAN
Tempo	1,000				
ρ	0,079	1,000			
ν	-0,746	-0,852	1,000		
μ	-0,749	-0,852	1,000	1,000	
TAN	0,988	0,841	-0,754	-0,756	1,000

APÊNDICE F

F.1. Variações do espectro do óleo lubrificante ao longo da primeira etapa dos ensaios

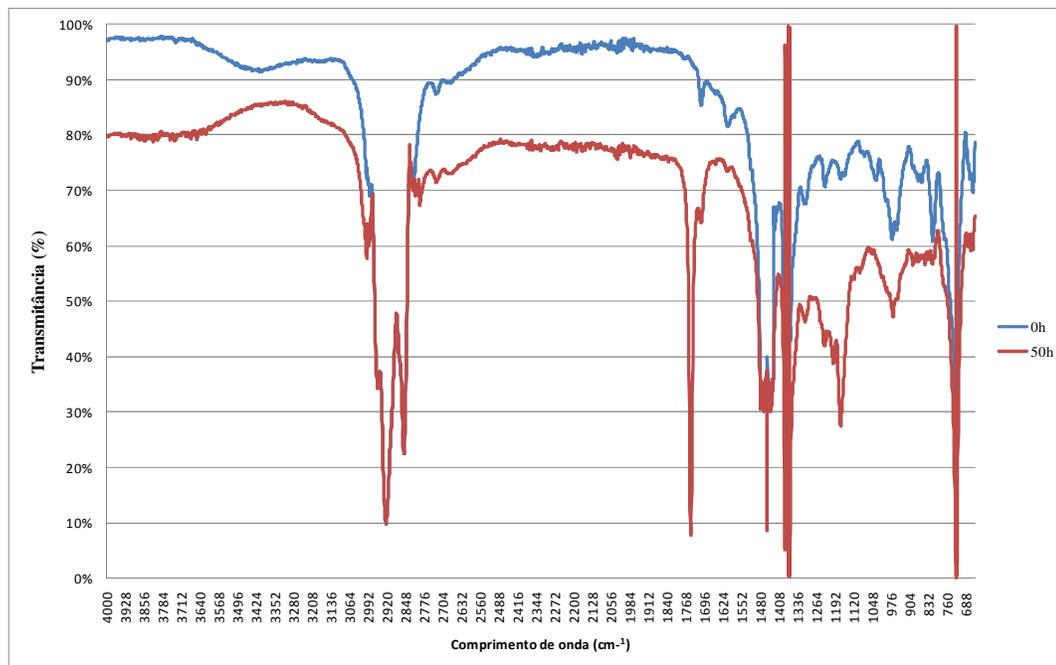


Figura F.1.1 – Variação do espectro do óleo lubrificante entre 0 h e 50 h de uso

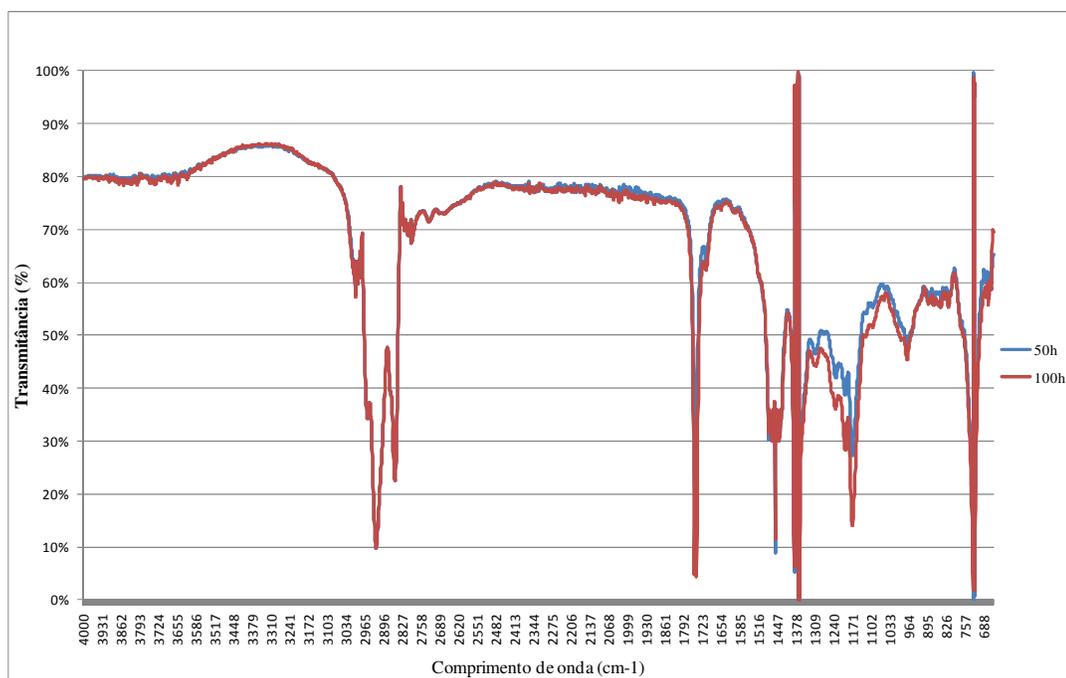


Figura F.1.2 – Variação do espectro do óleo lubrificante entre 50 h e 100 h de uso

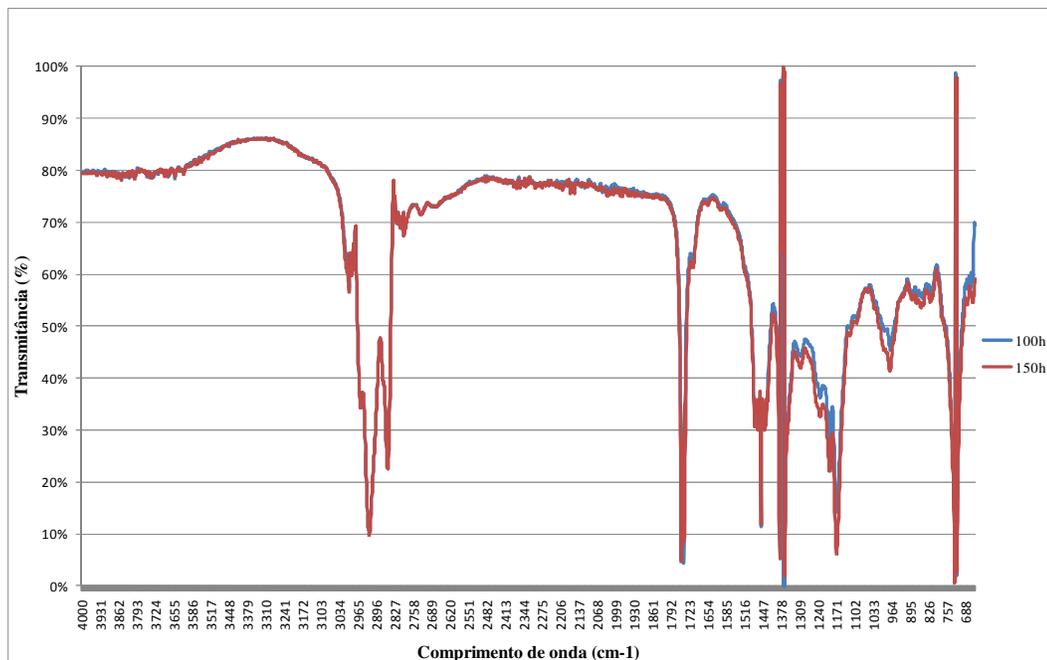


Figura F.1.3 – Variação do espectro do óleo lubrificante entre 100 h e 150 h de uso

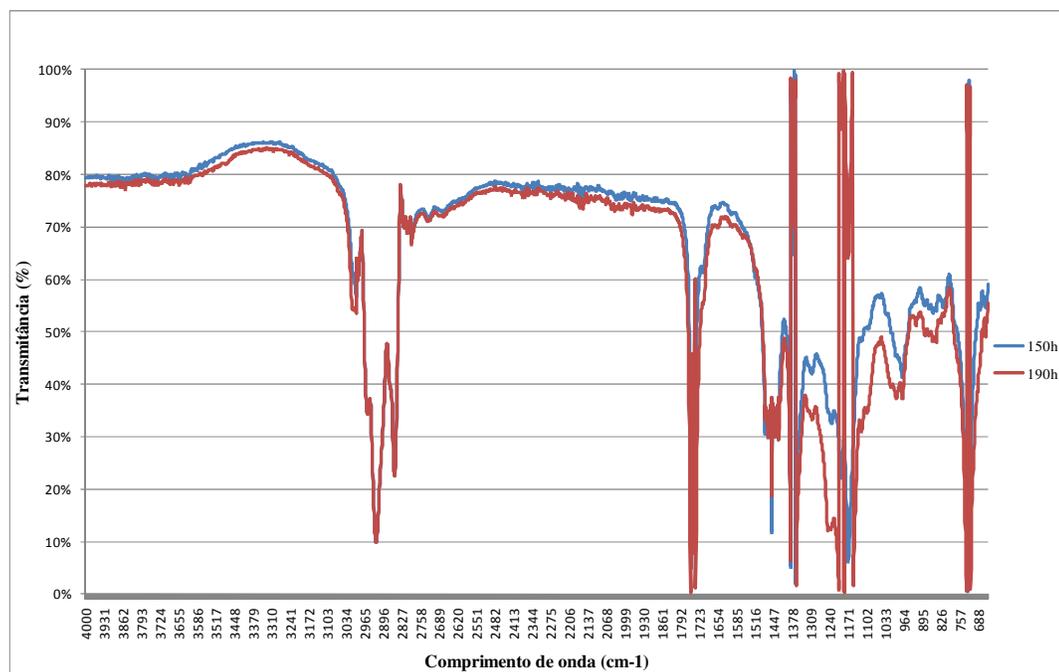


Figura F.1.4 – Variação do espectro do óleo lubrificante entre 150 h e 190 h de uso

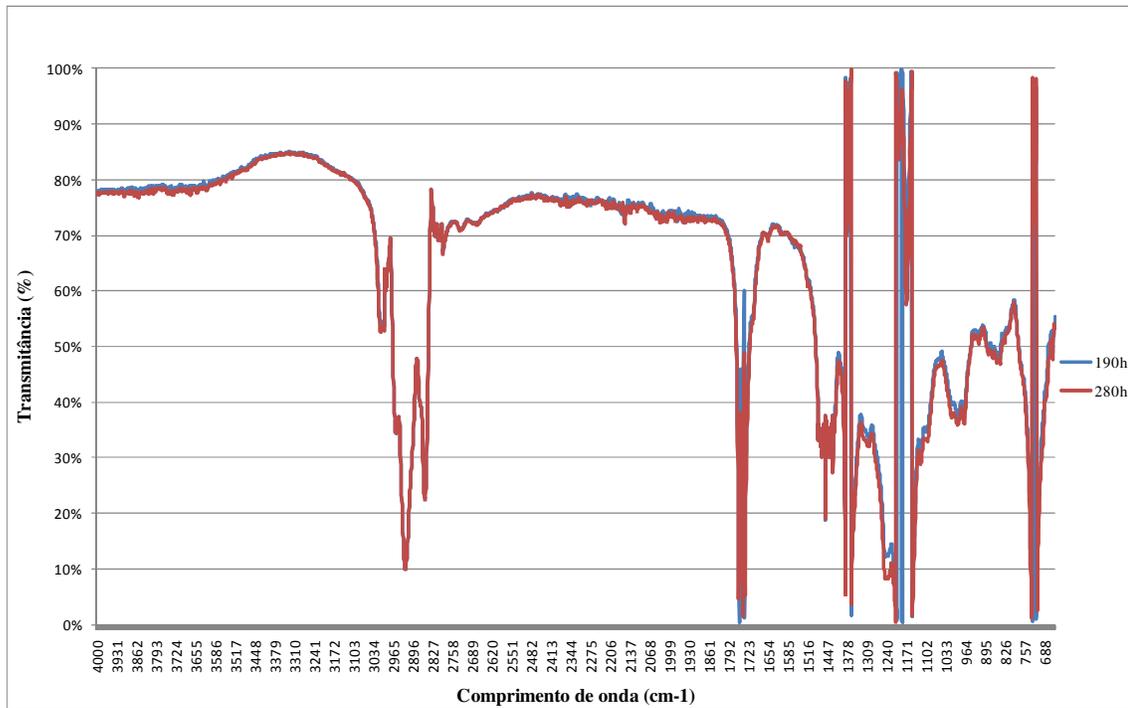


Figura F.1.5 – Variação do espectro do óleo lubrificante entre 190 h e 280 h de uso

F.2. Variações do espectro do óleo lubrificante ao longo da segunda etapa dos ensaios

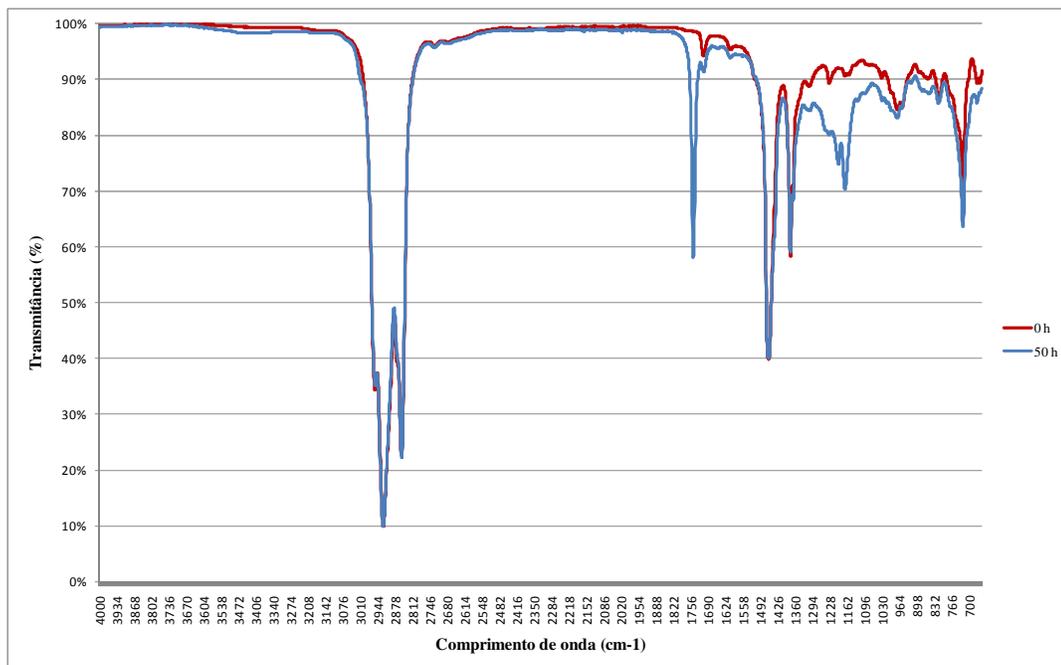


Figura F.2.1 – Variação do espectro do óleo lubrificante entre 0 h e 50 h de uso

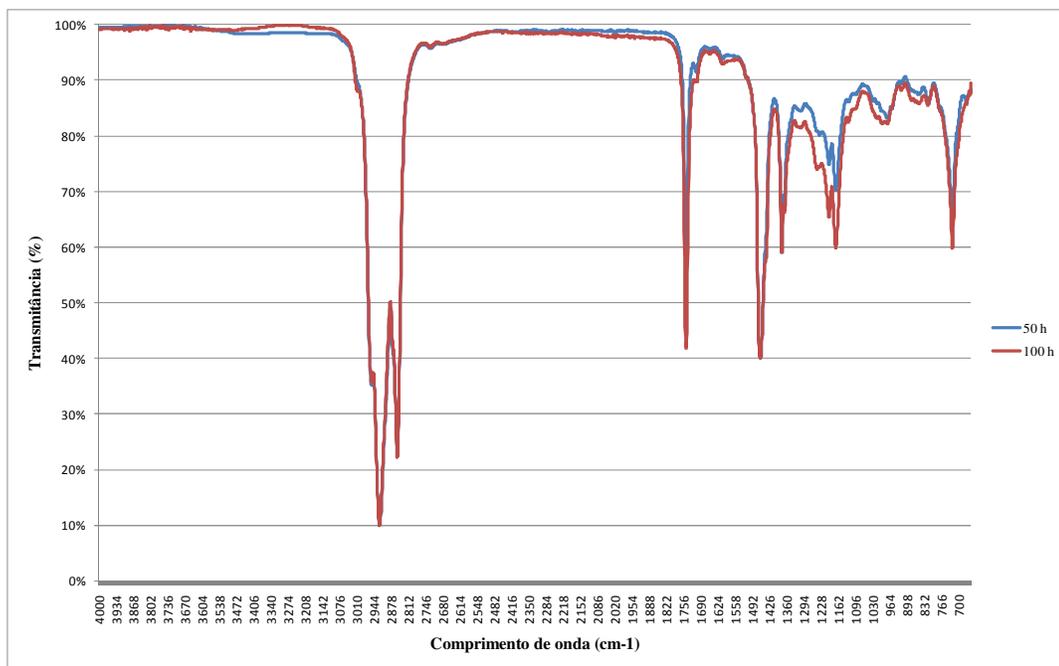


Figura F.2.2 – Variação do espectro do óleo lubrificante entre 50 h e 100 h de uso

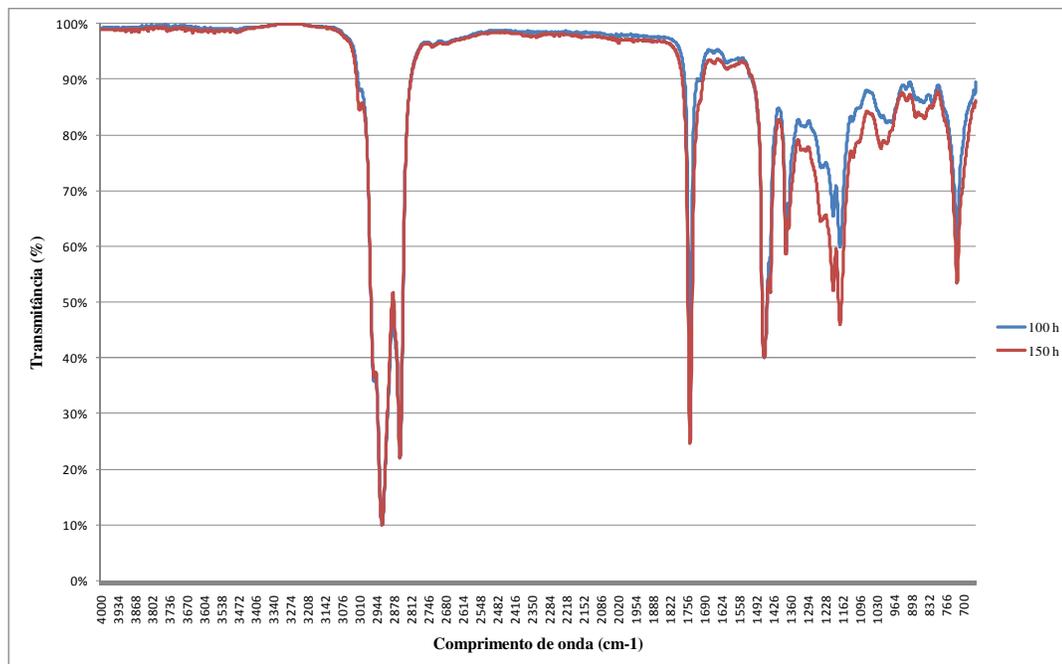


Figura F.2.3 – Variação do espectro do óleo lubrificante entre 100 h e 150 h de uso

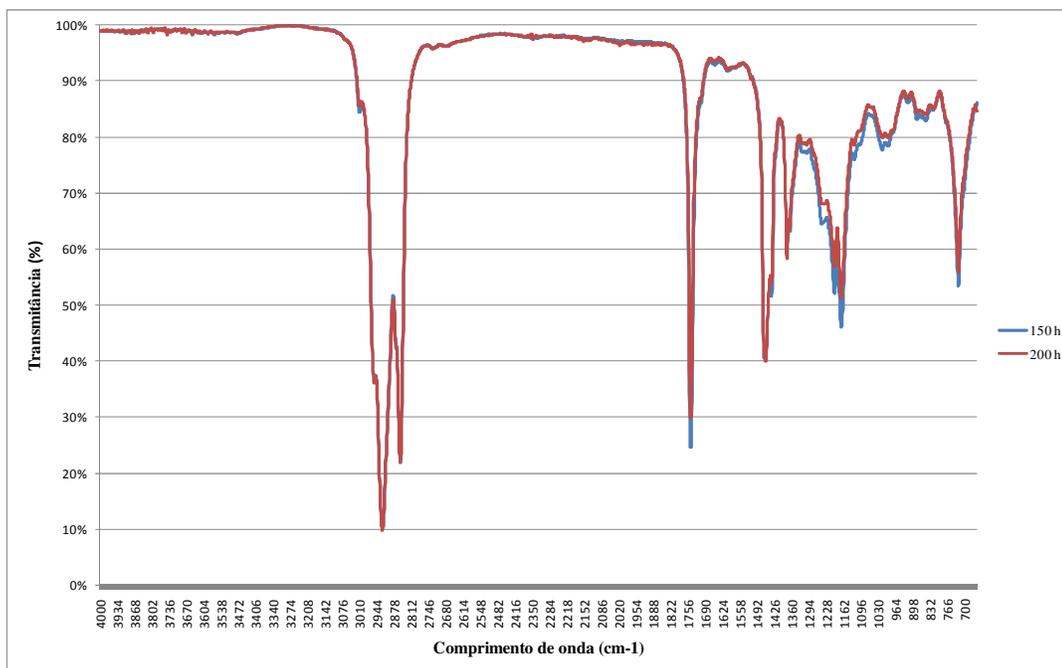


Figura F.2.4 – Variação do espectro do óleo lubrificante entre 150 h e 200 h de uso

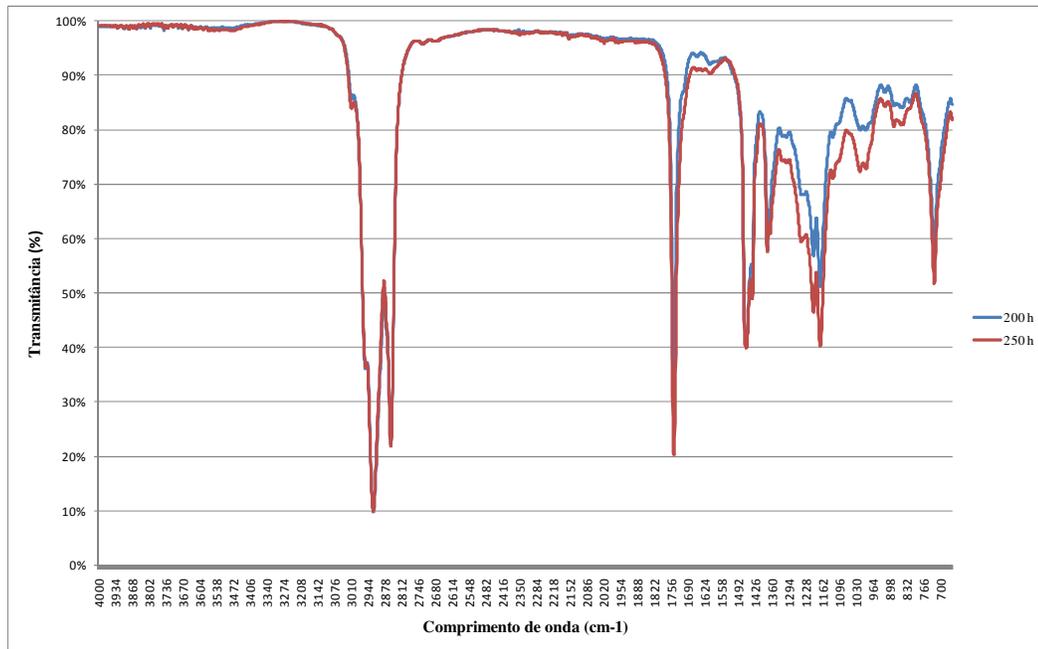


Figura F.2.5 – Variação do espectro do óleo lubrificante entre 200 h e 250 h de uso

APÊNDICE G

G.1 – Matriz de correlação de Pearson referente à contaminação de metais e propriedades do lubrificante

Tabela G.1.1 – Coeficientes de Pearson para primeira etapa dos ensaios

	ν	TAN	φ Al	φ Fe	φ Cr	φ Cu	φ Mg	φ Mn	φ Pb	φ Zn
ν	1,00									
TAN	-0,92	1,00								
Al	-0,81	0,83	1,00							
φ Fe	-0,94	0,92	0,95	1,00						
φ Cr	-0,96	0,98	0,83	0,94	1,00					
φ Cu	-0,98	0,94	0,88	0,98	0,95	1,00				
φ Mg	0,97	-0,95	-0,85	-0,94	-0,96	-0,96	1,00			
φ Mn	-0,98	0,97	0,83	0,94	0,97	0,98	-0,99	1,00		
φ Pb	-0,76	0,89	0,82	0,80	0,85	0,77	-0,87	0,84	1,00	
φ Zn	0,75	-0,83	-0,76	-0,75	-0,79	-0,74	0,88	-0,83	-0,97	1,00

G.2 – Matriz de correlação de Pearson referente à contaminação de metais e propriedades do lubrificante

Tabela G.2.1 – Coeficientes de Pearson para a segunda etapa dos ensaios

	ν	TAN	φ Al	φ Fe	φ Cr	φ Cu	φ Mg	φ Mn	φ Pb	φ Zn
ν	1,00									
TAN	-0,75	1,00								
φ Al	-0,69	0,95	1,00							
φ Fe	-0,71	0,95	0,90	1,00						
φ Cr	-0,54	0,89	0,83	0,97	1,00					
φ Cu	-0,57	0,93	0,84	0,94	0,93	1,00				
φ Mg	0,94	-0,93	-0,87	-0,89	-0,76	-0,80	1,00			
φ Mn	-0,76	0,93	0,88	0,99	0,95	0,91	-0,90	1,00		
φ Pb	-0,86	0,96	0,90	0,97	0,88	0,89	-0,97	0,98	1,00	
φ Zn	0,76	-0,98	-0,96	-0,97	-0,91	-0,92	0,92	-0,97	-0,98	1,00

APÊNDICE H

H.1. Teoria dos erros e incertezas de medição

Sempre que uma medição é realizada, há uma certa dúvida quanto ao resultado obtido. À esta dúvida, chama-se incerteza de medição, que é função de diversos fatores, tais como método de medição, instrumentação utilizada, número de medidas realizadas, entre outras.

Geralmente, a medição pode ser expressa por um valor numérico seguido de sua incerteza e sua unidade. Em determinadas situações específicas, pode ser adotada a notação de potência de dez. Deve-se observar que o número de dígitos decimais utilizado para expressar a medição deve ser o mesmo utilizado para expressar a sua incerteza (Tabela G.1.1).

Tabela H.1.1 – Notação de incerteza de medições

Notação errada	Notação correta
$5,30 \pm 0,0572$	$5,30 \pm 0,06$
$224,5 \pm 12$	225 ± 12
$0,0000400 \pm 0,0000005$	$(400,0 \pm 5) \times 10^{-7}$
$(55 \pm 2,6) \times 10^1$	$(55,0 \pm 3) \times 10^1$ ou $55,0 \pm 2,0$

H.2. Definições pertinentes ao trabalho

Medição – procedimento cujo objetivo é determinar o valor de um mensurando, ou seja, de uma grandeza física específica.

Valor de uma grandeza – expressão quantitativa de uma grandeza física específica, expressa normalmente por um número e a unidade correspondente.

Grandeza – atributo de uma substância ou fenômeno que pode ser identificado qualitativamente e determinado quantitativamente.

Método de medição – seqüência de operações utilizadas na execução das medições, com a finalidade de obter o valor de uma grandeza.

Medida – resultado de uma medição ou o valor atribuído a um mensurando através de um método de medição.

Estimativa – valor de uma estatística usada para estimar um parâmetro de uma população a partir de uma amostra.

Repetibilidade – grau de concordância entre os resultados de sucessivas medições de um mesmo mensurando, observadas as mesmas condições de medição.

Erro – diferença entre o valor verdadeiro e o valor medido. Este parâmetro pode ser classificado em dois tipos: aleatórios e sistemáticos.

Erros aleatórios – são causados por variações imprevisíveis (randômicas) durante o processo de medição. É um parâmetro que não pode ser eliminado mas pode ser reduzido através do aumento do número de observações, tais como imperícia do operador, erros de paralaxe e reflexos do operador.

Erros sistemáticos – são flutuações originárias de falhas de método empregado ou de defeitos do operador, tais como falha na calibração e tempo de resposta de um operador durante as observações.

H.3. Variáveis estatísticas

Média de um conjunto de medidas – representa a melhor estimativa do valor mais provável de um conjunto de medidas, definida pela Equação H.1.1.

$$m = \frac{1}{n} \sum x_i \quad (\text{H.1.1})$$

Desvio padrão de um conjunto de medidas – é o parâmetro que caracteriza a dispersão das medidas e expressa a qualidade das medições. Representa a média das diferenças quadráticas de cada medida até a média, definida pela Equação H.1.2.

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (x_i - m)^2} \quad (\text{H.1.2})$$

Desvio padrão das médias dos valores – é o parâmetro mais indicado para expressar a incerteza da média de um conjunto de medidas em condições de repetitividade. É definido pela Equação H.1.3.

$$s_m = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\text{H.1.3})$$

Variância – corresponde à medida da dispersão estatística de um conjunto de medidas, definida pela Equação H.1.4.

$$Var = s^2 \quad (\text{H.1.4})$$

A expressão do resultado de “n” medições é representada conforme Equação H.1.5.

$$m \pm s_m \quad (\text{H.1.5})$$

H.4. Coeficiente de correlação de Pearson

O coeficiente de correlação de Pearson, obtido a partir da Matriz de Correlação de Pearson, indica o grau de correlação existente entre duas variáveis quaisquer e é uma ferramenta largamente empregada em estatística descritiva. Este coeficiente assume valores entre -1 e +1, onde:

-1: indica uma correlação perfeitamente negativa e linear entre as variáveis em estudo;

0: indica ausência de uma correlação linear entre as variáveis, podendo, entretanto, haver uma correlação não linear;

+1: indica uma correlação perfeitamente positiva e linear entre as variáveis em estudo.

De uma forma geral, coeficientes de Pearson superiores à 0,7 representam uma forte correlação entre as variáveis em estudo, enquanto coeficientes de Pearson inferiores à 0,3 indicam que esta correlação é bastante fraca.

ANEXO A

A.1. Medidas e ajustes nos motores Tramontini

Medidas e Ajustes dos Motores Diesel Tramontini									
Itens / Tipo	R180		R190		S195/S1100/TR18		TR22		
	Medidas	Desg. Máx.	Medidas	Desg. Máx.	Medidas	Desg. Máx.	Medidas	Desg. Máx.	
1	Folga do virabrequim e mancais de apoio	-	-	-	-	0,08-0,12	0,25	-	-
2	Folga da biela com virabrequim	0,05-0,10	0,2	0,05-0,16	0,25	0,05-0,118	0,25	0,05-0,12	0,25
3	Folga da cabeça da biela com pino pistão	0,02-0,05	0,1	0,02-0,054	0,12	0,02-0,056	0,12	0,02-0,05	0,12
4	Folga do pino Pistão com Pistão	0,005-0,02	0,035	0,0055-0,02	0,035	0,006-0,02	0,035	0,006-0,022	0,035
5	Folga entre Pistão e cilindro	0,05-0,02	0,4	0,10-0,14	0,4	0,016-0,0225	0,42	0,016-0,023	0,45
6	Folga da válvula de admissão com guias	0,03-0,05	0,3	0,03-0,051	0,3	0,03-0,055	0,3	0,03-0,05	0,3
7	Folga da válvula de escape com guias	0,03-0,07	0,3	0,04-0,06	0,3	0,032-0,072	0,3	0,035-0,075	0,3
8	Folga do eixo com as buchas dos balancins	0,015-0,05	0,2	0,015-0,051	0,2	0,016-0,052	0,2	0,015-0,051	0,2
9	Folga do eixo comando de válvulas com buchas frontal	-	-	-	-	0,035-0,089	0,25	0,036-0,091	0,25
10	Folga do eixo comando de válvulas com buchas traseira	-	-	-	-	0,03-0,093	0,25	0,033-0,095	0,25
11	Folga do eixo comando com bloco	0,035-0,098	0,45	0,035-0,098	0,45	-	-	-	-
12	Folga do eixo engrenagem regulador centrifugo	-	-	-	-	0,02-0,066	0,25	0,022-0,068	0,25
13	Folga eixo da manivela com buchas	0,04-0,10	0,25	0,04-0,11	0,25	0,04-0,12	0,25	0,05-0,14	0,25
14	Folga do comando com buchas	0,03-0,08	0,25	-	-	-	-	-	-
15	Folga axial do eixo da manivela	0,36-1,56	1,7	0,16-0,86	1	0,56-1,26	1,5	0,55-1,31	1,5
16	Folga axial do virabrequim	0,10-0,30	0,4	0,10-0,30	0,4	0,15-0,25	0,4	0,10-0,30	0,4
17	Folga da válvula de admissão	0,2	-	0,25	-	0,35	-	0,35	-
18	Folga da válvula de escape	0,2	-	0,25	-	0,45	-	0,45	-
19	Folga entre pontos 1ªanel (fogo)	0,30-0,45	3	0,30-0,40	3	0,30-0,50	3	0,30-0,50	3
20	Folga entre pontos 2ªanel (compressão)	0,25-0,55	3	0,30-0,40	3	0,25-0,45	3	0,25-0,45	3
21	Folga entre pontos 3ªanel (óleo)	0,25-0,50	3	0,25-0,30	3	0,25-0,45	3	0,25-0,45	3
22	Folga entre pontos 4ªanel	0,25-0,50	3	0,25-0,30	3	-	-	-	-
23	Medida STD dos mancais de linha do virabrequim	-	-	-	-	70,0 (-0,05)	-	-	-
24	Medida STD do mancal de biela do virabrequim	45,0 (-0,04)	0,25	52,0 (-0,06)	0,25	65,0 (-0,05)	0,25	68,0 (-0,06)	0,25
25	Diâmetro da biela	45,0 (+0,04)	0,25	52,0 (+0,05)	0,25	65,0 (+0,04)	0,25	68,0 (+0,05)	0,25
26	Diâmetro do cilindro	-	-	89,95 (+0,02)	-	-	-	-	-
27	Diâmetro do pistão	-	-	89,85 (-0,02)	-	-	-	-	-

Obs.: Medidas em (mm)

Figura A.1.1 – Medidas e ajustes dos motores diesel Tramontini (Fonte: Tramontini, 2003)