

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA E DE MATERIAIS**

FLÁVIO MARCOS DE MELO PEREIRA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO ÓLEO LUBRIFICANTE EM MOTORES
ALIMENTADOS COM BIODIESEL B100**

DISSERTAÇÃO

**CURITIBA
2015**

FLÁVIO MARCOS DE MELO PEREIRA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO ÓLEO LUBRIFICANTE EM MOTORES
ALIMENTADOS COM BIODIESEL B100**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Área de Concentração em Engenharia Térmica, do Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, do Câmpus de Curitiba, da UTFPR.

Orientador: Prof. José A. A. Velásquez Alegre, Dr.

CURITIBA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

P436e Pereira, Flávio Marcos de Melo
2015 Estudo da degradação do óleo lubrificante em motores alimentados com biodiesel B100 / Flávio Marcos de Melo Pereira .-- 2015.
145 f.: il.; 30 cm

Texto em português, com resumo em inglês.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2015.
Bibliografia: f. 126-131.

1. Biodiesel. 2. Óleos lubrificantes - Biodegradação. 3. Óleos lubrificantes - Viscosidade. 4. Motor diesel - Desempenho. 5. Desgaste mecânico. 6. Óleos vegetais como combustível. 7. Impacto ambiental. 8. Transportes coletivos - Curitiba (PR) - Estudo de casos. 9. Engenharia mecânica - Dissertações. I. Velásquez Alegre, José Antônio Andrés, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. III. Título.

CDD 22 - 620.1

Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba

TERMO DE APROVAÇÃO

FLÁVIO MARCOS DE MELO PEREIRA

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO ÓLEO LUBRIFICANTE EM MOTORES ALIMENTADOS COM BIODIESEL B100

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Engenharia de Ciências Térmicas e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais.

Prof. Paulo César Borges, Dr.
Coordenador do Programa

Banca Examinadora

Prof. José A. A. Velásquez Alegre, Dr. Eng.
UTFPR

Prof. Cláudio R. Ávila da Silva Jr, Dr. Eng.
UTFPR

Prof. Ricardo Diego Torres, PhD.
PUC-PR

Curitiba, 27 maio de 2015

AGRADECIMENTOS

A Deus por me proporcionar saúde e força para concretizar mais esta etapa de minha vida.

À minha querida esposa Glória pelo apoio e incentivo a cada escolha tomada.

Aos meus queridos filhos Flávio e Camilla por simbolizarem a necessidade das decisões tomadas.

Aos meus pais Marina (in memoriam) e Acácio, que com gestos e atitudes simples indicaram para mim os caminhos da oportunidade na vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. José A. A. Velásquez Alegre pela maturidade expressa na condução de sua orientação e simplicidade na transmissão de seus conhecimentos.

Ao Professor Jorge Luiz de Sá Riechi pelo incentivo e auxílio no step inicial deste trabalho.

Aos meus amigos: Jairo Lavarda e Leon Peres pelo companheirismo e amizade, que contribuem com o meu crescimento de diferentes maneiras.

À Auto Viação Redentor Ltda, em especial aos colaboradores José Carlos Travain e Ricardo Alexandre Magalhães de Abreu.

À Chevron do Brasil lubrificantes Ltda., em especial ao colaborador Silvio Riolfi Junior.

À Nórdica Veículos S.A., em especial ao colaborador Valdecir de Oliveira.

À URBS - Urbanização de Curitiba S.A., em especial ao colaborador Elcio Karas.

À Volvo do Brasil Ltda., em especial aos colaboradores André Klostermann, Juscelino A. Teixeira e Luís Ronconi.

Meus agradecimentos também a todos os colegas de trabalho da AGERGS, familiares, amigos e alunos que, de alguma forma, contribuíram e torceram pela conclusão deste trabalho.

RESUMO

A crescente preocupação com a poluição ambiental nos centros urbanos tem motivado a adoção de medidas que visam a reduzir o impacto que os agentes poluidores causam. Na cidade de Curitiba, PR, esta preocupação levou os órgãos reguladores do transporte urbano a fomentar o uso do biodiesel B100 como combustível para um conjunto de 34 ônibus da frota da cidade. Entretanto, a adoção desta medida trouxe a necessidade de garantir a vida útil dos motores, o que foi feito definindo-se um plano de manutenção muito mais conservador que o usual, e que previa a troca do óleo lubrificante com o dobro da frequência normalmente praticada. A proposta deste trabalho de mestrado foi a de fazer um estudo que possa subsidiar cientificamente a definição da frequência de troca do lubrificante nos veículos abastecidos com biodiesel B100 no transporte urbano de Curitiba. Para isto, ao longo de um período de 18 meses, o lubrificante desses veículos foi periodicamente analisado, a fim de caracterizar a evolução de seu estado, bem como a degradação de seu desempenho pelo uso em conjunto com o biodiesel B100. Para obter uma representatividade estatística, tais análises foram feitas em uma população de sete veículos, quatro dos quais eram alimentados com biodiesel B100 e três com óleo diesel convencional, sendo que estes últimos serviam como referência para comparação. As características do lubrificante que foram levadas em conta durante o estudo incluem a viscosidade, a basicidade, a acidez, a oxidação, a contaminação por fuligem, a contaminação por compostos nitrogenados, a contaminação por água, bem como os teores de ferro, chumbo, alumínio, cobre, cromo, silício e molibdênio, elementos estes que tipicamente provêm do desgaste de componentes do motor. O estudo permitiu identificar a viscosidade como a característica que mais se degrada com o envelhecimento do lubrificante pelo seu uso concomitante com o combustível B100. Assim, este parâmetro foi o fator determinante para caracterizar, com base nos resultados obtidos no estudo, que a vida útil do lubrificante deve ser de 9.900 km para o caso de veículos biarticulados, e de 13.100 km para os veículos articulados. Cumpre ressaltar que a realização deste estudo só foi possível pelo interesse e pela colaboração das empresas que juntamente com a UTFPR fizeram parte do projeto LUB-B100: Chevron Brasil Lubrificantes (fabricante de óleos lubrificantes), Volvo do Brasil (montadora de ônibus), Auto Viação Redentor (permissionária do transporte urbano de Curitiba), Nórdica Veículos S. A. (concessionária de veículos) e URBS – Urbanização de Curitiba S. A. (fiscalizadora e reguladora do transporte urbano coletivo de Curitiba).

Palavras-chave: Biodiesel B100; Degradação do óleo lubrificante em motores diesel; Análise do desempenho de lubrificantes para motores; Vida útil do lubrificante para motores.

ABSTRACT

A STUDY OF LUBRICANT OIL DEGRADATION IN ENGINES FUELED WITH BIODIESEL B100.

The increasing levels of pollution in urban centers have induced the adoption of mitigating measures in order to reduce negative consequences. In Curitiba, Southern Brazil, the office that regulates urban passenger transport in the city has promoted the use of pure biodiesel (B100) as fuel for a fleet of 34 buses. However, as this measure was put into practice, concerns related to a possible reduction of engine service life were raised, thus forcing the vehicles-owner companies to adopt a conservative maintenance plan, which doubled the frequency of lubricant oil replacement. This was the opportunity for the present study, which aimed to define on a scientific basis the frequency of lubricant oil replacement in engines fueled with biodiesel B100. In order to characterize both the evolution of lubricant oil degradation, as well as the deterioration of lubricant performance due to the use of biodiesel B100, samples of engine lubricant were collected and analyzed along 18 months. Additionally, aiming to confer statistical representativeness to collected data, a population of 7 buses was considered, four of these being fueled with biodiesel B100, while the other 3 with conventional diesel fuel, thus the latter group served as a reference for comparisons. The following parameters of the lubricant oil were measured and analyzed: viscosity, basicity, acidity, oxidation, contamination by soot, contamination by nitrogenous substances, contamination by water, as well as contents of iron, lead, aluminum, copper, chrome, silicon and molybdenum, which are elements typically originated from the wear of metallic components. The conducted study allowed to point out the viscosity as the lubricant parameter that is most sensitive to concomitant use with biodiesel B100. Thus, this parameter was decisive to conclude that based on measured data the service life of the lubricant should be 9900 km for bi-articulated buses, and 13100 km for the articulated ones. It is worth mentioning that the completion of this study became possible by virtue of the collaboration with those companies that took part of the project named LUB-B100, together with the Federal University of Technology - Parana. These companies are Chevron Brasil Lubrificantes (a lubricant maker company), Volvo do Brasil (a bus manufacturer company), Auto Viação Redentor (a company that operates the passenger urban transport in Curitiba), Nórdica Veículos S. A. (a Volvo dealership company) and URBS – Urbanização de Curitiba S. A. (the office that regulates the urban passenger transport in Curitiba).

Key-words: Biodiesel B100; Lubricant degradation in diesel engines; Analysis of lubricant performance in diesel engines.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Reação de transesterificação do biodiesel.	25
Figura 2.2 – Emissões médias do impacto do biodiesel para motores de serviço pesado em rodovias, em comparação ao diesel.	33
Figura 3.1 – Coeficiente de atrito vs. parâmetro de filme e regimes de lubrificação. . .	41
Figura 3.2 – Os tipos de lubrificação encontradas em várias partes de um motor. . .	42
Figura 3.3 – A origem dos diferentes óleos básicos.	45
Figura 3.4 – Representação esquemática de um fluido separando duas superfícies. .	54
Figura 3.5 – Curvas lineares e duplas logarítmicas da relação viscosidade-temperatura <i>Ubbelohde-Walther</i>	56
Figura 3.6 – Viscosidade \times temperatura (ASTM D341)	57
Figura 3.7 – Representação do indicador de viscosidade (IV).	58
Figura 3.8 – Variação linearizada da viscosidade com a temperatura para três óleos lubrificantes.	59
Figura 3.9 – Equivalência aproximadas de viscosidade cinemática e Saybolt de lubrificantes industriais e automotivos.	69
Figura 3.10–Motores de ignição por compressão 4 tempos.	71
Figura 3.11–Combustão e contaminantes do óleo lubrificante.	71
Figura 3.12–Produção de borras na tampa de válvulas.	72
Figura 3.13–Depósitos de pistão e travamento de anéis.	73
Figura 3.14–Problemas do motor relacionado a seu sistema de lubrificação.	74
Figura 4.1 – Percurso das linhas de ônibus pela cidade de Curitiba.	79
Figura 4.2 – Etiqueta para rótulo da amostra coletada.	84
Figura 4.3 – Frasco para coleta de amostra com tampa adicional.	85
Figura 4.4 – Conjunto Frasco, mangueira e bomba de sucção para coleta de amostra de óleo lubrificante.	85
Figura 4.5 – Etiqueta de identificação da amostra.	86
Figura 4.6 – Amostra de óleo lubrificante identificada.	86
Figura 4.7 – Planilha de acompanhamento de coletas.	86
Figura 4.8 – Lubrificador preenchendo planilha de acompanhamento de coleta. . . .	87
Figura 4.9 – Viscosímetro capilar	88
Figura 4.10–Espectros gerais de óleo lubrificante novo e usado.	92
Figura 4.11–Princípio de funcionamento do RDE-AES.	94
Figura 5.1 – Média de fuligem encontrada em óleos lubrificantes.	101
Figura 5.2 – Média da análise da viscosidade.	102
Figura 5.3 – Médias de TAN e TBN na análise do óleo lubrificante.	103

Figura 5.4 – Média da formação de nitratos no óleo lubrificante.	104
Figura 5.5 – Média da oxidação do óleo lubrificante.	105
Figura 5.6 – Média do teor de ferro encontrado no óleo lubrificante.	106
Figura 5.7 – Média do teor de cobre encontrado no óleo lubrificante.	107
Figura 5.8 – Média do teor de chumbo no óleo lubrificante.	108
Figura 5.9 – Média do teor de silício nas amostras de óleo.	108
Figura 5.10 – Média do teor de alumínio no óleo lubrificante.	109
Figura 5.11 – Média do teor de cromo encontrada nas amostras de óleo.	110
Figura 5.12 – Média do teor de molibdênio encontrado nas amostras de óleo.	110
Figura 5.13 – Valores médios de contaminação e degradação do óleo do ciclo estendido e normal para veículos biarticulados – B100.	112
Figura 5.14 – Valores médios de elementos de desgaste do óleo do ciclo estendido e normal para veículos biarticulados – B100.	113
Figura 5.15 – Valores médios de contaminação e degradação do óleo do ciclo estendido e normal para veículos articulados - B100.	114
Figura 5.16 – Valores médios de elementos de desgaste do óleo do ciclo estendido e normal para veículos articulados - B100.	115
Figura 5.17 – Veículo HE701 durante inspeção.	118
Figura 5.18 – Visão geral do cabeçote do motor do veículo HE701.	119
Figura 5.19 – (a) roletes do comando de válvulas; (b) engrenagem do comando de válvulas.	119
Figura 5.20 – Válvulas e injetores.	119
Figura 5.21 – Tampa do cárter do motor. Pequena quantidade de fuligem acumulada no lado direito.	120
Figura 5.22 – Virabrequim e parte das bielas.	120
Figura 5.23 – Vista inferior do pistão.	120
Figura 5.24 – Linearização e projeção da tendência de valores de (a) TBN e de (b) viscosidade 100° C nos veículos articulados abastecidos com biodiesel.	122
Figura 5.25 – Linearização e projeção da tendência de valores de elementos de desgaste nos veículos articulados abastecidos com biodiesel.	122
Figura 5.26 – Linearização e projeção da tendência de valores de (a) TBN e de (b) viscosidade 100° C nos veículos biarticulados abastecidos com biodiesel.	123
Figura 5.27 – Linearização e projeção da tendência de valores de elementos de desgaste nos veículos biarticulados abastecidos com biodiesel.	123
Figura 5.28 – Linearização e projeção da tendência de valores de viscosidade a 100°C para os veículos abastecidos a biodiesel.	124
Figura A.1 – Representação de curva de distribuição F	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Resumo dos problemas conhecidos do uso direto de óleos vegetais como combustível em motor diesel.	23
Tabela 2.2 – Especificação do Biodiesel.	26
Tabela 2.3 – Análise comparativa entre o diesel e o biodiesel.	27
Tabela 3.1 – Principais propriedades dos óleos básicos.	46
Tabela 3.2 – Tipos de óleos base.	47
Tabela 3.3 – Classificação e propriedades dos óleos básicos (API e ATIEL)	47
Tabela 3.4 – Composição típica dos lubrificantes.	51
Tabela 3.5 – Propriedades de grande importância dos lubrificantes para várias aplicações.	52
Tabela 3.6 – Efeito dos aditivos sobre diferentes propriedades dos óleos básicos. . .	53
Tabela 3.7 – Características da relação viscosidade-temperatura de diferentes óleos. . .	59
Tabela 3.8 – Especificações de óleos parafínicos.	63
Tabela 3.9 – Classificação API dos óleos lubrificantes para motores à gasolina	64
Tabela 3.10 – Classificação API dos óleos lubrificantes para motores à diesel	65
Tabela 3.11 – Graus de viscosidade SAE para óleos de motor.	68
Tabela 4.1 – Características técnicas dos ônibus utilizados nos ensaios.	77
Tabela 4.2 – Veículos identificados e respectivas quilometragens.	78
Tabela 4.3 – Caracterização do biodiesel B100.	79
Tabela 4.4 – Boletim de conformidade do óleo diesel B S10.	81
Tabela 4.5 – Análise de amostra de óleo sem uso.	82
Tabela 4.6 – Coleta de óleo projeto LUB B100.	84
Tabela 4.7 – Faixas do número de comprimento de onda em que os contaminantes absorvem luz infravermelha.	91
Tabela 4.8 – Indicação de origem/causa desgaste no motor e concentrações limites encontradas na análise óleo lubrificante	95
Tabela 4.9 – Ensaio de óleo lubrificante usado.	97
Tabela 4.10 – Equipamentos para análise de óleos lubrificantes.	98
Tabela 5.1 – Coletas realizadas.	100
Tabela 5.2 – Consumo médio de combustível dos veículos monitorados.	116
Tabela 5.3 – Limites de degradação e de elementos de desgaste do óleo lubrificante. . .	121
Tabela A.1 – Resumo dos parâmetros da ANOVA.	134
Tabela A.2 – Número de amostras, médias e variância para viscosidade a 100°C, TBN e TAN resultantes da análise do óleo usado.	136
Tabela A.3 – Número de amostras, médias e variância para oxidação, nitratação e fuligem resultantes da análise do óleo usado.	137

Tabela A.4 – Número de amostras, médias e variância para alumínio, chumbo e cobre resultantes da análise do óleo usado.	138
Tabela A.5 – Número de amostras, médias e variância para cromo e ferro resultantes da análise do óleo usado.	139
Tabela A.6 – Número de amostras, médias e variância para molibdênio e silício resultantes da análise do óleo usado.	140
Tabela A.7 – Resultados da ANOVA para o ciclo inicial para elementos de desgaste. .	141
Tabela A.8 – Resultados da ANOVA para ciclo inicial para parâmetros de degradação e contaminação.	142
Tabela A.9 – Resultados da ANOVA para o ciclo estendido dos veículos abastecidos com biodiesel, para elementos de desgaste.	143
Tabela A.10 – Resultados da ANOVA para o ciclo estendido dos veículos abastecidos com biodiesel, para degradação e contaminação.	144

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANFAVEA	Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AES	Espectroscopia de Emissão Atômica
AGMA	<i>American Gear Manufacturers Association</i>
AAM	<i>Alliance of Automobile Manufacturers</i>
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
APROBIO	Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ASR	<i>Acceleration Slip Regulation</i>
ATIEL	<i>Association Technique de L'Industrie Européenne des Lubrifiants</i>
B100	Biodiesel puro
B100 _P	Biodiesel de óleo de palma
B100 _{SAS}	Biodiesel de soja, algodão e sebo, nas proporções de 70%, 20% e 10%, respectivamente
BX	Diesel com X% de volume de biodiesel em sua composição.
B/d	Barris por dia
BEA2	<i>Bus Electronic Architecture</i>
CCD	<i>Charge Coupled Device</i>
CCS	<i>Cold Cranking Simulator</i>
Cofins	Contribuição para o Financiamento da Seguridade Social
CG	Cromatógrafo Gasoso
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CVT	Constante de viscosidade-temperatura

DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
EMA	<i>Engine Manufacturers Association</i>
EU	<i>European Union</i>
FAME	<i>Fatty Acid Methyl Ester</i>
FETRANSPOR	Federação das Empresas do Transporte de Passageiros do Estado do Rio de Janeiro
FTIR	<i>Fourier Transformed Infra Red</i>
GTL	<i>Gas-to-liquid</i>
HC	Hidrocarbonetos Totais
HVO	<i>Hydrotreated Vegetable Oil</i>
ICC	Índice de consumo de combustível
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i>
ILSAC	<i>International Lubricant Specification Advisory Committee</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
IV	Índice de viscosidade
LOME	<i>Linseed Oil Methyl Ester</i>
MP	Material Particulado
MRV	<i>Mini-rotary Viscometer</i>
NC	Número de cetano
NBR	Normas Brasileira Registradas
OLUC	Óleo usado ou contaminado
OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
Pasep	Programa de Formação do Patrimônio do Servidor Público
PAO	Polialfaolefinas
PIS	Programa de Integração Social
PIO	Poli-interma-olefina

PBS	Óleo Parafínico Bright Stock
PNL	Óleo Parafínico Neutro Leve
PNM	Óleo Parafínico Neutro Médio
PNP	Óleo Parafínico Neutro Pesado
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
RDE AES	<i>Rotating Disc Electrode Atom Emission Spectrometry</i>
RMC	Região Metropolitana de Curitiba
RME	<i>Rapeseed Methyl Ester</i>
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
SETI/PR	Secretaria de Ciência, Tecnologia e Ensino Superior do Estado do Paraná
SIMEA	Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva
SME	<i>Soybean methyl ester</i>
SUS	<i>Saybolt Universal Seconds</i>
TAN	<i>Total Acid Number</i>
TBN	<i>Total Base Number</i>
TECPAR	Instituto de Tecnologia do Paraná
UFPR	Universidade Federal do Paraná
URBS	Urbanização de Curitiba S.A.
VT	Viscosidade-temperatura
VHVI	<i>Very high viscosity index</i>
XRF	<i>X-Ray fluorescence</i>
ZDDP	Dialquilditiofosfatos de zinco

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área	[m]
C	Constante	[–]
F	Força	[N]
h	Espessura	[m]
K	Constante	[–]
R	Rugosidade	[mm]
T	Temperatura	[mm]
u	Velocidade	[m/s]

Letras gregas

τ	Tensão de cisalhamento	[Pa]
μ	Viscosidade dinâmica	[$Pa \cdot s$]
ρ	Densidade	[kg/m^3]
η	Viscosidade dinâmica	[$Pa \cdot s$]
ν	Viscosidade cinemática	[m^2/s]
Λ	Parâmetro de filme	[–]

Subscritos

$()_A$	Superfície A
$()_B$	Superfície B

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Objetivos	22
1.2	Organização do trabalho	22
2	BIODIESEL	23
2.1	Vantagens da utilização do Biodiesel	27
2.2	Propriedades e características do biodiesel	28
2.3	Alguns trabalhos sobre utilização de biocombustíveis	31
3	ÓLEO LUBRIFICANTE	39
3.1	Degradação dos componentes mecânicos	39
3.1.1	Atrito	39
3.1.2	Desgaste	39
3.1.3	Taxa de desgaste	40
3.1.4	Regimes de lubrificação	41
3.1.5	Funções dos óleos lubrificantes	42
3.2	Constituintes dos Óleos Lubrificantes	44
3.2.1	Óleos Básicos	44
3.2.2	Aditivos	48
3.3	Propriedades dos óleos lubrificantes	53
3.3.1	Cor	53
3.3.2	Viscosidade	54
3.3.2.1	Viscosidade dinâmica	54
3.3.2.2	Viscosidade cinemática	55
3.3.3	Relação da viscosidade e temperatura	55
3.3.3.1	Gráficos ASTM D341	55
3.3.3.2	CVT	56
3.3.3.3	Índice de Viscosidade (IV)	57
3.3.3.4	Medição de viscosidade	60
3.3.3.5	Ponto de fulgor	60
3.3.3.6	Ponto de Fluidez	60
3.3.3.7	Índice de Acidez Total	61
3.3.3.8	Índice de Basicidade Total	61
3.3.3.9	Cinzas	61
3.3.3.10	Resíduo de carbono	61

3.3.3.11	Corrosividade	62
3.3.3.12	Estabilidade à oxidação	62
3.3.3.13	Emulsão	62
3.3.3.14	Evaporação	62
3.3.3.15	Características e tipos de ensaios de óleos básicos parafínicos da ANP	62
3.3.4	Classificação dos óleos lubrificantes	64
3.3.4.1	Classificação API	64
3.3.4.2	Classificação SAE	67
3.4	Desgaste de componentes do motor	70
3.5	Interações lubrificantes e componentes do motor	74
4	ORGANIZAÇÃO E METODOLOGIA	76
4.1	Caracterização dos veículos monitorados	76
4.2	Caracterização do combustível utilizado	79
4.2.1	Caracterização do óleo lubrificante utilizado e frequência de troca de óleo	81
4.2.2	Método de coleta de amostras	84
4.3	Análise de óleo usado do motor	87
4.3.1	Ensaio realizados em óleos lubrificantes usados	88
4.3.1.1	Avaliação do estado do óleo lubrificante	88
4.3.1.2	Verificação do óleo lubrificante para predição das condições do motor	93
4.3.2	Interpretação dos resultados e considerações	94
5	ANÁLISES E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	99
5.1	Apresentação dos resultados para o ciclo inicial	100
5.1.1	Resultados da análise dos contaminantes e da degradação do óleo lubrificante	101
5.1.2	Resultados dos elementos de desgaste presentes nas amostras de óleo lubrificante	105
5.2	Apresentação dos resultados para o ciclo estendido	111
5.2.1	Resultados da análise dos contaminantes, da degradação e dos elementos de desgaste presentes no óleo lubrificante para os veículos biarticulados abastecidos com B100	111
5.2.2	Resultados da análise dos contaminantes, da degradação e dos elementos de desgaste presentes no óleo lubrificante para os veículos articulados abastecidos com B100.	112
5.3	Consumo de combustível e manutenção dos veículos abastecidos com biodiesel	116
5.3.1	Consumo de combustível	116
5.3.2	Aspectos importantes da manutenção dos veículos abastecidos com biodiesel	117

5.3.3	Inspeção visual do motor de veículo abastecido com biodiesel	117
5.4	Projeção dos resultados para troca de carga de óleo dos veículos B100	120
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	125
6.1	Sugestões para trabalhos futuros	126
	REFERÊNCIAS	127
	APÊNDICE A – ANOVA	133
A.1	Teste ANOVA para o ciclo inicial	141
A.2	Teste ANOVA para ciclo estendido	142
	ANEXO A – RELATÓRIO DE ENSAIO 051/2014	145

1 INTRODUÇÃO

O consumo anual de energia no mundo cresceu, em média, 2,5% nos últimos 10 anos, sendo que em 2013 o crescimento comparado a 2012 foi de 2,31%. Neste período, a quota-parte do petróleo caiu continuamente, mas ainda representa a maior fonte primária de energia utilizada, por outro lado o consumo de energia de fontes renováveis cresce rapidamente, mas em pequena base. A China vem reduzindo seu consumo de energia a cada ano que passa, mas ainda é o país que mais consome energia no mundo, importando 58% do petróleo e 30% do gás que utiliza. Estados Unidos, Índia, Alemanha e Brasil vêm em seguida na lista dos maiores consumidores de energia do mundo (BP, 2014)¹.

Nos parágrafos a seguir é apresentada uma perspectiva panorâmica sobre as questões mais importantes que motivam a busca, o desenvolvimento e a utilização de novas fontes de combustíveis. As considerações que serão aqui apresentadas servem como justificativa para a realização deste trabalho de mestrado.

Ao final de 2013, o mundo possuía reservas comprovadas de 1.687,9 bilhões de barris de petróleo, suficientes para 53,3 anos de produção, considerando o nível de produção daquele ano que foi 86,754 milhões de B/d (barris por dia). Os países membros da OPEP continuam a deter a maioria das reservas, o que representa 71,9% do total global. No Brasil as reservas comprovadas de 15,6 bilhões de barris seriam suficientes para satisfazer a demanda do país por 20,2 anos. Os Estados Unidos e a União Europeia estão em posição mais crítica, pois suas reservas para consumo, sem importação, durariam 12,1 e 13 anos respectivamente (BP, 2014).

Preocupados com a depleção das reservas de petróleo, em junho de 2004, os delegados de 154 países reuniram-se em Bonn, Alemanha para a primeira conferência internacional sobre energias renováveis, organizada por um governo. Nessa conferência ficou claro que as percepções globais em relação às energias renováveis se modificaram e que hoje elas são vistas como ferramenta para tratar necessidades como (REN21, 2014)²:

- a) A melhoria da segurança energética;
- b) A redução dos impactos na saúde e no meio ambiente associados aos combustíveis fósseis e à energia nuclear;
- c) A mitigação das emissões dos gases de efeito estufa;
- d) A melhoria das oportunidades educacionais;

¹ A *BP Statistical Review of World Energy* fornece dados sobre os mercados mundiais de energia

² A REN21 é uma rede internacional, multisetorial, que reúne governos, organizações não governamentais, de pesquisa e instituições acadêmicas, organizações internacionais e da indústria, cujo objetivo é facilitar a troca de conhecimentos, desenvolvimento de políticas e ação conjunta no sentido de uma transição global rápida para energia renovável. A REN21 auxilia a tomada de decisão política através do fornecimento de informações, catalisando discussões e debates e apoiando a expansão das energias renováveis no mundo.

- e) A criação de postos de trabalho;
- f) A redução da pobreza.

Em 2012 os combustíveis fósseis representaram 78,4% do consumo global de energia (na sua forma final) e, embora esta participação venha sendo reduzida ao longo dos últimos anos, esses combustíveis ainda respondem pela maior parcela do consumo de energia final. Por outro lado, a energia renovável representa 19% do consumo mundial de energia final e esta parcela vem crescendo rapidamente ano após ano (REN21, 2014). O Brasil tem uma participação relevante nesta estatística, sendo que em 2013 o país produziu 24,3% de todo o biocombustível do mundo, ficando atrás somente dos Estados Unidos (BP, 2014).

Em 2013, o consumo e a produção globais de biocombustíveis aumentaram 7% em relação ao ano anterior, atingindo a marca de 116,6 bilhões de litros. A produção de biodiesel no mundo cresceu a uma taxa média de 11% entre 2008 e 2013, alcançando o volume de 26,3 bilhões de litros em 2013. Desse total, o Brasil respondeu por 2,9 bilhões de litros, aparecendo como o terceiro maior produtor de biodiesel, atrás dos Estados Unidos e da Alemanha (REN21, 2014).

O Brasil apresenta algumas características que favorecem à expansão de sua oferta de biocombustíveis. Uma delas refere-se ao fato de ter um enorme contingente de empregados atuando direta ou indiretamente na indústria de biocombustíveis, sendo que em 2012, eram 820.000 pessoas, de um total de 1.453.000 empregados nesta indústria no mundo inteiro. O contingente brasileiro inclui 33.000 postos de trabalho no plantio da cana-de-açúcar, 208.000 no processamento de etanol, 200.000 na fabricação de equipamentos para a produção de biocombustíveis, 81.800 na produção do biodiesel, entre outros. Além disso, de acordo com o relatório REN21 (2014), o Brasil é o país que mais investe na América Latina em energias renováveis, tendo alcançado em 2013 a marca de *US\$* 3,1 bilhões, dos quais *US\$* 2,1 bilhões foram investimentos em projetos de energia eólica e a maior parte do restante foi investida no aumento da capacidade das plantas de biocombustíveis.

No início de 2014, 144 países possuíam políticas de utilização de fontes energéticas renováveis e, dentre eles, 33 países tinham políticas específicas para o setor de transportes. Tais políticas visam dar apoio à produção e utilização de biocombustíveis, tanto através da concessão de subsídios e incentivos fiscais para os produtores, como pela obrigação, através de mecanismos legais, da adição de biocombustíveis aos combustíveis tradicionais (mandatos). A título de exemplo pode-se citar que em 2013 o Equador adotou um mandato para o uso do B5 (5% de biodiesel misturado ao diesel), com planos para introduzir o B10 no futuro. Ainda em 2013, a Malásia estendeu para mais regiões do país o mandato de B5 que já tinha. No mesmo ano a Argentina trocou seu mandato de mistura B7 para um de mistura B10. A África do Sul definiu outubro de 2015 como a data de entrada em vigor de um mandato de mistura B5 (REN21, 2014).

O governo brasileiro tem incentivado a produção e o uso do biodiesel através de programas e legislações específicos (BRASIL, 2011). Em 2008, a adição de biodiesel ao

óleo diesel passou a ser obrigatória no Brasil. Entre janeiro e junho de 2008, a mistura era de 2%; entre julho de 2008 e junho de 2009, de 3%, e entre julho e dezembro de 2009, de 4%, exceto o óleo diesel para uso aquaviário. A partir de 1/1/2010, o biodiesel passou a ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 5% em volume (ANP, 2014a). Posteriormente, com a promulgação da Lei nº 13.033 este percentual mudou novamente passando a ser de seis por cento a partir de 1º de julho de 2014; e de sete por cento, a partir de 1º de novembro de 2014 (BRASIL, 2014).

Além dos percentuais para a adição, a Lei nº 13.033 também estabeleceu que o biodiesel para a adição obrigatória ao óleo diesel deverá ser fabricado, preferencialmente, a partir de matérias-primas produzidas pela agricultura familiar. Este estímulo à inclusão social da agricultura ocorre através do programa “Selo Combustível Social”, que concede uma redução nas alíquotas de impostos, como o PIS/Pasep e Cofins, para as empresas produtoras de biodiesel que adquirirem matéria prima da agricultura familiar.

Estimulado pela legislação, houve um aumento da utilização do biodiesel automotivo, e o conseqüente aumento da produção brasileira, que passou de 0,07 milhões de m^3 em 2006 para 2,72 milhões de m^3 em 2012 e 2,92 milhões de m^3 em 2013. A capacidade instalada de produção de biodiesel no país, de acordo com a ANP, é de 21957,8 m^3 /dia, o que seria suficiente para atender a demanda nacional correspondente a uma adição de 10% de biodiesel ao óleo diesel (APROBIO, 2014).

Diversas matérias primas são utilizadas na produção do biodiesel, tais como óleos vegetais, gorduras animais (bovina, de frango e porco) e óleo de fritura usado. De acordo com a (ANP, 2014a), o biodiesel produzido no Brasil é proveniente do óleo de soja (76,4%), gordura animal (19,8%), óleo de algodão (2,2%), e de outros óleos vegetais como os de palma, girassol e mamona (1,6%). Além de ser proveniente de matérias primas renováveis, o biodiesel é um combustível biodegradável, não tóxico, que pode ser produzido com tecnologia simples e de fácil transferência para o setor produtivo (FETRANSPOR, 2011) é virtualmente livre de compostos sulfurados e aromáticos e apresenta maior lubrificidade que o óleo diesel mineral (FARIAS *et al.*, 2010). Entretanto, a maior vantagem do biodiesel reside no fato de permitir uma queima mais limpa, resultando em menores níveis de emissão de poluentes quando comparado ao óleo diesel mineral.

As questões ambientais relacionadas ao setor de transportes entraram em pauta no Brasil ainda na década de 1980. Em 1986, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), instituiu o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), o qual impôs um cronograma para a redução gradual da emissão de poluentes para veículos leves e pesados. Em particular, a busca pela redução das emissões associadas ao óleo diesel estimula o uso de combustíveis menos poluentes. O biodiesel tem se apresentado como uma boa alternativa à utilização do diesel seja pela sua característica renovável ou pela possibilidade que ele oferece para a redução da emissão de poluentes.

Com a utilização do biodiesel surge naturalmente a preocupação com a possibilidade de

que resíduos da combustão contaminem o óleo lubrificante, influenciando negativamente o desempenho tanto do lubrificante como o do motor como um todo, o que em última instância acabaria reduzindo a vida útil do motor. Para evitar esta redução da vida útil do motor e na falta de um plano de manutenção específico que leve em conta os efeitos decorrentes da utilização do biodiesel, é comum adotar uma postura mais conservadora, efetuando a troca de lubrificante com maior frequência daquela que é típica para o funcionamento do motor com óleo diesel mineral. É importante ressaltar, no entanto, que tal atitude implica em um aumento do impacto ambiental produzido pelo uso do biodiesel, o que pode, se não eliminar, ao menos reduzir significativamente os efeitos positivos mencionados anteriormente. Assim, a correta avaliação dos benefícios ambientais trazidos pelo uso do biodiesel deve necessariamente considerar os efeitos de seu uso sobre o lubrificante.

Poucos são os estudos reportados na literatura que abordam os efeitos que o uso do B100 causa sobre o lubrificante. Talvez a principal razão para esta carência esteja no fato de que a abrangência de tais estudos resulta bastante restrita, já que esses efeitos são bastante influenciados pelas particularidades do uso do motor. Isto, por sua vez, explica o fato de em geral tais estudos tratarem de frotas com características de operação bem definidas.

Estudos anteriores realizados no Brasil sobre os efeitos da utilização do biodiesel em frotas são restritos a misturas de biodiesel com diesel em concentrações de até 20% em volume (FETRANSPOR, 2011; LASTRES, 2011). Tais estudos constataram alterações nas características físico-químicas do lubrificante e o conseqüente maior desgaste dos componentes do motor. Contudo, o uso de misturas biodiesel-diesel com percentuais de biodiesel superiores a 20% já é uma realidade no transporte urbano brasileiro, com destaque para o transporte público de Curitiba, onde atualmente circulam 32 ônibus convencionais abastecidos exclusivamente com biodiesel puro (B100) (KARAS, 2013), além de outros dois ônibus híbridos que também são abastecidos com B100, o que totaliza uma frota de 34 veículos. Atualmente, o plano de manutenção dessa frota prevê a troca de lubrificante com metade da quilometragem recomendada pelo fabricante para funcionamento com óleo diesel mineral.

Com base nestas considerações fica evidente a necessidade de conduzir estudos técnicos que possam dar suporte ao desenvolvimento de planos de manutenção adequados para frotas como esta, que usam biodiesel puro como combustível. Conforme mencionado anteriormente, tal plano de manutenção pode servir de base para avaliar corretamente os benefícios ambientais decorrentes da utilização do biodiesel como combustível no transporte urbano.

1.1 Objetivos

O objetivo geral do trabalho aqui apresentado foi o de estudar os efeitos que o uso do combustível B100 causa sobre o óleo lubrificante e as consequências disto sobre o desgaste de peças e componentes do motor, tendo os seguintes objetivos específicos:

- a) Avaliar a degradação e contaminação do óleo lubrificante, através da análise do óleo lubrificante amostrado.
- b) Estabelecer uma quilometragem adequada para troca do óleo lubrificante em ônibus de transporte coletivo da RMC abastecido com B100.

Cumprir ressaltar que este trabalho de mestrado só pôde ir adiante pelo interesse demonstrado por um grupo de empresas que gentilmente possibilitaram o levantamento de informações: Chevron (empresa fornecedora de óleos lubrificantes), Volvo (montadora de ônibus), Redentor (permissionária do transporte urbano de Curitiba), Volvo Nórdica (concessionária de veículos) e URBS (fiscalizadora e reguladora do transporte urbano coletivo na RMC).

1.2 Organização do trabalho

Para cumprir os objetivos descritos, apresenta-se no Capítulo 2 uma descrição da utilização de óleos vegetais como combustível, a caracterização do biodiesel com vantagens e limitações de sua utilização e uma revisão bibliográfica do uso de misturas diesel x biodiesel, e de biodiesel puro como combustível.

No Capítulo 3 será apresentado um estudo sobre os óleos lubrificantes, inserindo os conceitos de atrito, desgaste e descrevendo as suas funções de lubrificação, assim como uma revisão de seus parâmetros característicos, classificação e especificações. Neste capítulo também são abordadas as condições de uso do lubrificante no motor que levam à sua degradação, com a conseqüente perda progressiva de funcionalidade.

No Capítulo 4 será descrita e definida a metodologia do trabalho, indicando a sua estruturação, como a escolha da frota, a caracterização do combustível e o óleo lubrificante utilizado, o método de coleta e identificação das amostras, descrevendo os tipos de ensaios realizados em óleos usados. Os resultados dos ensaios das amostras de óleo lubrificante serão apresentados e discutidos no Capítulo 5.

No Capítulo 6 serão apresentadas as considerações finais do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

2 BIODIESEL

Neste capítulo apresenta-se uma revisão bibliográfica abrangendo assuntos como a influência do biodiesel nas emissões dos motores, a influência deste combustível sobre o desgaste de componentes do motor, a diluição do óleo lubrificante, a presença de metais nas amostras de lubrificantes retirados de motores que utilizam biodiesel e sobre a adição de biodiesel ao óleo diesel em proporções maiores que 20%.

Os óleos vegetais e as gorduras animais vêm sendo estudados como combustíveis para motores de ciclo diesel desde antes da década de 70. Entretanto, os motores hoje disponíveis exigem a utilização de combustíveis com viscosidade inferior à dos óleos vegetais (KNOTHE *et al.*, 2006). A Tabela 2.1, compilada a partir de Harwood (1984) lista alguns dos problemas operacionais que o motor pode apresentar em decorrência da utilização de óleos e gorduras in natura como combustíveis.

Tabela 2.1 – Resumo dos problemas conhecidos do uso direto de óleos vegetais como combustível em motor diesel.

Problema	Provável causa	Possível solução
<i>Curto prazo</i>		
1. Dificuldade de Partida a frio	Alta viscosidade, baixo número de cetano, e alto ponto de fulgor dos óleos vegetais.	Preaquecer o combustível antes da injeção. Alterar quimicamente o combustível para um éster (biodiesel).
2. Gomas e entupimento de filtros, linhas e injetores.	Gomas naturais (fosfatídeos) em óleos vegetais. Outras cinzas.	Refinar parcialmente o óleo para remover as gomas. Filtrar o óleo com 4 μm .
3. O motor batendo (batida diesel).	Número de cetano de alguns óleos muito baixo. Tempo de injeção inadequado.	Ajuste do tempo de injeção. Usar maior relação de compressão no motor. Mesmo que (1).
<i>Longo prazo</i>		
4. Carbonização dos bicos injetores.	Alta viscosidade de óleo vegetal, incompleta combustão. Combustão pobre para cargas parciais.	Preaquecer o combustível antes da injeção. Trocar o combustível do motor para diesel, quando operado em cargas parciais. Alterar quimicamente o combustível para um éster (biodiesel).

(continua)

(continuação)

Problema	Provável causa	Possível solução
5. Depósitos de carbono no pistão e cabeçote do motor	Mesmo que (4).	Mesmo que (4).
6. O desgaste excessivo do motor	Mesmo que (4). Possibilidade de ácidos graxos livres no óleo vegetal. Diluição do óleo lubrificante do motor, devido a contaminação pelo óleo vegetal.	Mesmo que (4). Aumentar a frequência das trocas do óleo lubrificante. Utilizar aditivos ao óleo de motor para inibir a oxidação (antioxidantes).
7. Falha do óleo lubrificante do motor devido à polimerização.	Aglomeração de óleos vegetais poli-insaturados no cárter, ponto onde polimerização ocorre.	Mesmo que (4) e (6). Usar óleos vegetais com baixos ácidos graxos poli-insaturados.

A elevada viscosidade do óleo vegetal puro reduz a atomização do combustível e aumenta a penetração de jato de combustível. A maior penetração de jato de combustível é em parte responsável pelo aparecimento de depósitos no motor e espessamento do óleo lubrificante (DE ALMEIDA *et al.*, 2002).

Quatro métodos têm sido tradicionalmente utilizados para reduzir a alta viscosidade de óleos vegetais e assim permitir o seu uso em motores diesel sem problemas operacionais: uso de misturas binárias com o petrodiesel (diluição), pirólise, formulação de microemulsões ou misturas de co-solventes através da utilização de álcoois de baixo peso molecular e a conversão para biodiesel através da transesterificação (SCHWAB; BAGBY; FREEDMAN, 1987; KNOTHE *et al.*, 2006).

Dentre os diversos métodos disponíveis para a produção de biodiesel, a transesterificação de óleos e gorduras naturais é o mais comumente utilizado. O objetivo do processo é o de diminuir a viscosidade do óleo ou da gordura (MA; HANNA, 1999).

Geralmente, o metanol é o álcool preferido para a transesterificação, devido à facilidade com que este álcool produz a reação de transesterificação (GRABOSKI; MCCORMICK, 1998). No Brasil, onde o etanol é mais barato, ésteres etílicos são utilizados como combustível (KNOTHE *et al.*, 2006).

O biodiesel é um nome aplicado aos combustíveis renováveis produzidos pela esterificação de óleos vegetais, gorduras e ácidos graxos. Por renováveis entende-se que o abastecimento dessas matérias-primas pode ocorrer pelo crescimento das plantas e produção de gado. A fonte última do conteúdo energético destes combustíveis é o sol. Os

termos *methylsoyate*, *soyate*, *soyester* (para ésteres metílicos de óleo de soja), *tallowate* (para os ésteres de sebo), e muitos termos semelhantes são usados para descrever esses combustíveis (GRABOSKI; MCCORMICK, 1998).

A Fig. 2.1 representa a reação de transesterificação que origina o biodiesel. Nesta reação uma molécula de triéster (ou triglicerídeo) reage com um álcool (metanol ou etanol) formando outro éster (biodiesel) e outro álcool (glicerol).

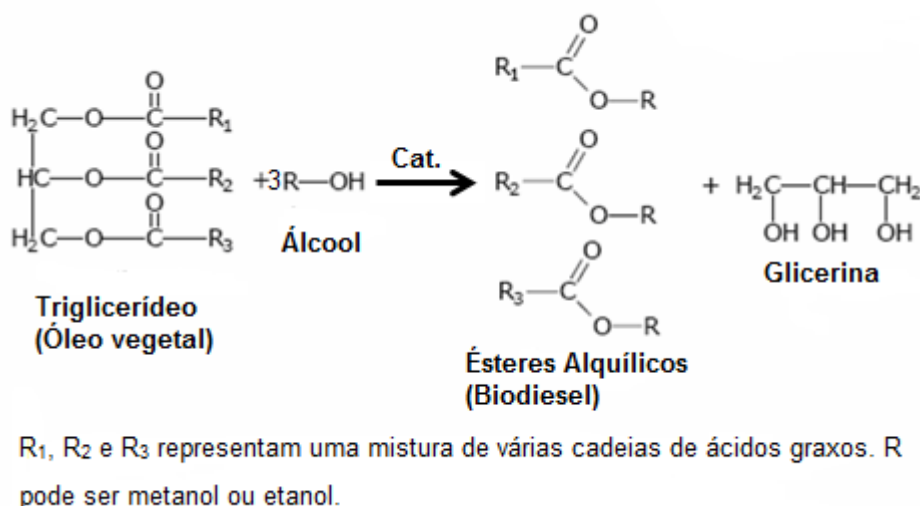


Figura 2.1 – Reação de transesterificação do biodiesel.

Os ésteres alquílicos produzidos nesta reação exibem características como número de cetano, calor de combustão, ponto de fluidez, viscosidade, estabilidade à oxidação e lubrificidade, que os tornam combustíveis adequados para os motores diesel (KNOTHE *et al.*, 2006). Entretanto, para garantir o bom funcionamento dos motores, as características do biodiesel são especificadas através de normas técnicas e legislações. Assim, nos Estados Unidos ele deve atender a norma ASTM D6751 (DEMIRBAS, 2008), nos países da União Europeia ele deve atender a norma EU 14214, e no Brasil, a Resolução 45/2014 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustíveis (ANP). A Tabela 2.2 mostra a especificação utilizada no Brasil.

A ANP 45/2014 define três tipos de óleo diesel. O óleo tipo A é o combustível de uso rodoviário e não rodoviário, destinado a veículos e equipamentos dotados de motores do ciclo Diesel e produzido por processo de refino de petróleo e processamento de gás natural, sem adição de biodiesel. Quando, de acordo com a legislação vigente, o óleo tipo A contém biodiesel em sua composição, ele é chamado óleo tipo B, já o óleo tipo BX é o óleo tipo A que contém biodiesel no teor superior ao estabelecido pela legislação vigente em proporção definida (X%). Neste último caso a ANP precisa autorizar o uso específico ou experimental do óleo diesel. Na Tabela 2.3 é apresentada uma análise comparativa entre o óleo diesel e o biodiesel e suas características em diversas propriedades, segundo Dabdoub (2003 apud HINRICHES; KLEINBACH, 2003).

Tabela 2.2 – Especificação do Biodiesel.

Característica	Unidade	Limite
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas (LII) ^a
Massa específica a 20°C	kg/m^3	850 a 900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm^2/s	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín.	°C	100
Teor de éster, min.	%, massa	96,5
Cinzas sulfatadas, máx.	%, massa	0,020
Enxofre total, máx.	mg/kg	10
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5
Cálcio + Magnésio.	mg/kg	5
Fósforo, máx.	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx. ^a	-	1
Número de Cetano ^a	-	Anotar
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	b
Índice de acidez, máx.	$mg KOH/g$	0,80
Glicerol livre, máx.	%, massa	0,02
Glicerol total, máx.	%, massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	%, massa	0,7
Diacilglicerol, máx.	%, massa	0,20
Triacilglicerol, máx.	%, massa	0,20
Metanol e/ou Etanol, máx.	%, massa	0,20
Índice de Iodo	$g/100g$	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	H	6

^a Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

^b Limite máximo de 14°C para o estado do Paraná nos meses de novembro a março, 10°C para abril e outubro e de 5°C para meses de maio a setembro.

(continua)

Tabela 2.3 – Análise comparativa entre o diesel e o biodiesel.

Propriedades	Biodiesel	Diesel
Cetanagem	51 – 62	44 – 47
Lubricidade	Maior que o diesel quando comparado com óleos lubrificantes	Baixo fator de lubricidade
Biodegradabilidade	Alta	Muito baixa
Toxicidade	Não tóxico	Altamente tóxico
Oxigênio	11% de oxigênio livre	Muito baixo
Aromáticos	Não possui	18 – 22%
Enxofre	Nenhum	0,05%
Contaminação por derramamento	Nenhum	Muito alto
Ponto de ignição	148 – 204°C	52°C
Compatibilidade com outros materiais	Degradação natural de polímeros butílicos	Efeito não natural em polímeros butílicos
Transferência e estocagem	Nenhum risco em nenhuma das atividades	Altamente perigoso
Valor calorífico	2% menor que o diesel	
Suprimento renovável	Renovável	Não renovável
Combustível alternativo	Sim	Não
Processo produtivo	Reação química	Reação química e fracionamento
Composição química	Ésteres de alquila (metila, etila)	Hidrocarbonetos

2.1 Vantagens da utilização do Biodiesel

O biodiesel traz algumas vantagens comparativamente ao diesel, que aqui são relacionadas de acordo com Fontana (2011), Rakopoulos *et al.* (2006) e Knothe *et al.* (2006). Vantagens:

- a) É derivado de matérias-primas renováveis de ocorrência natural, reduzindo a dependência de fontes de petróleo;
- b) É biodegradável, possuindo a capacidade de regeneração de ácidos graxos e álcool por ação de enzimas microbianas;

- c) Possui toxicidade nula;
- d) Possui alto ponto de fulgor. O que o torna mais seguro para manuseio, armazenamento e transporte;
- e) Alto número de cetano;
- f) Como o biodiesel é oxigenado, ele apresenta uma combustão mais completa;
- g) Apresenta mínimo teor de enxofre;
- h) Apresenta mínimo teor de substâncias aromáticas;
- i) Biodiesel funciona em motores convencionais sem qualquer necessidade de modificações no sistema de injeção ou no motor de combustão propriamente dito;
- j) Gera redução nas emissões de gases de escapamento, com exceção do NO_x ;
- k) A sua excelente lubricidade é importante para o aumento da vida útil dos motores. Este fato vem ganhando importância com a redução dos teores de enxofre no diesel de petróleo, pois a sua lubricidade é perdida durante o processo de produção, que pode ser restaurada com adição de baixos teores de biodiesel (1 – 2%).
- l) O biodiesel tem aplicação, além do transporte rodoviário, em motores acoplados para geração de energia elétrica e também em sistemas de aquecimento e calefação;
- m) Pode ser usado puro (B100) ou em mistura de diferentes proporções com o óleo diesel convencional, de B1 a B99.
- n) Quando queimado, substitui o odor do diesel queimado, o que pode ser um benefício real em espaços fechados, pelo cheiro de batatas fritas; não foram noticiados casos de irritação nos olhos;

2.2 Propriedades e características do biodiesel

A seguir são descritas as propriedades do biodiesel que são mais relevantes para sua utilização como combustível nos motores diesel.

Lubricidade: O sistema de injeção dos motores diesel, diferentemente dos motores movidos a gasolina, exigem que o combustível tenha propriedades de lubrificação. Os componentes deste sistema trabalham sob tensão elevada exigindo que o líquido que escoar lubrifique adequadamente as suas peças em movimento e assim reduza o desgaste prematuro. A propriedade de lubrificação do combustível é dada pela Lubricidade do mesmo (KNOTHE *et al.*, 2006; PARENTE, 2003). De acordo com Fontana (2011), a adição de 2% de biodiesel ao diesel aumenta em duas vezes a taxa de lubricidade do diesel.

Número de Cetano (NC): Uma das mais importantes propriedades do óleo diesel é a sua característica de autoignição nas temperaturas e pressão presentes no cilindro, quando o combustível é injetado. Esta característica é medida através do teste do número de cetano

(NC). Combustíveis com altos NC terão pequeno retardamento de ignição. O biodiesel de soja tem normalmente um NC entre 48 a 52, que é um valor maior do que o petrodiesel (KNOTHE *et al.*, 2006). De acordo com Van Gerpen (1996) o NC geralmente depende da composição do combustível e pode afetar a capacidade de arranque do motor, o nível de ruído, e as emissões de gases de escapamento.

Os **compostos oxigenados** produzem uma redução significativa das emissões de materiais particulados a partir de motores diesel, mas na maioria dos casos também causam o aumento das emissões de NO_x (MCCORMICK; ROSS; GRABOSKI, 1997). A redução do material particulado é um aspecto associado à baixa emissão de fumaça do biodiesel.

Atraso de ignição: O atraso de ignição é a definição dada ao tempo decorrido entre o início da injeção do combustível e o início da sua combustão. Tat, Van Gerpen e Wang (2007) estudaram a relação entre as propriedades do combustível e o tempo de injeção e atraso de ignição. Eles concluíram que as propriedades do biodiesel afetam o sistema de injeção de combustível e podem causar um avanço no ponto de injeção do mesmo. Cerca de 50% deste avanço é devido ao aumento do débito de biodiesel, com menor teor energético, suficiente para manter a potência exigida, o restante deste avanço é devido aos efeitos da menor compressibilidade e maiores viscosidade e massa específica do biodiesel. Como possui o maior número de cetano, o biodiesel de soja reduz o atraso de ignição e avança o início da combustão, e isso também contribui para o aumento das emissões de NO_x .

Poder calórico: Outra limitação do biodiesel é que ele é cerca de 12,5% menos energético do que o diesel. O biodiesel de soja tem poder calorífico inferior de 37,2 MJ/kg , já o diesel possui 42,6 MJ/kg . Para a mesma injeção volumétrica de combustível, a perda de potência é da ordem de 8,4% (KNOTHE *et al.*, 2006). Na média, entretanto o biodiesel resulta na perda de uns 5% de potência, torque e eficiência quando comparado ao diesel. Fato que se explica pela maior viscosidade do biodiesel, o que reduz as perdas de vazamento e aumenta o volume injetado (FONTANA, 2011).

Oxidação: Van Gerpen *et al.* (1997) descreveram a oxidação como uma importante fonte de contaminação do biodiesel. O óleo de soja tem um nível de compostos insaturados mais elevados do que muitos outros óleos e também do que o diesel de petróleo. Assim pode ocorrer a auto-oxidação durante o armazenamento. Após a oxidação, a composição química dos ésteres metílicos pode ser alterada e isso pode, por sua vez, alterar as propriedades de biodiesel. A maioria dos óleos vegetais, assim como a soja, contêm antioxidantes naturais, tais como a vitamina E (tocoferol), que inibem a oxidação até que o antioxidante é consumido. Quando os antioxidantes naturais estão esgotados, oxidação prossegue rapidamente. O período de oxidação lenta que antecede a oxidação rápida é muitas vezes chamado o período de indução.

Todo biodiesel que não for consumido dentro de um curto período de tempo deverá

receber tratamento com biocida para prevenir crescimento de micro-organismos. Estes crescem com maior facilidade no biodiesel do que no petrodiesel (VAN GERPEN *et al.*, 1997). Para armazenamento do biodiesel por um período longo, deverá ser utilizado um aditivo anti-oxidante apropriado (KNOTHE *et al.*, 2006).

Higroscopia: Cuidado especial deve existir com a rede de distribuição e armazenamento do biodiesel. A entrada em contato com a água tornará o combustível saturado. Quando saturado, o biodiesel pode conter cerca de 1500 ppm, três vezes mais água do que o estabelecido na norma ASTM D975, como limite para o diesel de petróleo - 500 ppm. O diesel de petróleo usualmente absorve apenas 50 ppm (VAN GERPEN *et al.*, 1997). A água pode estar presente no combustível em duas formas: a dissolvida pode afetar a **estabilidade** do biodiesel; a água livre está mais associada aos efeitos de **corrosão**, o que pode afetar algumas partes do sistema de injeção diesel que são construídas em aço com alto teor de carbono (KNOTHE *et al.*, 2006). No Brasil, a especificação atual de teor de água no biodiesel é de 200 *mg/kg*, de acordo com a Resolução ANP 45/2014.

Os filtros diesel retém partículas da ordem de unidades de μm . Quando o combustível é submetido a altas temperaturas e na presença de oxigênio do ar, ocorre a **formação de insolúveis** e a produção de depósitos de verniz, que pode obstruir orifícios (entupimentos) e colar em partes móveis, causando engripamento. Para evitar o entupimento dos filtros, será necessário substituí-los com frequência maior que a que é utilizada quando o combustível é o diesel de petróleo puro (KNOTHE *et al.*, 2006).

A presença de materiais inorgânicos no combustível produz cinzas que podem ser abrasivas e contribuir para o desgaste do pistão e do cilindro. Estas cinzas sulfatadas são provenientes, provavelmente, do catalisador usado no processo de produção do biodiesel (KNOTHE *et al.*, 2006).

Viscosidade: Com relação a viscosidade do biodiesel, se esta for alta, a bomba injetora não será capaz de fornecer combustível suficiente para a câmara de bombeamento. Se for extremamente alta ocorrerá a degradação da pulverização do cilindro, reduzindo a eficiência da atomização e promovendo a contaminação do óleo lubrificante e a produção de fumaça preta (KNOTHE *et al.*, 2006).

Volatilidade: O biodiesel é pouco volátil, e por isso uma pequena quantidade de combustível não queima na combustão e, provavelmente, acaba se depositando nas paredes do cilindro durante o processo de expansão do ciclo diesel (KNOTHE *et al.*, 2006).

Ponto de névoa e ponto de fluidez: Existe uma preocupação com relação a operação em baixas temperaturas com o biodiesel. A temperatura em que um líquido que está sendo resfriado, começa a ficar turvo é denominada ponto de névoa, e o ponto de fluidez é a temperatura em que o líquido não mais escoar livremente. Assim, em locais onde a temperatura é baixa pode ocorrer a cristalização do combustível. Estes valores de temperatura variam de acordo com origem da matéria prima do biodiesel e com o álcool utilizado na reação de transesterificação. Para metil éster de soja, o valor fica próximo de 0°C, e para biodiesel de

sebo entre 13 a 15°C (PARENTE, 2003; KNOTHE *et al.*, 2006).

Compatibilidade ao elastômero: O biodiesel pode atacar os elastômeros encontrados em algumas mangueiras e vedações no sistema de combustível do veículo (VAN GERPEN *et al.*, 1997). Com o passar do tempo, este processo de ataque se acentua, corroendo as conexões de borracha e provocando o ressecamento de mangueiras, que são usualmente empregadas num motor a diesel (FONTANA, 2011; HINRICHS; KLEINBACH, 2003). Este efeito é mais notável após rodagens de 100.000 km. Como precaução motores utilizando biodiesel puro (B100) dever ter as conexões (mangueiras) de borracha substituídas por outras de Viton[®], Teflon[®] ou outros fluoroelastômeros. O biodiesel, até o limite de 20% (B-20), é praticamente não corrosivo para borracha (FONTANA, 2011).

Poder de solvência: O biodiesel, por ser uma mistura de ésteres de ácidos carboxílicos, solubiliza um grupo muito grande de substâncias orgânicas, incluindo-se as resinas que compõem as tintas. No manuseio do biodiesel devem ser tomados cuidados para evitar danos à pintura dos veículos, nas proximidades do ponto ou bocal de abastecimento (PARENTE, 2003). O poder solvente do biodiesel pode causar deterioração da pintura a menos que o combustível derramado seja imediatamente removido. O Biodiesel também pode desprender os depósitos que se acumularam no tanque de combustível e causar entupimento do filtro (VAN GERPEN; PETERSON; GOERING, 2007).

2.3 Alguns trabalhos sobre utilização de biocombustíveis

Nesta seção serão apresentados alguns estudos que descreveram sobre: emissões da queima do combustível, preocupação com desgaste prematuro de componentes do motor, diluição do óleo lubrificante, presença de metais no biodiesel e a preocupação na utilização de misturas de biodiesel em proporção maior do que 20% no diesel.

de Almeida *et al.* (2002) investigaram e discutiram o desempenho, as características de emissão e a contaminação do óleo lubrificante de um motor diesel estacionário, abastecido com óleo de palma 100% puro, que acoplado a um gerador de corrente alternada, produz energia elétrica para a população ribeirinha de pequenas aldeias da região Amazônica brasileira. O artigo cita a necessidade de limpeza dos injetores após 150h de operação e utilização de filtros de óleo de 3 μm . Menciona-se ainda que a partida a frio precisava ser feita com a utilização de diesel mineral e que as conexões de cobre sofreram ataque pelo óleo de palma quando a temperatura de trabalho foi superior 50°C, daí a necessidade de substituição das tubulações e conexões de cobre por outras de aço inoxidável. As análises do óleo lubrificante mostraram uma redução da viscosidade e indicaram que os limites aceitáveis para este parâmetro seriam atingidos após 100h de trabalho, enquanto que com o uso de diesel mineral puro, a troca de óleo lubrificante só era feita após 200h de operação. A diluição do óleo foi devido à combustão incompleta causada pela má atomização e não volatilidade do óleo de palma. de Almeida *et al.* (2002) relataram também que o consumo

específico do óleo de palma foi ligeiramente maior do que o diesel em 10%. Uma adaptação do sistema de injeção, além da utilização de um óleo lubrificante especial com aditivos apropriados foram as recomendações dos autores.

Rakopoulos *et al.* (2006) conduziram testes para avaliar e comparar o uso de diferentes combustíveis analisando o desempenho e as emissões de gases de escape de um motor aspirado de injeção direta diesel, acoplado a um dinamômetro, com motor trabalhando a 2000 RPM de velocidade e operando com de média e alta carga. Foram utilizados o diesel, o biodiesel e misturas de óleo vegetal na proporção de 10 e 20%. Foram utilizados ésteres metílicos de algodão, de soja, de semente de girassol, de colza e de palma. Os óleos vegetais utilizados foram: óleo de semente de algodão, óleo de soja, de girassol, de milho e óleo de caroço de azeitona. Os autores descrevem os problemas ocasionados por uma operação por períodos mais longos utilizando óleos vegetais, que devido ao aumento da viscosidade de até 10 a 20 vezes comparativamente ao diesel, ocasionam: formação de carvão nos injetores, depósitos de carbono e travamento de anéis do pistão de óleo bem como o espessamento e a gelificação de óleo lubrificante do motor. Os resultados mostraram que as misturas de biodiesel emitiram o menor nível de fuligem e emissões de *CO*, seguido de misturas de diesel convencional com óleo vegetal in natura. Os autores apontaram as seguintes desvantagens do biodiesel: viscosidade mais elevada, maior ponto de fluidez, menor valor calórico e menor volatilidade. Além disso, a sua estabilidade à oxidação é menor, é higroscópico e age como solvente, podendo provocar a corrosão de componentes, atacando alguns materiais usados para vedações, mangueiras, tintas e revestimentos. Eles mostram um aumento de diluição e polimerização do óleo do cárter do motor, exigindo, portanto, mudanças de óleo mais frequentes. Os autores enfatizam que que as misturas de óleo diesel com até 20% de óleos vegetais ou de biodiesel pode ser usado em motores existente, sem qualquer modificação. Entretanto, eles mencionam que a utilização de percentuais maiores que 20% pode provocar mau funcionamento do motor. Os autores concluíram em seu estudo que a utilização de óleo vegetal in natura e biodiesel (B100) não seria uma opção viável.

Demirbas (2008) afirma que as misturas biodiesel/diesel contendo até 20% de biodiesel podem ser utilizadas em quase todos os motores diesel modernos, sendo também compatíveis com os equipamentos de distribuição e armazenamento de combustíveis. Esse autor ainda afirma que as misturas com maior teor de biodiesel também poderiam ser usadas em muitos motores com pouca ou nenhuma modificação, mas pondera que cuidados especiais devem existir para o transporte e estocagem, e salienta que as questões relacionadas a compatibilidade de materiais e questões relacionadas a garantia não estão resolvidas para elevadas misturas, incluindo o B100.

A EPA (KOROTNEY, 2002), realizou uma pesquisa de revisão das emissões de gases para uma variedade de misturas de biodiesel chegando até B100. A Fig. 2.2 mostra a média das emissões nas diferentes concentrações progressivas de biodiesel misturadas ao

diesel. Ocorre uma redução de CO , HC e MP para concentrações crescentes de Biodiesel, enquanto as emissões de NO_x continuam a aumentar.

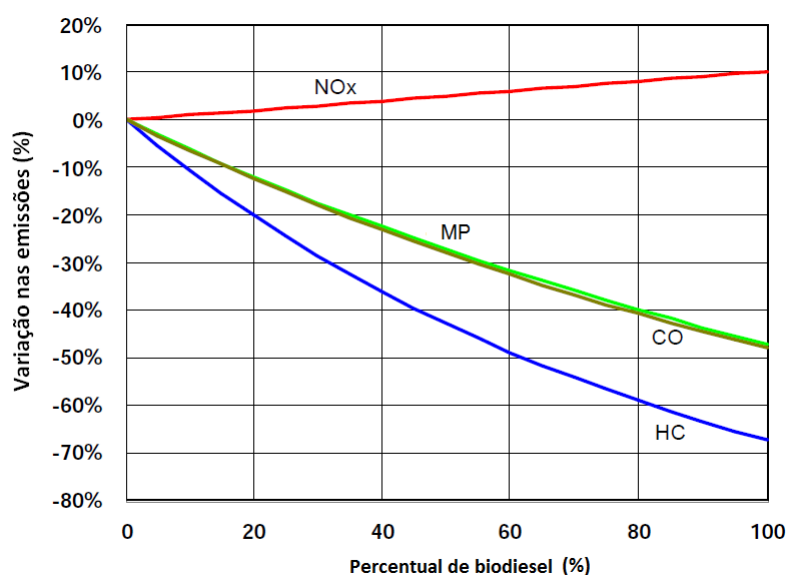


Figura 2.2 – Emissões médias do impacto do biodiesel para motores de serviço pesado em rodovias, em comparação ao diesel.

Fonte: Korotney (2002)

A fabricante nacional de tratores Valtra liberou o uso de seus motores tanto com diesel puro como com biodiesel B100, afirmando que a mudança de combustível não requer qualquer modificação no motor (FONTANA, 2011).

Fontana (2011) cita uma série de experimentos realizados na cidade de Curitiba, no âmbito de uma parceria realizada entre o TECPAR – Instituto de Tecnologia do Paraná, órgão da Secretaria de Ciência, Tecnologia e Ensino Superior do Paraná (SETI/PR), e a Universidade Federal do Paraná (UFPR). Nesses experimentos avaliou-se o desgaste de cilindros, pistões e anéis de segmento de um motor de 1,9 litros que equipou um veículo Golf VW, o qual rodou 160.000 km sendo abastecido com B20. Durante o exame conduzido pela própria montadora comparou-se o desgaste desse motor com o de outro que foi utilizado em condições similares, mas alimentado com óleo diesel convencional. A comparação mostrou que os desgastes foram menores no motor alimentado com B20. Outro estudo realizado pelo TECPAR, sob a coordenação do professor José Carlos Laurindo, avaliou o consumo de biodiesel de soja B100 em um conjunto moto-gerador estacionário, ao longo de 3.000 h de operação. Os resultados apontaram que o volume consumido de biodiesel foi 8% maior que o de óleo diesel. O mesmo estudo apontou a diluição do óleo lubrificante pelo combustível B100, o que levou a trocas de carga de óleo com o dobro da frequência estabelecida para o diesel mineral.

De acordo com Chevron (2013), muitos metais podem estar presentes no biodiesel. O cálcio, potássio, magnésio e o sódio podem estar presentes no biodiesel em duas maneiras diferentes: como sólidos abrasivos que podem contribuir para desgastes de injetores, bomba

de combustível, pistão e anéis; e/ou como sabões metálicos solúveis, que apesar de terem pouco efeito sobre o desgaste, eles podem contribuir para a obstrução de filtros e depósitos no motor. Altos níveis destes metais também podem ser coletados em filtros de partículas do diesel. Eles podem reduzir o período do serviço de manutenção para os componentes citados.

Schumacher, Peterson e Van Gerpen (2001) conduziram uma pesquisa durante 10 anos de acompanhamento de doze picapes, com quilometragens diferentes, motorização de 5,9 L para onze dos doze veículos. Os motores foram abastecidos com diesel puro e com compostos de 1%, 2%, 20%, 50% e 100% de biodiesel. Os resultados das análises do óleo lubrificante dos motores indicaram que a taxa de desgaste dos motores abastecidos com diferentes tipos de biodiesel não resultaram em taxas de desgaste que fossem piores do que o diesel. Os componentes de desgaste analisados foram o alumínio, ferro, cromo, chumbo, cobre e silício. No estudo realizado, a substituição do óleo diesel para o biodiesel reduziu o desgaste dos quatro primeiros elementos. Os veículos analisados rodaram em condições diferentes de carga e tempo.

Agarwal, Bijwe e Das (2003) analisaram amostras de óleo lubrificante para determinar desgaste de metais em motores diesel. Os ensaios foram realizados utilizando dois motores semelhantes operados com biodiesel B20 de óleo de linhaça – *linseed oil methyl ester* (LOME) e diesel mineral, que foram submetidos a testes de resistências de longo prazo. Foram coletadas amostras de óleos para cada 128 h de operação do motor. Em toda a faixa de operação do motor de 512 h não havia constatação de grande avaria do motor. Para cada amostra do óleo lubrificante foram realizadas análises de vários elementos, tais como *Fe*, *Cu*, *Zn*, *Cr*, *Mg*, *Co* e *Pb* e quantificação destes fragmentos metálicos através da espectroscopia de absorção atômica. Partículas de desgastes metálicos foram encontradas como sendo de 30% menor para o motor operado com biodiesel. O óleo lubrificante do motor operado a biodiesel tem desgaste pouco menor de metais e menor taxa de aumento na concentração de desgaste de metais. Para estudar o tamanho dos fragmentos de desgaste e concentração, foi realizada a ferrografia sobre as amostras do óleo lubrificante de ambos os motores depois de 128 e 512 horas de funcionamento, indicando partículas de menores tamanhos e menores concentrações de partículas de desgaste para o motor operado com biodiesel. No entanto a concentração de partículas de desgaste aumentaram para os dois sistemas estudados. De acordo com os autores, o menor desgaste e previsão de maior vida útil dos componentes móveis no motor movido a biodiesel foi por causa da propriedade de lubrificação adicional do LOME presente no combustível.

Silva (2006) utilizou um dinamômetro para estudar os efeitos do uso de uma mistura combustível B10 na degradação do óleo lubrificante de um motor de ignição por compressão, aspirado, de 1,9 L e de injeção indireta. O motor foi abastecido com três combustíveis diferentes: óleo diesel puro, B10 de biodiesel de soja e B10 de biodiesel de soja e nabo forrageiro. Após rodar 30 horas com cada tipo de combustível, as análises realizadas no

óleo lubrificante revelaram que o uso B10 não causou variação significativa na concentração de elementos e nas propriedades físico-químicas do óleo lubrificante.

Oliveira Filho *et al.* (2012) realizaram uma investigação em duas frotas de ônibus sediadas na cidade de Natal - RN, uma composta de 41 veículos da linha urbana e outra de 13 veículos da linha interurbana. Os veículos possuíam de 1 a 23 anos de uso. Foi realizada uma caracterização físico-química dos combustíveis para os combustíveis que abasteciam as duas frotas, com B5, e também para o diesel puro, utilizado como referencial padrão. Foram avaliadas planilhas das duas frotas com dados referentes ao Índice de Consumo de Combustível (ICC) para os 54 ônibus, em um período compreendido entre setembro de 2008 e julho de 2010. Todos os ônibus estudados utilizavam motores com sistema de admissão/intercooler. As duas frotas estudadas rodavam em média 9000 km por mês, com frequência de troca de óleo de 20.000 km, e praticavam somente a manutenção corretiva. Os autores encontraram um aumento de consumo do combustível para a frota urbana de aproximadamente 5%. Além disso, o estudo mostrou que 9 veículos do mesmo modelo e que foram incorporados na frota em 2009, apresentaram em 2009 consumo de $2,2 \text{ km/L}$ e de $2,21 \text{ km/L}$ em 2010. O supervisor de manutenção relatou que houve um aumento moderado de falhas no sistema de injeção desses ônibus, mas isto não foi atribuído à mudança de combustível. Para a frota interurbana estudada, embora os dados levantados não correspondam a um período contínuo, foi observado que o ICC médio aumentou de $1,38 \text{ km/L}$ para $1,42 \text{ km/L}$. Os motoristas que operavam os veículos não perceberam diferenças no desempenho decorrentes da mudança de combustível. Os autores concluíram que existe a necessidade de estudos que permitam avaliar os efeitos da mudança de combustível sobre o desgaste das peças do motor.

Silva (2013) estudou o comportamento de um motor diesel operando tanto com biodiesel puro de óleo de palma ($B100_P$) como com um biodiesel proveniente de soja (70%), algodão (20%) e sebo (10%), denominado de $B100_{SAS}$. O combustível utilizado como referência foi o óleo diesel comercial (B5) e foram avaliados o desempenho do motor, o desgaste, a contaminação do óleo lubrificante e o acúmulo de resíduos tanto na câmara de combustão como nos sistemas de alimentação e de lubrificação. O período de operação avaliado foi de 50 h tanto para B5 como para o $B100_P$, e de 300 h para o $B100_{SAS}$. No final do período de operação com cada combustível, o motor era aberto para análise visual e controle dimensional. Além disso, o óleo lubrificante foi examinado para a verificação da presença de metais e água para 0 h, 150 h e 300 h de uso. Verificou-se que com o uso de $B100_{SAS}$, o óleo lubrificante apresentou alterações expressivas na viscosidade, na presença de água e no teor de ferro. De uma maneira geral, entretanto, o uso dos biodieseis não provocou aumento significativo do desgaste de componentes como virabrequim, cilindros, anéis de pistão e bronzinas. Em comparação com o diesel comercial (B5), o consumo específico de combustível foi maior em 11, 58% para o $B100_P$ e de 8 – 11% para o $B100_{SAS}$. O autor concluiu que os testes confirmaram a viabilidade de uso dos combustíveis estudados.

Cuerva (2013) usou um equipamento pino-no-disco para avaliar os efeitos de possíveis contaminações do lubrificante causados por B5 comercial, de fonte animal (sebo), de fonte vegetal (girassol) e de fonte mista animal e vegetal. Com o tribômetro pino-no-disco, foi simulado o atrito entre um copo de aço ABNT 8640 e um pino de aço ABNT 4140, materiais amplamente utilizados em construção mecânica. Foram utilizadas duas velocidades do equipamento pino-no-disco, e para cada velocidade foram usadas duas cargas diferentes. O lubrificante utilizado foi o API CF SAE 40, sendo que os testes foram realizados com percentuais de contaminação do lubrificante de 2% e de 5%, em volume. A contaminação com 5% de biodiesel de sebo gerou a maior viscosidade observada nos ensaios. Tanto o teste de dispersão como os ensaios de ferrografia não apontaram alterações significativas no lubrificante com as contaminações analisadas. Os experimentos com o espectrômetro de raios-X mostraram que a amostra contaminada com 2% de biodiesel vegetal apresentou uma quantidade maior de partículas de ferro, de manganês e de titânio, e uma presença menor de cobre e chumbo, sendo que a quantidade de partículas de chumbo foi a mesma observada na amostra contaminada com 5% de B5 vegetal. A maior quantidade de magnésio foi encontrada nas amostras contaminadas com 5% de biodiesel vegetal. Nas amostras contaminadas com biodiesel misto foram encontradas as menores quantidades de ferro, cromo e molibdênio. Níquel, estanho, cobalto e cobre foram encontrados em maior quantidade nas amostras contaminadas com biodiesel de sebo, e com biodiesel misto. O teste de alcalinidade mostrou que as contaminações analisadas não alteram significativamente o óleo lubrificante original, sendo que a amostra contaminada com 2% de biodiesel vegetal apresentou a menor alteração. O autor concluiu que as contaminações têm efeitos diferentes, podendo melhorar algumas propriedades do óleo lubrificante e piorar outras.

Kovač, Sarvan e Šikuljak (2013) analisaram dois óleos lubrificantes multiviscosos com graus e classe de serviços diferentes, contaminados com biodiesel 5%, 10% e 20%. Eles avaliaram a estabilidade oxidativa dos lubrificantes com base nas alterações da viscosidade a 100°C, TAN, TBN e na medição do nível de oxidação através de FTIR. Os ensaios para avaliação da oxidação foram feitos pelos métodos IP-48 e ASTM D2272 (modificado). Os autores concluíram que a presença de biodiesel tem influência negativa sobre a estabilidade química de óleos lubrificantes do motor e que o método modificado ASTM D2272 tem requisitos de teste muito severos e não é adequado para esta aplicação.

Shetye *et al.* (2013) mediram a viscosidade do óleo lubrificante de um motor alimentado com diesel mineral (B00) e biodiesel B20 de pinhão manso. Eles concluíram que após 30 horas de operações não houveram diferenças significativas e que o biodiesel B20 de pinhão manso pode ser usado no motor sem nenhuma modificação.

Stepien, Urzedowska e Czerwinski (2014): estudaram a influência das misturas de óleo diesel com ésteres metílicos de colza (RME, do inglês *Rapseed Metil Ester*) sobre as emissões do motor e, também, sobre a deterioração do óleo lubrificante. Para a análise das emissões eles utilizaram misturas B7, B20, B30 e B100, encontrando que ao aumentar o

teor de biodiesel maior é a redução das emissões de CO e HC , e maior é o aumento das emissões de NO_x .

A influência do biodiesel sobre a deterioração do lubrificante foi avaliada em dois motores rodando em uma bancada de testes: um submetido a cargas elevadas e o outro a cargas leves. Em cada motor foram avaliados dois óleos lubrificantes de bases sintética e mineral, e com diferentes graus e classes de serviços. Foi medida a viscosidade cinemática, TBN, TAN, o grau de dispersão dos produtos da degradação, o nível de desgaste de metais e a diluição do óleo de cárter pelo combustível. Os autores encontraram que o aumento do percentual de biodiesel acelera a degradação de óleo do motor. Outras conclusões dos autores sobre a degradação do lubrificante foram:

- a) Os fatores que mais afetam a degradação do lubrificante são a intensidade de diluição do combustível no óleo e percentual de biodiesel no combustível.
- b) O tipo de óleo base do lubrificante, os aditivos usados no lubrificante e as condições de operação do motor também influenciam a degradação do desempenho do óleo lubrificante.
- c) O envelhecimento do lubrificante reduz as já limitadas chances de evaporação dos bio-componentes que contaminam o óleo lubrificante e isto acelera ainda mais a oxidação e degradação do óleo lubrificante.
- d) O envelhecimento do lubrificante diminui a vida útil do motor através da formação de depósitos nos pistões, na câmara de combustão e nas válvulas. Estes depósitos podem causar o travamento dos anéis e o polimento da camisa do cilindro.

Corrêa *et al.* (2008) avaliaram o desempenho em bancada dinamométrica, de um motor alimentado com misturas de diesel e biodiesel etílico de girassol. Os testes foram realizados com as misturas B5, B10, B20 e B100, e acusaram maior consumo específico de combustível para B100. Além disso, foram comparadas amostras do óleo lubrificante retiradas do motor antes e após 96 horas de operação com B100. Os autores não detectaram alterações significativas no lubrificante, mas ressaltaram que a viscosidade, o teor d'água e o teor de ferro foram os parâmetros mais afetados.

Petraru e Novotny-Farkas (2012) estudaram os efeitos causados no lubrificante pelo uso de combustíveis contendo ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) e óleos vegetais hidrotratados (HVO). As misturas testadas foram o B30 e o B5X25 (5% de FAME, 25% de HVO e 70% de diesel). Após 50 horas de operação do motor com cada combustível, amostras do óleo lubrificante foram analisadas, acusando que os valores de viscosidade, TAN e TBN do lubrificante não sofreram alterações críticas. Além disso, foi encontrado que a oxidação do lubrificante foi maior com o uso de B30 do que com o uso de B5X25. Já a nitração do lubrificante no caso do B5X25 foi maior que para o B30 que, por sua vez, foi maior que para o diesel puro.

Manieniyan, Senthilkumar e Sivaprakasam (2015) compararam amostras de lubrificante retiradas de um motor alimentado tanto com B20 como com diesel puro. Em cada caso, o motor foi testado a velocidade de rotação constante e seguindo um ciclo de carga pré-determinado durante 75 horas. Durante os testes, amostras do lubrificante foram retiradas do motor a cada 25 horas de operação para avaliar a presença de resíduos de desgaste de cobalto, cobre, ferro, magnésio, chumbo e zinco. A avaliação foi feita em um equipamento de plasma indutivamente acoplado por espectroscopia de emissão atômica (ICP-AES) e seguiu a norma ASTM D5185. Os autores encontraram que, para todos os elementos analisados, a presença de resíduos de desgaste foi menor quando o motor operou com B20.

Kimura (2010) utilizou três motores diesel idênticos para verificar a influência do uso do biodiesel sobre as propriedades físico-químicas do lubrificante. Os combustíveis estudados foram um biodiesel B100 de origem animal, um biodiesel B100 de fonte mista (com 90% de origem vegetal e 10% de origem animal) e o B3, que em 2010 era o diesel comercial no Brasil. Os motores rodaram 20 horas como período de amaciamento, antes de passar por uma sequência de quatro ensaios nos quais o motor operava com velocidade de rotação fixa durante um período de 40 horas e usando um lubrificante contaminado com combustível. Os níveis de contaminação usados nos ensaios foram 0, 1, 2 e 3% em volume. A espectrografia por absorção atômica realizada nas amostras de lubrificante indicou que não houve influência significativa dos combustíveis sobre o lubrificante. O autor também ressaltou que uma única técnica de análise isolada não traduz a real situação do sistema.

3 ÓLEO LUBRIFICANTE

Neste capítulo são apresentados os conceitos de atrito e desgaste e a relação que estes conceitos têm com a lubrificação e com as funções dos óleos lubrificantes. Além disso, são incluídos aspectos relacionados à composição dos lubrificantes e à classificação tanto dos óleos básicos como dos aditivos. São descritas as propriedades dos óleos lubrificantes, com ênfase na variação da viscosidade com a temperatura, assim como a classificação do lubrificante quanto à viscosidade e as categorias de serviço dos óleos. Por fim, são abordadas as condições de uso do lubrificante no motor que levam à sua degradação, com a conseqüente perda progressiva de funcionalidade.

3.1 Degradação dos componentes mecânicos

Quando ocorre um movimento relativo entre duas superfícies sólidas, atrito e desgaste aparecem. Para podermos entender melhor as propriedades necessárias a uma boa lubrificação, uma breve revisão destes conceitos será aqui abordada.

3.1.1 Atrito

A força de atrito é a resistência ao movimento relativo entre duas superfícies que estão em contato. O atrito é comumente dividido em atrito seco e atrito viscoso. Pode ser estático, isto é, quando o movimento relativo será iniciado a partir do repouso, ou dinâmico, quando a velocidade de movimento relativo entre as superfícies já é diferente de zero. O atrito viscoso ocorre quando uma camada de fluido está presente, separando (ao menos parcialmente) as superfícies sólidas, como acontece quando se usa um fluido lubrificante. Na ausência deste fluido o atrito é dito ser seco.

O atrito entre componentes de um motor causa perdas de rendimento. De acordo com Taylor (1993), as perdas mecânicas correspondem a 15% do total da energia fornecida com o combustível a um motor de combustão interna. Deste total, 80% são perdas associadas ao atrito entre componentes (nos mancais do motor, no sistema de acionamento das válvulas e entre os pistões e os cilindros, sendo que esta última parcela sozinha responde por cerca de metade de todas as perdas por atrito). O restante está associado ao acionamento de sistemas auxiliares e bombeamento de fluidos.

3.1.2 Desgaste

O desgaste é a perda de material que ocorre em superfícies que interagem, como conseqüência do atrito entre elas. O desgaste pode aparecer em várias formas, dependendo

do material das superfícies, do ambiente e das condições de operação.

- **Tipos de desgaste**

Pelo menos cinco processos de desgaste principais podem ser distinguidos: o desgaste por abrasão, o desgaste por adesão, fadiga de superfície e por *fretting* e desgaste por erosão.

- a) Desgaste por adesão: ocorre sob condições de deslizamentos onde as asperezas são plasticamente deformadas e soldadas entre si por alta temperatura e pressão local. Quando o deslizamento continua, as junções soldadas são quebradas e o resultado é a remoção do material ou a transferência de material de uma superfície para a outra. Existe a possibilidade que este tipo de desgaste ocorra após aumento de potência no motor, sem as modificações necessárias nos componente do sistema de lubrificação, de modo a prover o filme de óleo adequado.
- b) Desgaste por abrasão: pode ocorrer devido a partículas duras ou protuberâncias deslizando ao longo de uma superfície sólida macia. Se as partículas de desgaste duras soltas estão presentes entre as superfícies de contato uma ou ambas as superfícies poderão ser desgastadas por raspagem. Pode estar associado a erros de projeto, como o uso de material com dureza inferior à ideal.
- c) Fadiga de contato: ocorre quando carga cíclica enfraquece o material e pode ser o mecanismo de desgaste predominante nos contatos rolantes que envolvem algum deslizamento. É um desgaste causado por fratura decorrente de fadiga de superfície.
- d) Fadiga por *fretting*: é um desgaste devido a pequena amplitude de movimento oscilatório tangencial entre duas superfícies.
- e) Desgaste por erosão: esta ocorre em situações onde as partículas duras impactam uma superfície sólida e removem material (MENEZES *et al.*, 2013; TORBACKE; RUDOLPHI; KASSFELDT, 2014).

3.1.3 Taxa de desgaste

O desgaste pode ser classificado como leve ou severo, do ponto de vista da engenharia. Desgaste leve, muitas vezes resulta numa superfície que é mais lisa do que a superfície original. Por outro lado, o desgaste grave muitas vezes resulta em uma superfície que é mais áspera do que a superfície original. O desgaste é um processo contínuo entre as superfícies em contato e tem de ser controlado (TORBACKE; RUDOLPHI; KASSFELDT, 2014). Os mecanismos mais comumente associados ao desgaste de motores incluem:

- a) Desgaste adesivo (cilindros e anéis).
- b) Desgaste abrasivo (cames).
- c) Desgaste adesivo severo (cilindros, anéis e cames).

- d) Fadiga superficial com aparecimento de “pitting” (topo de haste de válvula, tuchos, balancins) (VICENTE, 2005).

3.1.4 Regimes de lubrificação

Uma descrição geral do comportamento do atrito em um contato lubrificado pode ser visto na Fig. 3.1, onde a dependência do coeficiente de atrito μ em relação ao parâmetro de filme Λ é mostrada. O parâmetro de filme é dado por:

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{R_A^2 + R_B^2}} \quad (3.1)$$

o símbolo h é a espessura da película de lubrificante e R_A e R_B representam a rugosidade das duas superfícies A e B, em contato. O contato é classificado como de lubrificação limítrofe, misto ou hidrodinâmico, dependendo do grau de contato mecânico entre as superfícies sólidas.

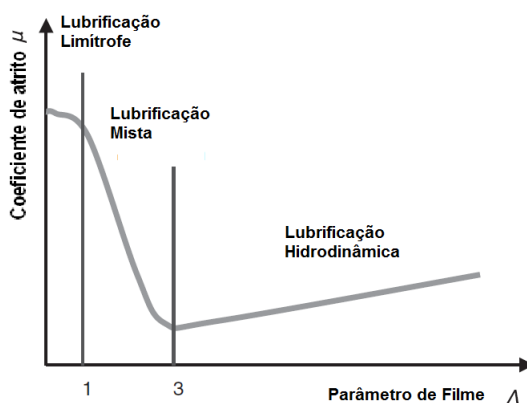


Figura 3.1 – Coeficiente de atrito vs. parâmetro de filme e regimes de lubrificação.

Fonte: Torbacke, Rudolphi e Kassfeldt (2014).

Lubrificação Limítrofe: Implica num contato pesado entre as asperezas com um valor de Λ abaixo de 1. A carga é transportada pelas superfícies sólidas em contato. O lubrificante atua principalmente como um transportador de aditivos, que são necessários para garantir o desempenho e construir um filme limítrofe. Este regime é caracterizado pela alta carga e baixa velocidade.

Lubrificação mista: Neste caso, a proximidade entre as superfícies pode levar à ocorrência ocasional de contato entre as asperezas. O regime de lubrificação mista é uma combinação da lubrificação limítrofe e hidrodinâmica. Possui valores de Λ entre 1 e 3. Assim, a carga é transportada em parte, por uma pressão na película de fluido e, em parte, pelo contato entre as asperezas das superfícies. O lubrificante suportará o contato se tiver os aditivos necessários para reduzir o desgaste. Um mancal trabalhando sob várias condições de velocidade podem alterar entre a lubrificação hidrodinâmica e mista.

Lubrificação hidrodinâmica: Nesta lubrificação os corpos sólidos são separados por uma película lubrificante grossa o suficiente para garantir a ausência de contato entre as superfícies. Neste regime, o coeficiente de atrito é muito baixo. Um valor de Λ superior a 3 indica uma lubrificação hidrodinâmica.

A Fig. 3.2 mostra o tipo de lubrificação que é encontrado nos diversos pares de atrito de um motor.

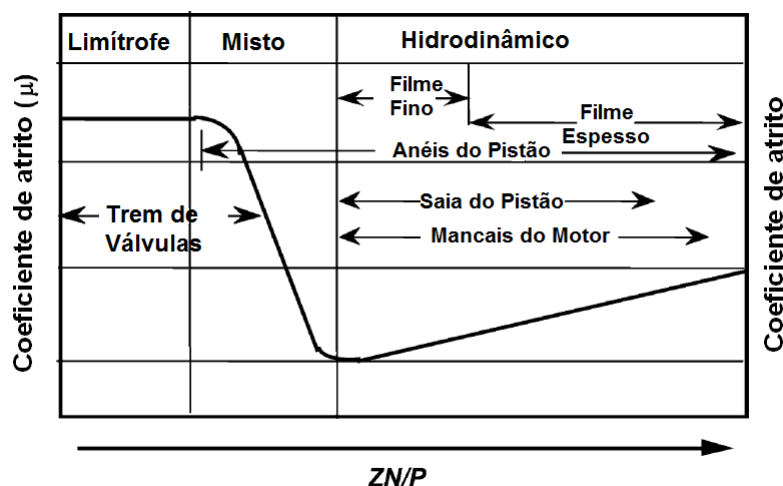


Figura 3.2 – Os tipos de lubrificação encontradas em várias partes de um motor.

Fonte: Rizvi (2009).

3.1.5 Funções dos óleos lubrificantes

Os lubrificantes são substâncias utilizadas para reduzir o atrito e desgaste das peças em movimento. No entanto existe uma diversidade de funções realizadas pelos lubrificantes:

a) Separação de peças em movimento:

É crucial para separar as peças móveis, a fim de reduzir o atrito e evitar o desgaste. A relação entre a espessura da película de lubrificante e a rugosidade das superfícies mostra a capacidade do lubrificante para separar as superfícies. A fim de separar totalmente as superfícies, a espessura de filme lubrificante deve exceder um valor mínimo para que o regime de lubrificação seja hidrodinâmico.

b) Transferência de calor

O atrito que ocorre no contato irá elevar a temperatura local. O aumento da temperatura pode ser suficiente para amolecer ou quase provocar a fusão do material. Assim, uma importante função do lubrificante é a transferência do calor. Os óleos de motor absorvem o calor, o conduzem através do sistema de lubrificação para depois dissipá-lo no sistema de arrefecimento. Por isso, são propriedades térmicas importantes para os lubrificantes o calor específico e a condutividade térmica.

c) Transferência de potência

Os óleos lubrificantes são usados também para transferir potência. Isto é feito, por exemplo, em sistemas hidráulicos utilizados em elevadores para automóveis em postos de serviço.

d) Proteção contra desgaste

Quando duas superfícies estão em contato deslizante, separadas por uma fina película lubrificante, ocorrerá como resultado do contato o atrito, que seria muito superior sem o lubrificante. Esta propriedade de reduzir o atrito é normalmente referida como a lubricidade, a qual é determinada por meio de testes, uma vez que não pode ser medida diretamente.

Lubrificantes protegem contra o desgaste apenas por estar no contato, uma vez que reduzem o atrito e as temperaturas locais. Eles também são formulados para reduzir o desgaste através do uso de aditivos antidesgaste e de pressão extrema.

e) Inibição da corrosão

Lubrificantes protegem contra a corrosão através da cobertura das superfícies e protegendo-as do contato com o oxigênio e água, por exemplo. Além disso, eles são formulados para reduzir a corrosão ainda mais pelo uso de aditivos inibidores de corrosão.

f) Transportar contaminantes e fragmentos

É importante reduzir a quantidade de partículas na interface de contato entre as superfícies. A presença de partículas duras pode dar origem a um desgaste abrasivo no contato, até mesmo se um lubrificante adequado foi selecionado. Partículas de metal também podem catalisar a oxidação e, conseqüentemente, causar envelhecimento do lubrificante. O lubrificante irá atuar como um veículo e irá transferir contaminantes, como fragmentos de desgaste e partículas provenientes do contato. A utilização de filtros, nos sistemas de lubrificação, é necessária para coletar estes contaminantes e fragmentos resultantes deste contato.

g) Vedação para gases

A proximidade entre as superfícies de atrito é estreita e a película de lubrificante permite uma vedação eficiente para gases e líquidos.

h) Redução de ruídos e vibrações

Em muitas aplicações, a utilização de lubrificantes também vai reduzir o ruído e as vibrações que se originam a partir do contato ou são transferidos através do contato.

É importante ressaltar que a lubrificação é particularmente eficaz em reduzir o desgaste por adesão em contatos deslizantes. Além disso, o desgaste químico pode ser reduzido pela lubrificação, se, por exemplo, o lubrificante evita o contato com um ambiente corrosivo.

Por outro lado, óleos lubrificantes não são geralmente muito eficazes para a redução de outros mecanismos de desgaste, tais como desgaste por abrasão, desgaste por erosão e por *fretting*. Finalmente, quando o lubrificante reduz o desgaste por adesão, as asperezas permanecem presentes na superfície e podem acelerar a ocorrência de fadiga por *pitting* (TORBACKE; RUDOLPHI; KASSFELDT, 2014).

3.2 Constituintes dos Óleos Lubrificantes

3.2.1 Óleos Básicos

A base que constitui a parte principal de um óleo lubrificante é quase invariavelmente feita a partir de uma mistura de dois ou mais componentes, geralmente referidos como óleos básicos. Estes podem ser óleos derivados do petróleo, mas cada vez mais, outras bases químicas estão sendo utilizadas como substitutos parciais ou integrais dos óleos minerais. No entanto, um dos requisitos impostos a estes substitutos é que sejam miscíveis com frações de petróleo, a fim de evitar problemas decorrentes da utilização de diferentes tipos e marcas de óleos misturados. Os óleos básicos são a matéria prima para a produção dos lubrificantes (CAINES; HAYCOCK, 2004).

No processo de produção dos óleos básicos podem-se ter matérias primas renováveis e também provenientes de petróleo. Na Fig. 3.3 pode-se observar o grau de biodegradabilidade da produção dos óleos. A capacidade de renovação ambiental é considerada por Torbacke, Rudolphi e Kassfeldt (2014), como uma importante propriedade do óleo lubrificante, sendo que com base nela é possível identificar os chamados óleos básicos ambientalmente adaptados. Nesta figura podemos observar a fonte de origem, seja de gás ou carvão natural, petróleo bruto, ou a partir de matérias-primas renováveis - origem animal ou vegetal. O GTL (*gas-to-liquid*), óleo básico, tem como matéria prima o gás natural ou o carvão. O petróleo dá origem a vários óleos básicos, quais sejam: parafínicos, naftênicos, óleos brancos, óleos básicos de índice de viscosidade muito alta - VHVI (do inglês, *very high viscosity index*) e os óleos básicos sintéticos de polialfaolefinas (PAO).

Os óleos brancos resultam na última etapa de processamento de petróleo. Eles consistem de uma mistura de estruturas parafínicas e naftênicas. Eles são incolores devido à falta de aromáticos. Estes óleos são bastante utilizados nas indústrias farmacêuticas, alimentícias e de cosméticos, onde os requisitos legais de limpeza são elevados (TORBACKE; RUDOLPHI; KASSFELDT, 2014).

Os óleos básicos VHVI consistem de estruturas principalmente parafínicas, embora também possam apresentar estruturas naftênicas. Eles têm baixos níveis de enxofre e nitrogenados, têm índices de viscosidade muito elevados, mas eles também têm baixa volatilidade, boa estabilidade à oxidação e baixo ponto de fluidez em comparação com os óleos básicos do grupo I e II (como será apresentado na Tabela 3.3). Os óleos VHVI

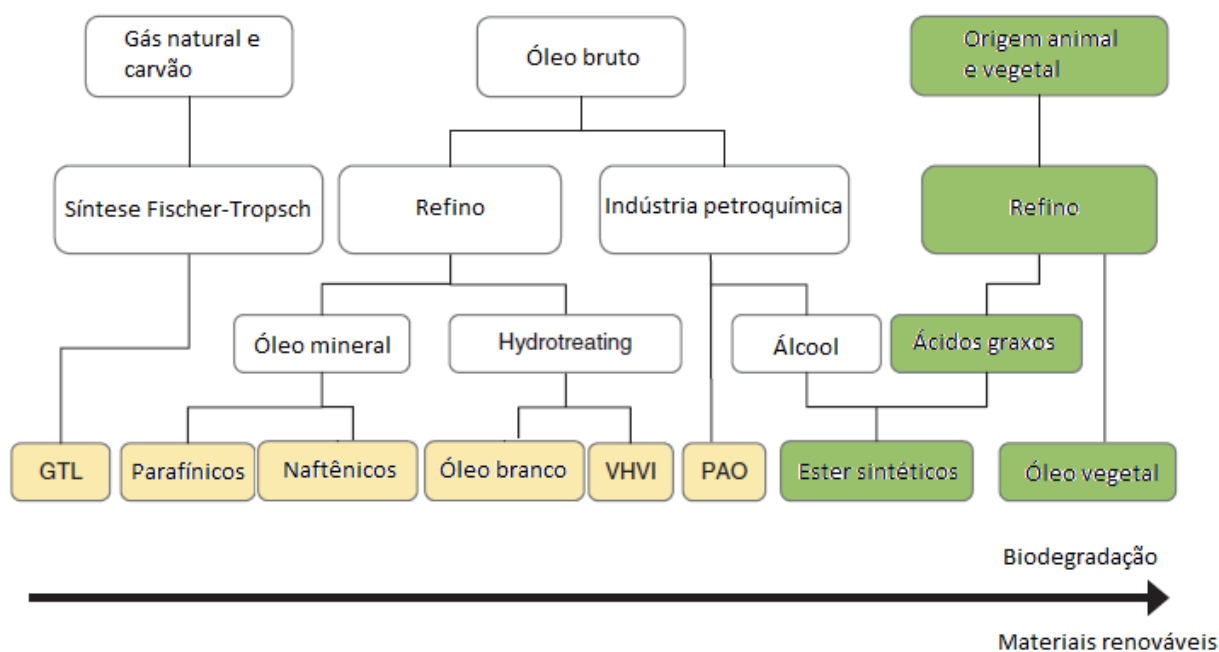


Figura 3.3 – A origem dos diferentes óleos básicos.

Fonte: Torbacke, Rudolphi e Kassfeldt (2014)

são comercializados como óleos de base sintética, o que indica que a estrutura química é alterada, com uma distribuição mais estreita do peso molecular, com maior previsibilidade das propriedades do óleo básico. Para aproveitar as suas características são mais utilizados como óleos lubrificantes de motores, com a possibilidade de redução de emissões, devido a sua boa qualidade (TORBACKE; RUDOLPHI; KASSFELDT, 2014).

As polialfaolefinas (PAO) são sintetizadas a partir de parafinas lineares. É verdadeiramente, o único óleo básico sintético proveniente da indústria petroquímica. A síntese produz um óleo básico de estrutura molecular bem definido, com uma distribuição de peso molecular muito estreita. A estrutura molecular estreita e bem definida das PAO implica em boas propriedades do óleo tanto em altas como em baixas temperaturas. Quando o óleo não contém estruturas moleculares de baixo peso molecular, a volatilidade é melhorada. Além disso, quando não existem componentes moleculares de elevado peso molecular, as propriedades de ponto de fluidez são melhoradas. A capacidade de dissolver aditivos é baixa para as PAO devido à estrutura molecular bem definida, sem ligações duplas e sem estruturas aromáticas. Portanto, ésteres ou óleos básicos naftênicos são comumente adicionados para melhorar a solvência de aditivos. PAO mostram um desempenho superior em comparação com os óleos de base mineral, mas são mais caras. O índice de viscosidade é alto, a volatilidade é baixa e a estabilidade à oxidação é boa. A menor viscosidade destes óleos básicos possui inteira compatibilidade com os óleos minerais. Eles são utilizados em óleos de transmissão e em óleos de motor designados como 0W-xx devido às suas excelentes propriedades a baixa temperatura (TORBACKE; RUDOLPHI; KASSFELDT, 2014).

As estruturas de hidrocarbonetos que podem estar presentes nos óleos básicos minerais

derivados do petróleo são a parafínica (hidrocarbonetos de cadeia linear ou ramificada), a naftênica (cicloparafinas) e a aromática (alquilbenzenos e outras estrutura com múltiplos anéis). Os óleos básicos minerais são denominados fazendo referência ao tipo de estrutura mais preponderante na sua composição (CAINES; HAYCOCK, 2004). A Tabela 3.1 compara as características dos óleos básicos minerais, enquanto que a Tabela 3.2 mostra os tipos preponderantes de cadeias de hidrocarbonetos nos óleos básicos e as suas aplicações mais comuns.

Tabela 3.1 – Principais propriedades dos óleos básicos.

Propriedade do óleo	Parafínicos	Naftênicos	Aromáticos
Índice de viscosidade	excelente	ruim à bom	ruim
Volatilidade	baixa	média	alta
Fluidez à baixa temperatura ^a	baixa	boa	boa
Fluidez à baixa temperatura ^b	excelente	boa	boa
Ponto de fluidez	baixo	bom	excelente
Relação viscosidade-pressão	baixo	boa	excelente
Oxidação/estabilidade térmica	excelente	ruim à boa	ruim
Solvência para aditivos	baixa	boa	excelente
Toxicidade	nenhuma	baixa	alta
Biodegradação	alta	média	baixa

Fonte: Rizvi (2009)

^a Sem rebaixador do ponto de fluidez.

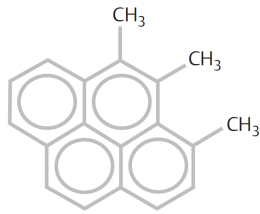
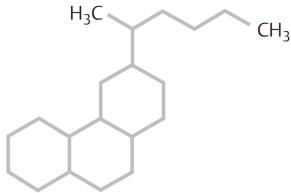
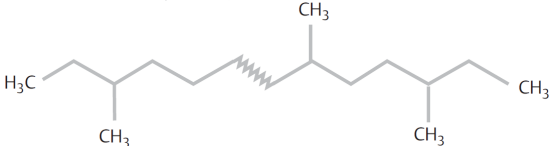
^b Com rebaixador do ponto de fluidez.

A resolução ANP N° 22 de 2014 (ANP, 2014b), veda a utilização de extrato aromático e óleo lubrificante usado ou contaminado (OLUC) na produção de óleos e graxas lubrificantes, assim como o uso de óleo básico naftênico em óleos lubrificantes para motores automotivos.

Classificação dos Óleos Básicos

Os óleos lubrificantes básicos são classificados de acordo com as suas propriedades, desta forma permitem a comparação comercial e a possível substituição no processo de produção dos óleos lubrificantes. O Instituto Americano de Petróleo (API, do inglês *American Petroleum Institute*) e a Associação Técnica da Indústria Européia de Lubrificantes (ATIEL, do francês *Association Technique de L'Industrie Européenne des Lubrifiants*) classificaram os óleos conforme mostrado na Tabela 3.3, adotando três parâmetros como referência: teor de enxofre, teor de saturados e o índice de viscosidade (IV).

Tabela 3.2 – Tipos de óleos base.

Tipo	Algumas aplicações	Ligação
Óleos básicos aromáticos	Extensores e emolientes na indústria de borracha	
Óleos básicos naftênicos	Óleo para transformadores, compressores de refrigeração e compressores de ar	
Óleos básicos parafínicos	Óleos de motor, óleos hidráulicos e óleos de engrenagens	

Fonte: Texaco (2005)

Os agrupamentos são usados para definir quais testes de motores devem ser realizados quando da substituição de óleos de básicos de diferentes grupos em óleos lubrificantes com licenças API. A classificação API para o grupo I-V de óleos básicos foi definido na publicação API 1509, décima quinta edição, Abril de 2002 (CAINES; HAYCOCK, 2004). Mais tarde a ATIEL acrescentou ainda o grupo VI.

Tabela 3.3 – Classificação e propriedades dos óleos básicos (API e ATIEL)

Grupo	Enxofre (% peso)	Saturados (% volume)	Índice de viscosidade
I	> 0,03	< 90	80 – 119
II	≤ 0,03	≥ 90	80 – 119
III	≤ 0,03	≥ 90	≥ 120
IV	Todos polialfaolefinas (PAOs)		
V	Óleos naftênicos, óleos minerais brancos, ésteres, óleos vegetais e poliglicóis		
VI	Poli-interna-olefina(PIOs)		

Adaptado de: Chevron (2013), ANP (2014b), Torbacke, Rudolphi e Kassfeldt (2014)

Os óleos de base vegetal e os ésteres sintéticos estão relacionados no grupo V, que contém também todos os óleos básicos não incluídos nos primeiros grupos e que não são utilizados em lubrificantes para motores.

Prevê-se um aumento no uso de grupos III, IV e V para atender a crescente demanda por uma maior economia de combustível, menor consumo de óleo e pela extensão do tempo de serviço até a drenagem do óleo nos motores diesel. O Grupo III pode contribuir para a economia de combustível através da melhoria das características de pressão-viscosidade e superior estabilidade de oxidação, auxiliando também na redução do consumo de óleo com

a sua menor volatilidade. Além disso, eles geralmente apresentam menor teor de enxofre, o que reduz seus efeitos negativos sobre o desempenho dos sistemas de pós-tratamento de emissões (CAINES; HAYCOCK, 2004 apud HENDERSON; STECKLE; SWINNEY, 2000).

3.2.2 Aditivos

Os aditivos são compostos químicos adicionados em pequenas quantidades ao óleo básico para melhorar algumas de suas propriedades ou para conferir-lhes novas características positivas. Assim, eles são utilizados para melhorar o desempenho do lubrificante melhorando as condições de lubrificação, prolongando a vida do lubrificante e protegendo o equipamento. Caines e Haycock (2004), Chevron (2013), Texaco (2005), Companhia Atlantic de Petróleo (s. d.) descrevem os seguintes tipos de aditivos utilizados em óleos lubrificantes:

1. **Rebaixadores de Ponto de Fluidez:** A ação das baixas temperaturas sobre os óleos lubrificantes se faz sentir através da cristalização da cera parafínica que, formando uma rede cristalina interligada, retém óleo e tende a formar uma massa gelatinosa que dificulta ou impede o escoamento do produto. Assim, estes aditivos reduzem a tendência ao congelamento dos óleos lubrificantes, mantendo sua fluidez em baixas temperaturas, evitando a formação de cristais que restringem o fluxo dos mesmos.
2. **Melhoradores do índice de viscosidade (IV):** São substâncias químicas que, adicionadas aos óleos lubrificantes, têm o efeito de diminuir a variação de viscosidade com a temperatura. O IV é um número que indica o grau de variação da viscosidade de um óleo com a variação da temperatura a que o mesmo é submetido. O IV é tanto maior quanto maior for a resistência do óleo a “engrossar” pelo resfriamento ou “afinar” pelo aquecimento.

Os melhoradores de IV exercem um efeito relativamente maior de engrossamento a altas temperaturas do que a baixas. Admite-se que esse efeito se deve ao fato de os polímeros usados assumirem uma estrutura compacta no óleo frio (contribuindo pouco para o aumento da viscosidade) e uma estrutura mais aberta, de grandes superfícies, no óleo quente, que funciona como melhor solvente (contribuindo proporcionalmente mais para o aumento da viscosidade do óleo). O resultado final é um óleo com menor variação de viscosidade com a temperatura. Quanto maior o IV de um óleo, melhor.

3. **Antioxidantes:** Na presença de ar, o óleo oxidado a temperaturas elevadas, escurece, se torna ácido, e produz borras. O óleo básico não refinado ou semi-refinado contém certos inibidores naturais ou antioxidantes que são progressivamente removidos com o aumento da severidade do refino. Logo, estes aditivos têm a propriedade de aumentar a resistência à oxidação do óleo. Retardando a reação com o oxigênio presente no ar, evitando a produção de ácidos e a formação de matéria carbonácea e, conseqüentemente, prolongando a vida útil do óleo. Evitando a oxidação, minimizam

o aumento da viscosidade e o espessamento do óleo. Com o constante desejo de aumentar o período de troca de óleo do motor, a necessidade de utilização de um inibidor de oxidação em óleo automotivo, tornou-se imperativo.

4. **Detergentes / Dispersantes:** O termo “detergente” refere-se aos aditivos destinados a manter a superfície metálica limpa e evitar a formação de depósitos de todos os tipos. Com relação à dispersão, a finalidade é manter os depósitos gerados em suspensão, de modo que sejam facilmente retirados pelos filtros ou quando da troca de óleo. A menos que seja mantida em perfeita suspensão no óleo lubrificante (dispersa), esta borra costuma ficar depositada em diversos pontos do motor, tais como componentes do trem de válvulas e anéis, vindo assim a interferir eventualmente nas operações do motor.
5. **Agentes de Extrema Pressão (EP):** Cargas elevadas podem provocar o rompimento da película lubrificante expondo as peças metálicas a um contato direto. Os óleos minerais puros oferecem uma boa lubrificação quando uma película de óleo é mantida entre as superfícies em movimento (lubrificação hidrodinâmica), mas falham na lubrificação quando as pressões e as velocidades de deslizamento são tais que a película de óleo sofre um excessivo afinamento, devido à alta pressão e elevada (lubrificação limítrofe). Os aditivos EP podem ser do tipo físico (predomina atividade física) ou químico. Os do tipo químico reagem com as superfícies metálicas que devem lubrificar, formando películas de compostos de dureza muito menor que a dos metais a serem lubrificados. Essa película age contra uma espécie de lubrificante sólido e assume o papel da lubrificação quando o óleo não é mais capaz de formar uma película lubrificante. Estes aditivos são comumente utilizados em lubrificantes de engrenagens industriais e automotivos e também em graxas.
6. **Agentes antidesgaste:** Os aditivos apenas com ação antidesgaste são semelhantes aos de Extrema Pressão (EP), porém possuindo uma ação mais branda, sendo os dialquilditiofosfatos de zinco (ZDDP) utilizados como agentes antidesgaste.
7. **Modificadores de atrito:** Reduzem a energia necessária para deslizar partes móveis entre si, formando uma película que se rompe com o movimento, mas que se recompõe automaticamente. Este tipo de aditivos são comumente utilizados em lubrificantes para transmissões automáticas.
8. **Anticorrosivos:** Estes aditivos impedem o ataque provocado pelos ácidos resultantes da oxidação do óleo, neutralizando-o, ou protegendo as partes metálicas lubrificadas, formando uma película que as protege dos ácidos e também de água e da umidade.
9. **Agentes emulsificantes:** São usados no campo industrial no preparo de óleo emulsivos (emulsionáveis com água) para operações de usinagem de metais e para proteção

de radiadores de veículos contra ferrugem. Possuem um maior poder umectante e assim uma maior capacidade de proteção das peças usinadas contra ferrugem.

10. **Agentes antiespumantes:** Os óleos quando agitados, e principalmente, quando contaminados tendem a formar espuma. Estes aditivos são destinados a evitar a formação de espuma estável, reduzindo a tensão interfacial do óleo de maneira que pequenas bolhas de ar passem a se agregar formando bolhas maiores, que irão romper mais facilmente. O silicone é um aditivo antiespumante utilizado nos óleos de cárter do motor.
11. **Agentes de adesividade:** São usados em lubrificantes, cuja aplicação é feita em locais onde se deseja evitar respingos, principalmente quando da ocorrência de choques e vibrações. São usados em equipamentos de indústrias têxteis e alimentícias por exemplo.

Rizvi (1997) nos fornece, através da Tabela 3.4, os intervalos típicos de aditivos e do modificador de viscosidade utilizado em lubrificantes para automóveis. Rizvi (2009) ressalta que o pacote de aditivos (frequentemente denominado de pacote de desempenho) contém um número de aditivos, e que a qualidade e quantidade destes dependem tanto da qualidade dos óleos básicos utilizados como da aplicação do óleo lubrificante, podendo atingir até 20% do volume total deste.

De acordo com Rizvi (2009), as propriedades dos lubrificantes de alta importância para diversas aplicações estão listadas na Tabela 3.5

Tabela 3.4 – Composição típica dos lubrificantes.

Aplicação	Grau SAE	Aditivos (%) ^a	Modificador de viscosidade (%) ^b
Óleo de motor para carro de passageiros	monoviscosos	6 – 14	–
	multiviscosos	6 – 14	2 – 9
Óleo diesel para trabalhos pesados	monoviscosos	12 – 18	–
	multiviscosos	12 – 19	6 – 12
Fluido de transmissão automática	multiviscosos	6 – 12	3 – 14
Óleos para engrenagens e transmissões automotivas	monoviscosos	5 – 12	–
	multiviscosos	5 – 12	25 – 35
Fluido para hidráulico de trator	monoviscosos	6 – 9	–
	multiviscosos	6 – 9	4 – 8
Fluido hidráulico industrial	monoviscosos	0,5 – 1,5	–
	multiviscosos	0,5 – 1,5	2 – 12
Óleos para turbinas industriais	monoviscosos	0,5 – 1,5	–
	multiviscosos	0,5 – 1,5	2 – 12
Graxas	-	2 – 6	Contém espessante

Fonte: Rizvi (1997).

^a Os níveis dependem da performance desejada.

^b Os níveis dependem da viscosidade do óleo base e dos aditivos, o grau de viscosidade e da natureza e peso molecular do polímero.

Tabela 3.5 – Propriedades de grande importância dos lubrificantes para várias aplicações.

Aplicação	Dispersantes	Atrito e controle de desgaste	Resistência a oxidação	Controle de corrosão	Fluidez a baixa temperatura	Controle de espuma	Índice de viscosidade	Relação viscosidade-pressão
Óleo de motor								
Gasolina	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Diesel	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Estacionário	✓	✓	✓	✓	✓		✓	
Aviação	✓	✓	✓	✓	✓		✓	
Ciclo dois tempos	✓	✓	✓	✓				
Fluido hidráulico e de transmissão								
Transmissão automática	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Hidráulico de tratores	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Hidráulico industrial	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓
Óleo para engrenagens								
Automotivo		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Industrial		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Fluidos variados								
Para metais	✓	✓	✓	✓		✓		✓
Óleos industriais		✓	✓	✓		✓	✓	
Óleos de turbinas		✓	✓	✓		✓	✓	
Graxas		✓	✓	✓				✓

É importante salientar que, conforme Menezes *et al.* (2013), muitas propriedades dos óleos lubrificantes praticamente não são afetadas pelos aditivos. Já outras mostram melhoria em virtude desta adição ou, passam a existir unicamente devido à presença dos aditivos, conforme indicado na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Efeito dos aditivos sobre diferentes propriedades dos óleos básicos.

Propriedades dos óleos base não afetadas por aditivos	Transferência de calor Relação pressão-viscosidade Efeitos de temperatura
Propriedades dos óleos base melhoradas por aditivos	Propriedades a baixa temperatura Estabilidade de envelhecimento Relações viscosidade-temperatura Proteção a corrosão
Propriedades exclusivamente conferida por aditivos	Detergência Dispersão Pressão extrema Inibição de espumas

Fonte: Menezes *et al.* (2013)

3.3 Propriedades dos óleos lubrificantes

As medições e análises das propriedades de desempenho dos óleos lubrificantes devem ser feitas sob condições que representem de forma realista a sua aplicação. Inúmeros métodos de ensaio e padrões para o controle e classificação de produtos derivados do petróleo têm sido desenvolvidos, propostos, experimentados, abandonados ou adotados, finalmente, como padrões por organizações especializadas, como a ASTM (*American Society for Testing and Materials*), a API (*American Petroleum Institute*) e a SAE (*Society of Automotive Engineers*) (COMPANHIA ATLANTIC DE PETRÓLEO, s. d.).

No Brasil, a portaria 129/99 da ANP (ANP, 1999) estabelece o regulamento técnico ANP N° 4/99 que especifica as características e tipos de ensaios realizados para os óleos básicos comercializados em todo o território nacional, sejam eles de origem nacional ou importados.. De acordo com esta portaria, a verificação das características dos óleos far-se-á mediante o emprego das Normas Brasileiras Registradas (NBR), dos métodos da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e da *Deutsches Institut für Normung* (DIN). As principais características definidas no regulamento técnico N° 4/99 são descritas a seguir:

3.3.1 Cor

A cor é mais utilizada como um controle na produção do óleo lubrificante. As variações na cor de um óleo lubrificante podem indicar uma possível contaminação ou indícios

de oxidação. O critério de uniformidade deve ser observado pelos fabricantes, pois uma alteração nesta característica produz um efeito psicológico grande nos usuários. O resultado é expresso na forma de um número, por exemplo, cor 3.

3.3.2 Viscosidade

A viscosidade de um fluido está associada à resistência que ele oferece à deformação por cisalhamento. O valor da viscosidade dos óleos lubrificante se altera com a temperatura, carga, taxa de cisalhamento e pressão. A viscosidade do lubrificante está diretamente relacionada à sua capacidade de manter separadas as superfícies em movimento relativo que formam um par de atrito (MENEZES *et al.*, 2013). A Viscosidade pode ser quantificada através de dois parâmetros, a viscosidade dinâmica e a cinemática.

3.3.2.1 Viscosidade dinâmica

A Fig. 3.4, que mostra duas superfícies paralelas separadas por uma camada de fluido de espessura h , será usada para explicar a viscosidade dinâmica.

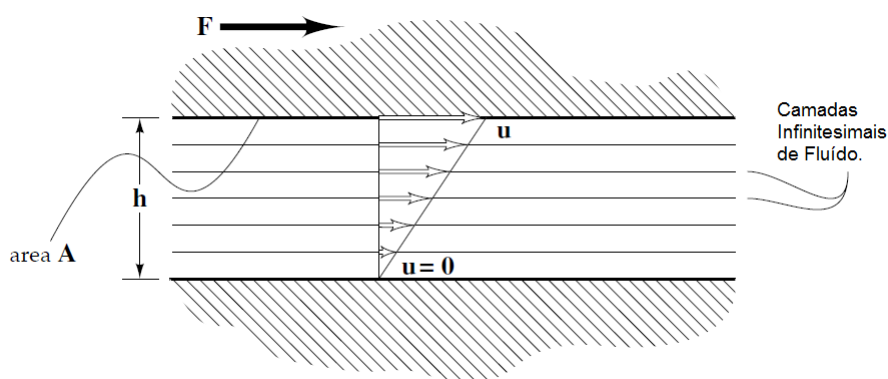


Figura 3.4 – Representação esquemática de um fluido separando duas superfícies.

Fonte: Stachowiak e Batchelor (2013).

Para mover a superfície superior, uma força F é necessária, a qual será proporcional à área de superfície A da placa superior e ao gradiente de velocidade u/h :

$$F \propto A \frac{u}{h} \quad (3.2)$$

Esta relação é a Lei de Newton para a viscosidade, sendo válida para a grande maioria dos fluidos (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2013). Definindo uma constante de proporcionalidade μ , a Eq. 3.2 pode ser reescrita assim:

$$F = \mu A \frac{u}{h} \quad (3.3)$$

rearranjando, tem-se:

$$\mu = \frac{F}{A} / \frac{u}{h} = \tau / \frac{u}{h} \quad (3.4)$$

onde μ é a viscosidade dinâmica [$Pa.s$], τ é a tensão de cisalhamento no fluido [Pa] e u/h é a taxa de cisalhamento, ou seja, o gradiente de velocidade na direção normal ao plano de cisalhamento [s^{-1}].

Fluídos newtonianos são aqueles em que a viscosidade depende da temperatura, mas são independentes da taxa de cisalhamento a que estão submetidos. Entre estes estão a água e óleos monoviscosos. Se a relação entre a tensão de cisalhamento e o gradiente de velocidade (taxa de cisalhamento) não for constante, o comportamento é conhecido como não-newtoniano (TORBACKE; RUDOLPHI; KASSFELDT, 2014). Os óleos multiviscosos reduzem a sua viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, pertencendo aos fluidos não newtonianos.

3.3.2.2 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática, ν , é definida como a razão entre a viscosidade dinâmica do fluido, μ , dividida pela sua densidade, ρ :

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (3.5)$$

3.3.3 Relação da viscosidade e temperatura

A viscosidade de um óleo varia com a temperatura, dependendo da natureza ou composição do óleo. Os óleos minerais e sintéticos, a viscosidade diminui com o aumento da temperatura. Nos lubrificantes são geralmente formulados com óleos básicos que possam dar uma boa relação de viscosidade-temperatura (VT), pois estes lubrificantes devem manter a viscosidade adequada a altas temperaturas para proporcionar uma lubrificação eficaz. O conhecimento da função VT dos óleos lubrificantes é de grande importância na prática, uma vez que ajuda na avaliação da faixa de operação dos lubrificantes. Há três maneiras comuns para determinar as características VT de um fluido: através do índice de viscosidade (IV), através da constante de viscosidade-temperatura (CVT), e através dos gráficos ASTM (ASTM D341). O IV é o método mais comum para indicar as características VT (RIZVI, 2009).

3.3.3.1 Gráficos ASTM D341

a variação da viscosidade com a temperatura não é linear, mas se a curva for traçada em um papel de escala logarítmica (temperatura) e logaritmo de logaritmo (log. log) para a viscosidade, a curva se aproxima sensivelmente de uma reta e pode ser substituída por ela.

A equação de *Ubbelohde-Walther*, descrita na Eq. 3.6, é a base para ASTM como diretriz para cálculos da viscosidade de um óleo:

$$\log \log \nu + C = K - m \log T \quad (3.6)$$

onde C e K são constantes, T é a temperatura em Kelvin [K] e m é o coeficiente linear da reta que relaciona a viscosidade e temperatura. A constante C para óleos minerais, na Eq. 3.6 está entre valores de 0,6 a 0,9 (MANG; DRESEL, 2007).

A Fig. 3.5 mostra as curvas hiperbólicas (sistema linear) A, e a curva B linearizada, de acordo com a Eq. 3.6, para óleos básicos parafínicos (a), óleos básicos naftênicos (b) e óleo vegetal natural de colza (c).

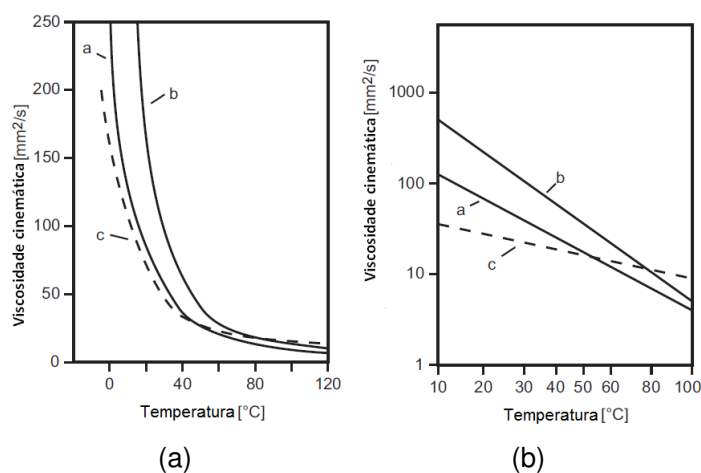


Figura 3.5 – Curvas lineares e duplas logarítmicas da relação viscosidade-temperatura *Ubbelohde-Walther*

Fonte: Mang e Dresel (2007).

Estas representações gráficas duplamente logaritimizada permitem representar a variação da viscosidade de um óleo com a temperatura através de uma reta, facilitando a obtenção, por interpolação ou extrapolação, da viscosidade do mesmo óleo a qualquer temperatura, desde que se conheçam as suas viscosidades nas duas temperaturas, pelas quais se define a sua reta característica. Baseando-se na equação de Walther a ASTM (ASTM D341), adotou estes gráficos, como mostrado na Fig. 3.6.

3.3.3.2 CVT

A constante de viscosidade-temperatura é uma indicação menos arbitrária da variação da viscosidade com a temperatura. A CVT foi introduzida para se ter uma melhor distinção do comportamento viscosidade-temperatura, quando a influência da temperatura é baixa. Para ranges de 40 e 100°C ela pode ser assim calculada:

$$CVT = \frac{\text{viscosidade a } 40^{\circ}\text{C} - \text{viscosidade a } 100^{\circ}\text{C}}{\text{viscosidade a } 40^{\circ}\text{C}} \quad (3.7)$$

$$CVT = 1 - \frac{\text{viscosidade a } 100^{\circ}\text{C}}{\text{viscosidade a } 40^{\circ}\text{C}} \quad (3.8)$$

Quanto menor for o valor da constante, maior é o IV.

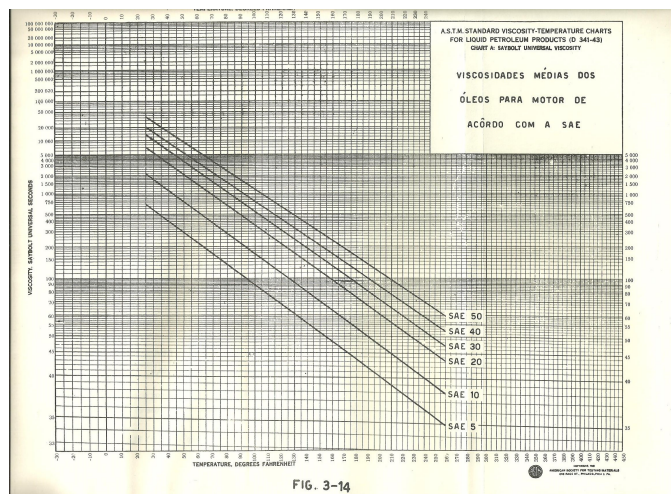


Figura 3.6 – Viscosidade × temperatura (ASTM D341)
Fonte: Pires e Albuquerque (1973).

3.3.3.3 Índice de Viscosidade (IV)

É a característica indicativa da variação da viscosidade com a temperatura. Quanto maior for o IV de um óleo, menor será a tendência de que a viscosidade do óleo mude com as flutuações de temperatura. O IV é constante para cada lubrificante, mas difere entre os diferentes lubrificantes. Os óleos sintéticos tendem a ter um IV melhor do que os óleos minerais.

O método de caracterização do IV, apresentado na Fig. 3.7, foi caracterizado por E. W. Dean e F. H. Davis. Eles desenvolveram um método empírico em 1928 e que se baseia na adoção de dois óleos padrões como termos de comparação percentual, para calcular o IV. Adotaram-se duas famílias de óleos com o maior e o menor valor de IV na época. A primeira família, de óleos básicos parafínicos tendo um elevado índice de viscosidade, $IV = 100$, e a segunda família, de óleos básicos naftênicos que tem um baixo índice de viscosidade, $IV = 0$. Assim, o IV de todos os outros óleos cairia entre estes valores.

Dos três métodos que se apresentam para correlacionar a variação da viscosidade com a temperatura, o que tem especial atenção da tecnologia da lubrificação. É este método que define internacionalmente o comportamento da viscosidade em relação à temperatura (PIRES E ALBUQUERQUE, 1973; MANG; DRESEL, 2007).

Na Fig. 3.7, U é a viscosidade a 100°F do desconhecido, L é a viscosidade a 100°F de um óleo de 0 IV com a mesma viscosidade a 210°F que U , e H é a viscosidade a 100°F de um óleo 100 IV com a mesma viscosidade a 210°F que U . Uma mudança nas temperaturas de referência de 210°F ($98,9^{\circ}\text{C}$) e 100°F ($37,8^{\circ}\text{C}$) para 100°C e 40°C teve pouco ou nenhum

efeito sobre a viscosidade de um óleo (BOOSER, 1983). Quando o IV é menor que 100, o valor deste índice é calculado da seguinte forma:

$$IV = 100 \frac{L - U}{L - H} \tag{3.9}$$

Os valores de L , H e as viscosidades a 100°C são fornecidos na norma ASTM D2270. A seguinte correlação empírica deve ser usada no cálculo de IVs maiores que 100 (BOOSER, 1983):

$$IV = [((\text{antilog } N) - 1)/0,00715] + 100 \tag{3.10}$$

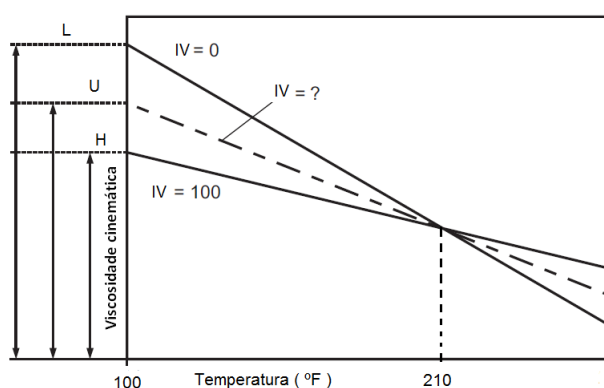


Figura 3.7 – Representação do indicador de viscosidade (IV).
 Fonte: Pires e Albuquerque (1973).

Onde $N = (\log H - \log U) / \log Y$, e Y é a viscosidade em cSt a 100°C para o fluido de interesse.

A Tabela 3.7 apresenta diversas características VT para uma série de óleos, percebe-se que existem IV negativos para extratos solventes, o que ocorre quando U é maior do que L da referência. Quanto maior o CVT, menor é o índice de viscosidade de um fluido.

A Fig. 3.8 compara três lubrificantes diferentes em curvas linearizadas de suas relações de viscosidade-temperatura. Percebe-se que o coeficiente m , derivado das equações de *Ubbelohde-Walther*, está maior para o lubrificante B, e menor para o lubrificante C, o que mostra que este último tem a menor variação de viscosidade com o aumento da temperatura.

Percebe-se então que um elevado índice de viscosidade é necessário em muitas aplicações para que um lubrificante possa realizar a sua função através de uma vasta gama de temperaturas. A boa lubrificação dos motores, por exemplo, exige que o óleo não se torne demasiadamente espesso em baixas temperaturas, evitando problemas de partida a frio, e promova a circulação mais rápida do óleo lubrificante durante o aquecimento. Em temperaturas de serviço elevadas, o óleo deve manter a viscosidade adequada, de modo a manter a película de lubrificação necessária nas partes mais quentes do motor e ainda

manter uma boa vedação dos anéis, sem comprometer o consumo do óleo, através de vazamentos.

Tabela 3.7 – Características da relação viscosidade-temperatura de diferentes óleos.

	Viscosidade cinemática [mm^2/s]		Índice de viscosidade (IV)	Constante m (Eq. 3.6) ASTM D341	Constante de viscosidade-temperatura (CVT)
	40°C	100°C			
Óleos naftênicos para eixo	30	4,24	40	4,05	0,847
Óleos parafínicos para eixo	30	5,23	105	3,68	0,819
Extrato médio de solvente	120	8,0	-50	4,51	0,939
Poliglicol médio	120	20,9	200	2,53	0,826
Óleo de silicone médio	120	50,0	424	1,14	0,583
Óleo de motor SAE 10W – 30	70	11,1	165	2,82	0,841
Óleos de éster	30	5,81	140	3,40	0,806

Fonte: Mang e Dresel (2007).

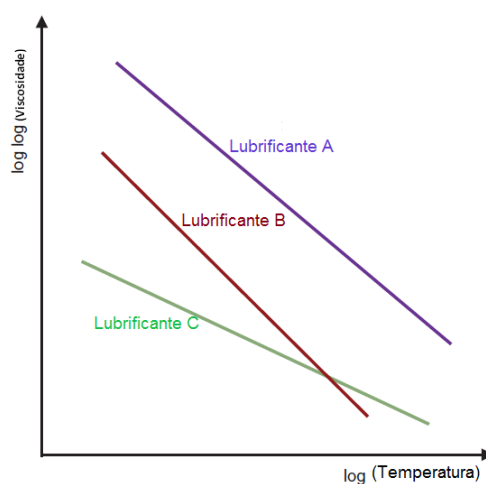


Figura 3.8 – Variação linearizada da viscosidade com a temperatura para três óleos lubrificantes.

Fonte: Torbacke, Rudolphi e Kassfeldt (2014)

3.3.3.4 Medição de viscosidade

Os viscosímetros são aparelhos que medem a viscosidade, são normalmente divididos em rotacionais, capilares e instrumentos diversos, que não se enquadram nos dois primeiros:

O **viscosímetro rotacional**, também conhecido como reômetro, mede a viscosidade dinâmica. O líquido é colocado no espaço entre dois cilindros concêntricos. O cilindro interior tem uma velocidade conhecida, a folga é dada, e o torque necessário para manter o cilindro exterior fixo é medido. Desta maneira obtém-se a tensão de cisalhamento para uma dada taxa de cisalhamento. As medições são realizadas à temperatura de relevância para a aplicação (TORBACKE; RUDOLPHI; KASSFELDT, 2014). Variando-se a dimensão do cilindro interno (rotor), a folga entre os cilindros ou ainda a velocidade de rotação, pode-se alterar a taxa de cisalhamento.

São exemplos de viscosímetros rotacionais: o simulador de partida a frio (CCS, do inglês *Cold Cranking Simulator*), que mede a viscosidade de óleo de motores a baixas temperaturas; o viscosímetro mini rotativo (MRV, do inglês *Mini-rotary Viscometer*) e o viscosímetro Brookfield. Estes dois últimos medem viscosidade a baixas temperaturas e a baixas taxas de cisalhamentos (RIZVI, 2009).

O **viscosímetro capilar** É um método mais preciso para medição de viscosidade cinemática, através da utilização de um tubo capilar. É largamente aplicado para a medição de viscosidade de óleos lubrificantes automotivos. O tempo de escoamento do fluido é convertido para unidades fundamentais através de uma constante de calibração conhecida, do tubo capilar do viscosímetro (CAINES; HAYCOCK, 2004).

Instrumentos diversos são operados por uma série de princípios; por exemplo, o tempo de queda de uma esfera de aço ou agulha em um fluido, a resistência à vibração de uma sonda, e a pressão aplicada por uma sonda de um fluido que escoar. São exemplos destes, o viscosímetro Saybolt, o Engler, e o Redwood (LUBRIZOL, 2014).

3.3.3.5 Ponto de fulgor

Dá uma indicação da possível presença de compostos voláteis e inflamáveis no óleo. É definido como a menor temperatura, sob determinadas condições de teste, na qual o produto se vaporiza em quantidade suficiente para formar com o ar uma mistura capaz de inflamar-se momentaneamente quando se aplica uma chama sobre a mesma. O ponto de fulgor é utilizado para garantir boas condições de segurança e manuseio. É importante selecionar um lubrificante com um ponto de fulgor bem acima da mais alta temperatura da sua aplicação, a fim de evitar o fogo. É expresso em °C.

3.3.3.6 Ponto de Fluidez

É a menor temperatura na qual o óleo lubrificante flui quando sujeito a resfriamento sob condições determinadas de teste. É principalmente controlado para avaliar o desempenho

nas condições de uso em que o óleo é submetido a baixas temperaturas ou em climas frios. As exigências diferem no mundo, por exemplo, no hemisfério norte o ponto de fluidez deve ser menor, devido às baixas temperaturas de inverno. O valor do ponto de fluidez é uma indicação aproximada da temperatura mais baixa à qual o óleo é bombeável. Assim, o lubrificante pode não alcançar o ponto de lubrificação quando se aproxima do ponto de fluidez, causando risco de desgaste.

Para determinar o ponto de fluidez, o lubrificante é primeiramente aquecido e depois é resfriado com uma velocidade específica (frequentemente usa-se 3°C por minuto). A temperatura referida (de ponto de fluidez) é obtida somando 3°C àquela em que o óleo deixa, pela primeira vez, de escorrer (mover-se) (MENEZES *et al.*, 2013).

3.3.3.7 Índice de Acidez Total

É uma medida da quantidade de substâncias ácidas presentes no óleo e indica a eficiência do processo de neutralização dos resíduos ácidos resultantes do tratamento do óleo. Também chamado de número de acidez total (TAN). É medido em $mg\ KOH/g$ de lubrificante.

3.3.3.8 Índice de Basicidade Total

É uma medida da quantidade de substâncias básicas presentes no óleo lubrificante. É também definido como TBN (Número de Basicidade Total, do inglês *Total Base Number*). É medido em $mg\ KOH/g$ de lubrificante.

3.3.3.9 Cinzas

Cinzas a quantidade de cinzas presentes no óleo pode ser resultante da presença de compostos metálicos no óleo ou solúveis em água, bem como de outros materiais tais como poeira e ferrugem. A unidade de medida do resíduo de cinzas, obtida na aplicação do método ASTM D482, é expresso em percentagem, do peso das cinzas em relação ao da amostra queimada.

3.3.3.10 Resíduo de carbono

Resíduo de Carbono Ramsbottom indica a tendência do óleo à formação de depósitos de carbono, quando submetido a altas temperaturas. Este ensaio tem sido usado também para análises de óleos usados, e o aumento percentual de resíduos em relação ao do óleo original, reflete, além das alterações do óleo, a contaminação do mesmo com resíduos da queima de combustível oriundos do processo de combustão (COMPANHIA ATLANTIC DE PETRÓLEO, s. d.).

3.3.3.11 Corrosividade

Corrosividade ao cobre dá uma indicação relativa do grau de corrosividade do óleo. O método utilizado é o ASTM D130: Uma lâmina de cobre polida é imersa na amostra em um tubo de ensaio quimicamente limpo. O tubo é então, colocado em um banho mantido numa temperatura especificada e por um tempo determinado. A lâmina é removida, mergulhada em acetona, seca e comparada com lâminas padrões ASTM. Não havendo mais do que uma leve coloração da lâmina, considera-se que há virtual ausência elementar ou compostos corrosivos (COMPANHIA ATLANTIC DE PETRÓLEO, s. d.).

3.3.3.12 Estabilidade à oxidação

Estabilidade à oxidação indica a capacidade de resistência à oxidação do óleo quando submetido a longos períodos de estocagem ou sob condições dinâmicas de uso. O método utilizado para medir óleos básicos é o ASTM D943, sendo o resultado expresso em um aumento do índice de acidez total ($mg\ KOH/g$).

3.3.3.13 Emulsão

Emulsão é um indicativo da capacidade de separação da água do óleo quando submetido a contaminação por água. No método ASTM D1401, deseja-se que num tempo determinado, após uma mistura de óleo com água, ocorra a emulsão. O resultado é expresso em mL de óleo emulsionado.

3.3.3.14 Evaporação

Perda por evaporação avalia as perdas dos hidrocarbonetos mais leves do óleo quando submetido a temperaturas elevadas, o que levaria ao maior consumo do óleo e alteração de suas características. O resultado é expresso em percentagem de perda de peso por evaporação.

3.3.3.15 Características e tipos de ensaios de óleos básicos parafínicos da ANP

As especificações das características e tipos de ensaios realizados para alguns óleos básicos parafínicos comercializados em todo território nacional, são relacionados pela Tabela 3.8. Os códigos alfanuméricos podem ser de 2 ou 3 letras e 2 ou 3 números. A primeira letra “P” indica que o óleo é Parafínico (seria “N” se o óleo fosse naftênico). A(s) letra(s) seguinte(s) resumem os nomes dos óleos. Os números expressam a viscosidade cinemática típica a 40°C de cada um dos óleos. Para os óleos com viscosidade cinemática a 40°C maior do que 215 cSt , ou seja, óleos PBS33 e PCL60, foram utilizados os valores típicos das viscosidades cinemáticas a 100°C. Assim temos os óleos PNL, PNM, PNP e PBS (Parafínico Neutro Leve, Parafínico Neutro Médio, Parafínico Neutro Pesado e Parafínico Bright Stock, respectivamente).

Tabela 3.8 – Especificações de óleos parafínicos.¹

Características	PNL 30	PNM 80	PNP 95	PBS 33	Métodos
Aparência	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Visual
Cor ASTM, máx.	1,5	2,5	3,5	6,5	ASTM D1500
Viscosidade, <i>cSt</i> a 40°C	27 – 33	75 – 83	94 – 102	anotar	NBR 10441 ASTM D445
Viscosidade, <i>cSt</i> a 100°C	anotar	anotar	anotar	30,6 – 34,8	NBR 10441 ASTM D445
Índice de Viscosidade, mín.	100	95	95	95	NBR 14358 ASTM D2270
Ponto de Fulgor, °C, mín.	200	226	230	280	NBR 11341 ASTM D92
Ponto de Fluidez, °C, máx.	-6	-3	-3	-3	NBR 11349 ASTM D97
Índice de Acidez Total, <i>mg KOH/g</i> , máx.	0,05	0,05	0,05	0,05	NBR 14248 ASTM D974
Cinzas, % massa, máx.	0,005	0,005	0,005	0,005	NBR 9842 ASTM D482
Resíduo de Carbono Ramsbottom, % massa, máx.	0,10	0,20	0,20	0,70	NBR 14318 ASTM D524
Corrosividade ao cobre, 3h a 100°C, máx.	1	1	1	1	NBR 14359 ASTM D130
Estabilidade à oxidação para IAT 2,0 <i>mg KOH/g</i> , h, mín. ²	—	—	—	—	ASTM D943
Emulsão a 54,4°C, <i>ml</i> (min), máx.	—	—	—	—	NBR 14172 ASTM D1401
Perda por Evaporação teste NOACK máx.	16	—	—	—	NBR 14157 DIN 51581

² O atendimento a propriedade deverá ser atingida com pelo menos uma composição de aditivo disponível no mercado.

3.3.4 Classificação dos óleos lubrificantes

A mais influente de todas as organizações para definir e desenvolver qualidades para os óleos lubrificantes automotivos no mundo tem sido a tripartite de três grandes organizações; a SAE (*Society of Automotive Engineers*), a ASTM (*American Society for Testing and Materials*), e API (*American Petroleum Institute*).

No início de 1950, a API introduziu um sistema para classificar os diversos tipos de condições de serviço sob a qual os motores operavam. Os padrões de desempenho vieram com a introdução dos testes de sequência em meados dos anos 1960. Depois, para fornecer definições mais precisas de desempenho de óleo e serviço de motores, em 1969-1970, a API, em cooperação com ASTM e SAE, estabeleceu uma nova classificação de serviço do motor para os óleos de motor. A ASTM definiu os métodos de ensaio e metas de desempenho. A API desenvolveu as designações das letras de serviços e da linguagem mais próxima ao usuário. A SAE definindo a necessidade e combinando a informação em uma prática SAE recomendada no Manual SAE para uso do consumidor, descrito no *Engine Oil Performance and Engine Service Classification (Other than "Energy Conserving") - SAE J183* (SAE, 2004).

3.3.4.1 Classificação API

De acordo com Caines e Haycock (2004, p. 507-561) a Norma *SAE J183 – Engine Oil Performance and Engine Service Classification (Other than "Energy Conserving")* descreve as categorias de desempenho do óleo do motor. Participaram da elaboração desta norma a Aliança de Fabricantes de Automóveis (AAM, do inglês *Alliance of Automobile Manufacturers*), o Instituto Americano do Petróleo API, a Sociedade Americana de Testes e Materiais, a Associação de Fabricante de Motor (EMA, do inglês *Engine Manufacturers Association*), o Comitê Internacional Consultivo de especificação de Lubrificante (ILSAC, do inglês *International Lubricant Specification Advisory Committee*) e a SAE. As Tabelas 3.9 e 3.10 mostram as categorias de desempenho utilizadas para classificar os óleos lubrificantes de motores a gasolina e a diesel, respectivamente.

Tabela 3.9 – Classificação API dos óleos lubrificantes para motores à gasolina.³

Categoria	Serviço
SA	Óleo mineral puro, sem aditivos. O uso em motores mais modernos pode causar desempenho insatisfatório ou dano do ao motor.
SB	Inadequado para uso na maioria dos motores a gasolina construídos após 1951. O uso em motores mais modernos pode causar desempenho insatisfatório ou dano do ao motor.

(continua)

³ Fonte: API (2013)

(continuação)

Categoria	Serviço
SC	Inadequado para uso na maioria dos motores a gasolina construídos após 1967. O uso em motores mais modernos pode causar desempenho insatisfatório ou dano do ao motor.
SD	Inadequado para uso na maioria dos motores a gasolina construídos após 1971. O uso em motores mais modernos pode causar desempenho insatisfatório ou dano do ao motor.
SE	Inadequado para uso na maioria dos motores a gasolina construídos após 1979.
SF	Inadequado para uso na maioria dos motores a gasolina construídos após 1988. Não pode fornecer proteção adequada contra a acumulação de borras no motor.
SG	Inadequado para uso na maioria dos motores a gasolina construídos após 1993. Não pode fornecer proteção adequada contra a acumulação de borras no motor, oxidação ou desgaste.
SH	Para motores automotivos de 1996 e mais velhos.
SJ	Para motores automotivos de 2001 e mais velhos.
SL	Para motores automotivos de 2004 e mais velhos.
SM	Para motores automotivos de 2010 e mais velhos.
SN	Introduzido em outubro de 2010, projetado para melhorar a proteção de depósitos nos pistões á altas temperaturas, controle de borras mais rigoroso e compatibilidade de vedação (com elastômeros).

Tabela 3.10 – Classificação API dos óleos lubrificantes para motores à diesel.

Categoria	Serviço
CA	Não é adequado para uso na maioria dos motores a diesel construídos depois de 1959.
CB	Não é adequado para uso na maioria dos motores a diesel construídos depois de 1961.
CC	Não é adequado para uso na maioria dos motores a diesel construídos depois de 1990.
CD	Não é adequado para uso na maioria dos motores de automóveis movidos a diesel construídos depois de 1994.
CD-II	Não é adequado para uso na maioria dos motores de automóveis movidos a diesel construídos depois de 1994.

(continua)

(continuação)

Categoria	Serviço
CE	Não é adequado para uso na maioria dos motores de automóveis movidos a diesel construídos depois de 1994.
CF	Introduzido em 1994. Para <i>off-road</i> , por injeção indireta e outros motores diesel, incluindo aqueles que utilizam combustível com mais de 0,5% de peso de enxofre. Pode ser usado em lugar de óleos CD.
CF-2	Introduzido em 1994. Para motores de dois tempos, com ciclo de trabalho severo. Pode ser usado em lugar de óleos de CD-II.
CF-4	Introduzido em 1990. Para os motores de alta velocidade, quatro tempos, naturalmente aspirados e turboalimentados. Pode ser usado em lugar de óleos CD e CE.
CG-4	Introduzido em 1995. Para trabalhos severos, de alta velocidade, motores de quatro tempos que utilizam combustível com menos de 0,5% de peso de enxofre. Os óleos CG-4 são necessários para motores atingirem padrões de emissão de 1994. Pode ser usado em lugar dos óleos CD, CE, CF-4.
CH-4	Introduzido em 1998. Para motores de alta velocidade, quatro tempos, e projetado para atender padrões de emissões de gases de escapamento de 1998. Os óleos CH-4 são especificamente compostos para o uso com combustíveis diesel que variam em teor de enxofre até 0,5% de peso. Pode ser usado em lugar dos óleos CD, CE, CF-4 e CG-4.
CI-4	Introduzido em 2002. Para os motores de quatro tempos e alta velocidade, projetados para atender às normas de emissões de gases de escapamento do ano de 2004, implementadas em 2002. Os óleos CI-4 são formulados para manter a durabilidade do motor onde a recirculação dos gases de escape (EGR) é utilizada e são destinados ao uso com combustível para motores diesel que variam em teor de enxofre em até 0,5% de peso. Pode ser usado em lugar dos óleos CD, CE, CF-4, CG-4, CH-4. Alguns óleos CI-4 também podem se qualificar para a designação CI-4 PLUS.

(continua)

(continuação)

Categoria	Serviço
CJ-4	<p>Para motores do ciclo diesel de alta velocidade, quatro tempos, projetados para atender os padrões de emissões de gases de escapamento para modelos de 2010 em autoestrada e <i>tier</i> 4 para motores estacionários, bem como para modelo motores diesel de anos anteriores. Estes óleos são formulados para utilização em todas as aplicações para motores abastecidos com diesel que variam em teor de enxofre até 500 ppm (0,05% por peso). No entanto, o uso desses óleos com mais do que 15 ppm (0,0015% em peso) de enxofre no combustível pode afetar a durabilidade do sistema de pós-tratamento de exaustão e/ou o intervalo de drenagem do óleo. Os óleos CJ-4 são especialmente eficazes em manter a durabilidade do sistema de controle de emissões, onde são usados filtros de partículas e outros sistemas de pós-tratamento avançados. Ótima proteção é fornecida para o controle de envenenamento do catalisador, o bloqueio do filtro de partículas, o desgaste do motor, depósitos de pistão, estabilidade de baixa e a alta temperatura, as propriedades de lidar com a fuligem, espessamento da oxidação, à formação de espuma, e a perda de viscosidade devido ao cisalhamento do óleo. Os óleos API CJ-4 excedem os critérios de desempenho do API CI-4 com CI-4 PLUS, CI-4, CH-4, CG-4 e CF-4 e pode efetivamente lubrificar motores que indicam estas categorias de Serviços API. Ao usar o óleo CJ-4 óleo com mais de 15 ppm de enxofre no combustível, consulte o fabricante do motor com relação ao intervalo de manutenção e troca de óleo.</p>

A resolução ANP 22 (ANP, 2014b) definiu as características mínimas que os óleos lubrificantes utilizados no Brasil deverão atender. Em uma primeira etapa, os óleos lubrificantes para motores de ciclo Otto terão, no mínimo, classificação API SJ, enquanto que os óleos para motores Diesel serão, no mínimo, e API CG-4. Em uma segunda etapa as classes mínimas passarão para API SL e API CH-4. Os prazos para colocar em prática esta resolução foi definida assim:

	1ª Etapa	2ª Etapa
Produção e importação	31/12/2014	01/01/2017
Distribuição	31/03/2015	31/03/2017
Comercialização ao consumidor final	30/06/2015	30/06/2017

3.3.4.2 Classificação SAE

Os óleos lubrificantes de motor são especificados de acordo com a sua viscosidade através da norma SAE J300 (ver Tabela 3.11). A viscosidade foi a primeira das propriedades

dos óleos lubrificantes a ser classificada, no início do século XX, permanecendo a sua base inalterada desde então (CAINES; HAYCOCK, 2004).

Os óleos lubrificantes de motores de combustão interna são classificados com base no seu desempenho de baixa e de alta temperatura. A viscosidade máxima a baixa temperatura garante a circulação rápida de óleo a todos os pontos de lubrificação e permite maior velocidade de arranque para a partida a frio. A viscosidade mínima a 100°C garante que um filme lubrificante adequado irá se formar para lubrificar os rolamentos em altas temperaturas. Óleos monoviscosos são os óleos que se encaixam em um único grau de viscosidade. Óleos multiviscosos são os óleos que abrangem dois ou mais graus de viscosidade. A maioria dos veículos modernos depende de óleos lubrificantes multiviscosos para lubrificar seus motores (MANG, 2014).

Tabela 3.11 – Graus de viscosidade SAE para óleos de motor.

SAE	Viscosidade a baixa temperatura		Viscosidade a alta temperatura		
	Simulador de partida a frio (cP) temperatura máx. em °C	Bombeabilidade (cP) temperatura máx. em °C	Viscosidade cinemática (cSt) a 100°C		Alto cisalhamento (10 ⁶ s ⁻¹) (cP) a 150°
Grau de viscosidade			mín.	máx.	mín.
0W	6200 a -35	60000 a -40	3,8	—	—
5W	6600 a -30	60000 a -35	3,8	—	—
10W	7000 a -25	60000 a -30	4,1	—	—
15W	7000 a -20	60000 a -25	5,6	—	—
20W	9500 a -15	60000 a -20	5,6	—	—
25W	13000 a -10	60000 a -15	9,3	—	—
8 ^a	—	—	4,0	< 6,1	1,7
12 ^a	—	—	5,0	< 7,1	2,0
16	—	—	6,1	< 8,2	2,3
20	—	—	6,9	< 9,3	2,6
30	—	—	9,3	< 12,5	2,9
40	—	—	12,5	< 16,3	3,5 (0W-40, 5W-40 e 10W-40)
40	—	—	12,5	< 16,3	3,7 (15W-40, 20W-40, 25W-40 e 40)
50	—	—	16,3	< 21,9	3,7
60	—	—	21,9	< 26,1	3,7

Adaptado de SAE (2014).

^a Linhas inseridas para valores de graus de viscosidade para altas temperaturas SAE-8 e SAE-12, conforme OEM/Lube News, 2015 (OEM/Lube News, 2015).

Para os óleos multiviscosos, as viscosidades estão indicadas por dois números, com valores mais elevados que mostram uma maior viscosidade. A viscosidade a baixa temperatura é indicada com um W, de *winter* (para o inverno) e é dada em primeiro lugar. A maneira correta para indicar a viscosidade SAE é SAE XXW-aa (por exemplo, SAE 15W – 30).

Um número diferente de padrões é utilizado para identificar a viscosidade comercialmente. Tradicionalmente, os óleos minerais básicos são classificados de acordo com Saybolt Universal Seconds (SUS). Os óleos lubrificantes acabados são classificados de acordo com a sua viscosidade e aplicação. Os graus de viscosidade ISO (*International Organization for Standardization*) são utilizados nos lubrificantes industriais, enquanto as classificações SAE se aplicam aos óleos de motor e transmissão automotivos. A classificação AGMA (*American Gear Manufacturers Association*) aplica-se para lubrificantes de engrenagens industriais (MANG; DRESEL, 2007). A Fig. 3.9 oferece uma comparação e classificação entre os lubrificantes industriais, de motores ou óleos de engrenagem em termos da sua viscosidade.

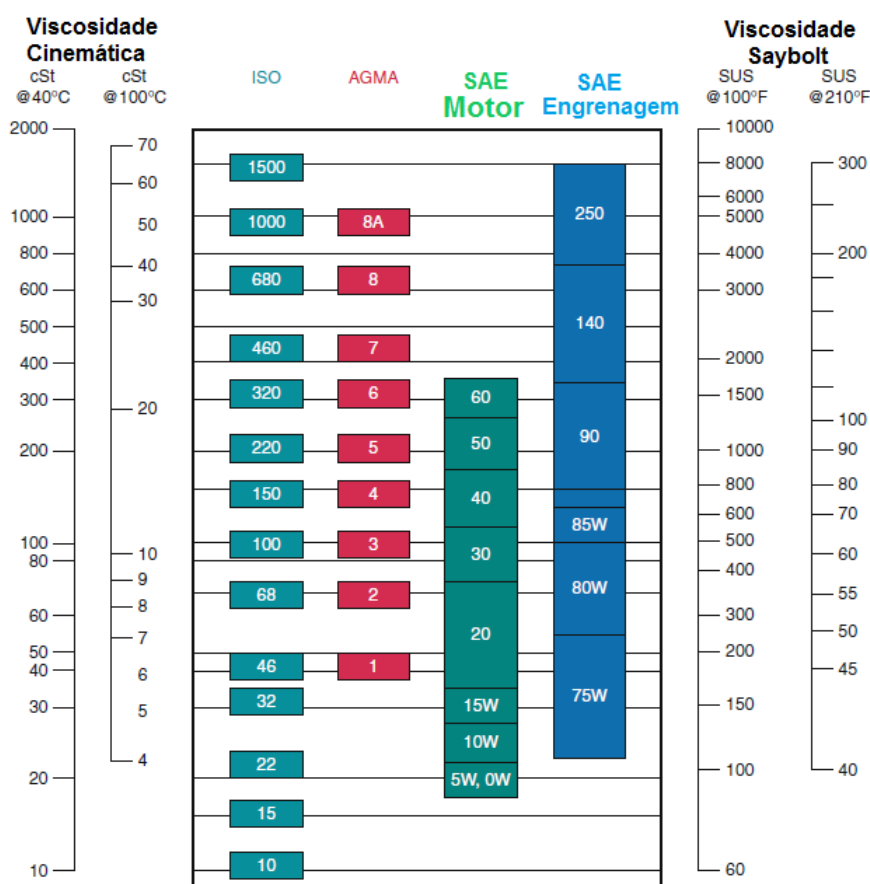


Figura 3.9 – Equivalência aproximadas de viscosidade cinemática e Saybolt de lubrificantes industriais e automotivos.

Fonte: Mang e Dresel (2007).

As viscosidades devem ser comparadas horizontalmente.

As viscosidades ISO e AGMA são especificadas a 40°C e as viscosidades SAE são especificadas a 100°F. Os óleos de referência são monoviscosos com IV = 95.

Tem similaridade, os óleos ISO 460, AGMA 7 e o óleo para engrenagem SAE 140.

O sistema de classificação de viscosidade ISO contém 18 graus de viscosidade, que são baseados na viscosidade cinemática a 40°C. Ao contrário do sistema ISO, o sistema SAE não se baseia em uma viscosidade específica a uma particular temperatura, mas em vez disso, especifica viscosidades dinâmicas e cinemáticas para baixa e alta temperatura, a 40°C e 100°C. Em ambos os sistemas, quanto maior o número, maior é a viscosidade.

3.4 Desgaste de componentes do motor

O óleo lubrificante utilizado no motor deve ser capaz de atender todas as necessidades de lubrificação nos diferentes pares tribológicos encontrados no motor, mesmo que as solicitações sejam diferentes de um par tribológico para outro. Como se sabe, o par tribológico formado pelos anéis de pistão e o espelho do cilindro opera entre o regime limítrofe de lubrificação e a lubrificação hidrodinâmica. Já os mancais de apoio do virabrequim e os de apoio das bielas operam sob lubrificação hidrodinâmica. O par tribológico formado pelas superfícies dos cames e os tuchos das válvulas trabalha sob regimes de lubrificação que oscilam entre o limítrofe e o misto.

O processo de lubrificação em um motor de combustão interna apresenta algumas complicações que o diferenciam de outras máquinas. As particularidades da lubrificação nos motores estão principalmente relacionadas ao fato que o óleo lubrificante sofre contaminação tanto pelo combustível como pelos produtos de combustão que se formam no cilindro e alcançam o cárter em decorrência de vazamentos através dos anéis (*blow-by*). Os seguintes fatores afetam o processo de lubrificação em um motor de combustão interna: o tipo e a qualidade do combustível utilizado, a forma como o combustível é introduzido no motor e como ocorre o processo de combustão, a concentração de potência pelo motor (relação entre a potência produzida e o volume dos cilindros) que irá influenciar a temperatura do lubrificante (CAINES; HAYCOCK, 2004).

A Fig. 3.10 mostra os processos que ocorrem no cilindro de um motor diesel de injeção direta. No final do curso de compressão o combustível é injetado no cilindro, onde irá encontrar uma massa de ar com pressão e temperatura já elevadas pela compressão. O combustível, pulverizado em pequenas gotas, evapora, se mistura com o ar e se inflama dando curso ao processo de combustão. Depois que o pistão passa pela sua posição mais alta (ponto morto superior) os gases no cilindro se expandem empurrando o pistão e produzindo potência. No final do curso de expansão, inicia-se a abertura da válvula de escape, o que permite a saída dos gases queimados do cilindro. O processo de exaustão é seguido pelo processo de admissão, dando início a um novo ciclo do motor.

Durante a partida a frio do motor pode acontecer que o aumento da temperatura do ar resultante da compressão não seja suficiente para provocar a autoignição do combustível. Nesse caso, uma parte do combustível injetado pode alcançar a parede do cilindro e, posteriormente, escorrer para o cárter contaminando o lubrificante. Além disso, durante

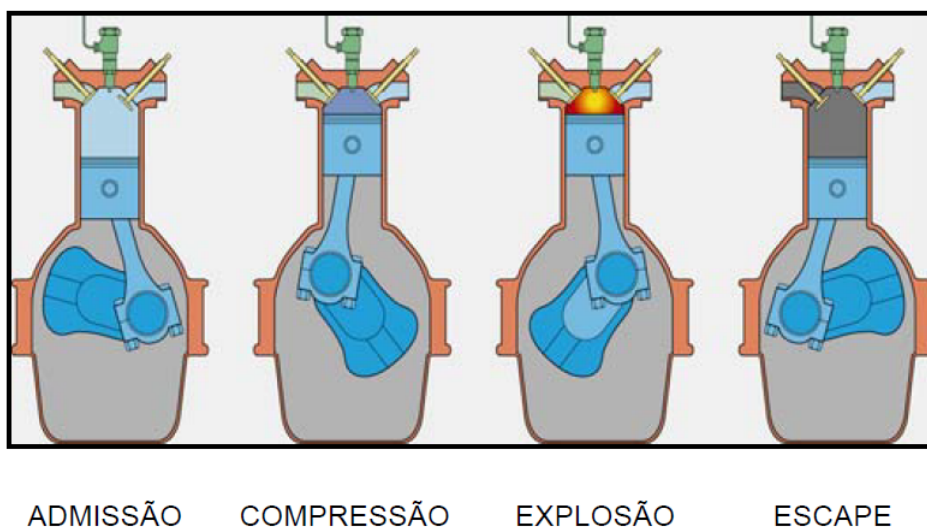


Figura 3.10 – Motores de ignição por compressão 4 tempos.
 Fonte: CEPISA (s. d.).

o funcionamento normal do motor, a maior parte dos produtos resultantes da combustão deixa o cilindro através do sistema de exaustão. Entretanto, uma pequena quantidade de gases queimados acaba passando entre os anéis e o cilindro e alcança o cárter onde irá contaminar o lubrificante e causar outros efeitos indesejáveis. A Fig. 3.11 mostra o processo de combustão e de contaminação do óleo lubrificante.

A partir destas considerações pode-se afirmar que características como qualidade de ignição do combustível (representada pelo número de cetano), tipos de hidrocarbonetos presentes no combustível e presença de impurezas ou de aditivos no combustível acabam afetando o desempenho do óleo lubrificante do motor (CAINES; HAYCOCK, 2004).



Figura 3.11 – Combustão e contaminantes do óleo lubrificante.
 Adaptado de Caines e Haycock (2004).

Durante a operação do motor a diesel, grandes quantidades de água são produzidas pela combustão de hidrocarbonetos. É claro que, quando o motor estiver à temperatura normal de funcionamento, a maior parte da água se mantém sob a forma vaporizada e acaba

saindo do cilindro através do sistema de escape. No entanto, o vapor de água presente nos gases de *blow-by* passa para dentro do cárter que está relativamente mais frio e condensa. Esta água pode estabelecer-se em várias partes do mecanismo de motor e causar oxidação, ou pode misturar-se com o lubrificante e formar borras. A parte com temperatura menor de um motor é geralmente sob a tampa das válvulas e a água condensada frequentemente se mantém por lá e produz borras, conforme mostrado na Fig. 3.12 (CAINES; HAYCOCK, 2004).

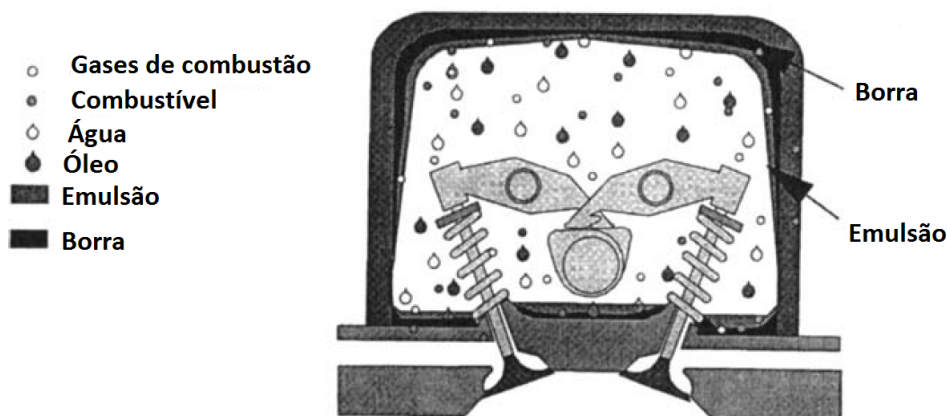


Figura 3.12 – Produção de borras na tampa de válvulas.

Fonte: Caines e Haycock (2004).

O dióxido de carbono produzido, embora apresente as características de um ácido muito fraco, pode ser considerado inofensivo para motores e lubrificantes. No entanto, os combustíveis podem conter impurezas que podem dar origem a problemas mais sérios de formação de ácidos. O petróleo contém pequenas quantidades de enxofre, que não são totalmente removidas no processo de produção do combustível (óleo diesel). Nesse caso, os produtos da combustão que contém enxofre vazam para o cárter podem reagir formando ácidos sulfurosos e sulfúricos. Estes ácidos podem produzir a corrosão e levar ao desgaste corrosivo no motor, podendo também atuar como catalisadores, tanto para a degradação do óleo, como para a formação de gomas e vernizes. Estes são depósitos de “travamento”, que são depósitos que podem impedir a livre circulação de peças do motor e surgem a partir da combustão parcial do combustível, o que produz substâncias hidrocarbonetos reativas conhecidas como “depósitos precursores”, que aparecem devido ao *blow-by*. Cumpre ressaltar que gomas e vernizes são depósitos que podem impedir a livre movimentação dos componentes do motor. A origem desses depósitos está na combustão parcial do combustível, que produz hidrocarbonetos reativos denominados de “precursores” e que chegam ao cárter com o *blow-by*. Estes precursores, juntamente com outros produtos da degradação do lubrificante, se polimerizam na presença de ácidos formando depósitos de colagem (gomas). Quando as gomas se depositam sobre partes mais quentes do motor, como as saias e as ranhuras dos pistões, podem formar vernizes marrons ou amarelos, devido às altas temperaturas. A formação contínua de verniz acabará por levar à produção

de depósitos duros que podem causar o travamento de elementos do motor, conforme mostrado na Fig. 3.13.

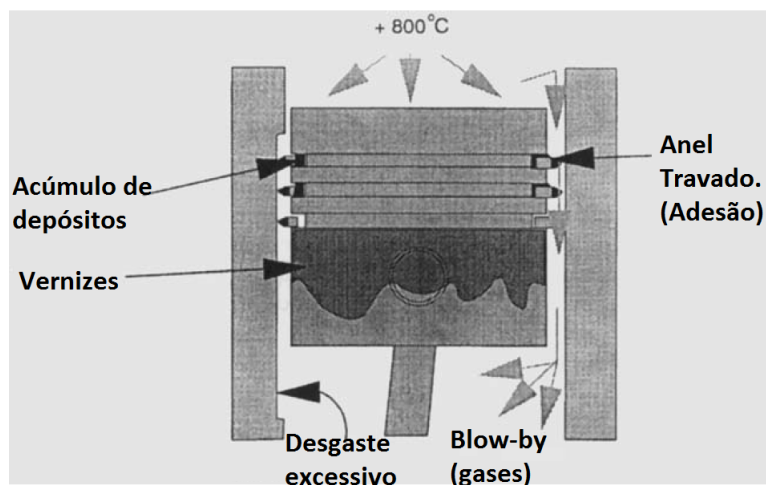


Figura 3.13 – Depósitos de pistão e travamento de anéis.
Fonte: Caines e Haycock (2004).

A fuligem é outro contaminante que é formado a partir da combustão incompleta que ocorre nas regiões mais frias da câmara de combustão. Da mesma forma como acontece com outros contaminantes, uma parte dessa fuligem alcança o cárter com os gases de *blow-by*. Antes do advento dos aditivos dispersantes, a fuligem e a água que contaminavam o lubrificante produziam grandes quantidades de borras cinzas e pretas no cárter e nos canais de passagem do lubrificante do motor, resultando em problemas de entupimento caso o lubrificante não fosse drenado com frequência. A fuligem também pode aderir aos depósitos de verniz e acelerar o acúmulo de carbono (CAINES; HAYCOCK, 2004).

A fim de evitar os problemas no motor relacionados ao sistema de lubrificação, como os que são mostrados na Fig. 3.14, o óleo do motor deve ajudar a selar a passagem entre o pistão e o cilindro, reduzindo com isso o *blow-by*. Ao mesmo tempo, ele deve resfriar a parede do cilindro sem deixar qualquer resíduo. Os contaminantes e as partículas abrasivas que vierem a alcançar o lubrificante devem ser neutralizados, mantidos em suspensão e transportados pelo lubrificante até o filtro de óleo. Além disso, qualquer água formada durante o processo de combustão e que conseguiu chegar até o lubrificante deve ser emulsionada e, mesmo que ocorra separação de fases pela queda da temperatura e elevadas concentrações de água, o óleo deve ser capaz de proteger as superfícies metálicas contra a corrosão.

Além disso, os óleos de motor devem reduzir o atrito e o desgaste durante o arranque em temperaturas extremamente baixas, bem como quando o filme de lubrificação nos mancais e nos anéis de pistão estiver sujeito a altas temperaturas e pressões. Para que o desempenho do lubrificante seja considerado satisfatório em baixas temperaturas, o óleo deve escoar bem ao ser bombeado (até -40°C), garantido que não ocorra o contato metal-metal durante a partida a frio. Além disso, os aditivos não devem precipitar-se e o óleo não deve gelificar.

Na extremidade superior da escala de temperatura, o óleo deve oferecer resistência ao envelhecimento térmico e mecânico. E, finalmente, a estabilidade da película lubrificante não deve ser diminuída mesmo com a diluição de combustível em até 10% (MANG, 2014).

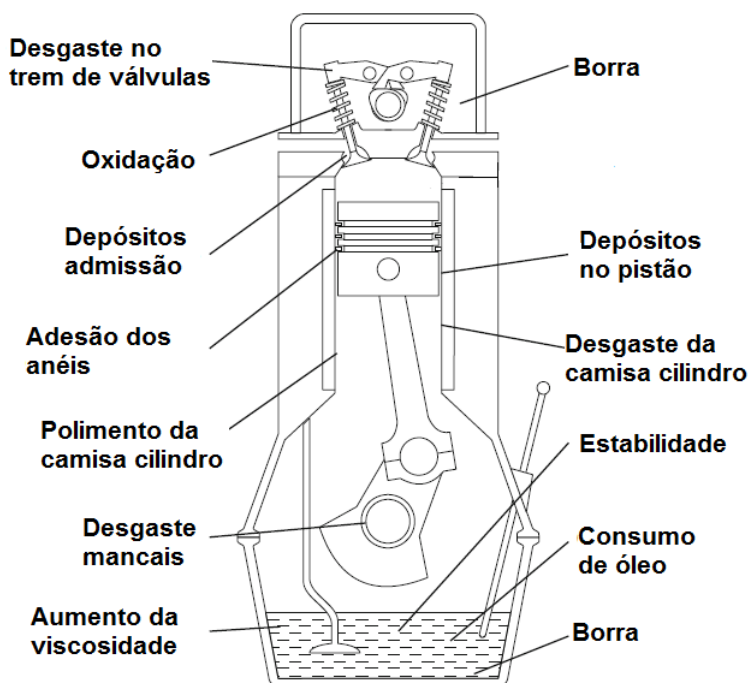


Figura 3.14 – Problemas do motor relacionado a seu sistema de lubrificação.
Adaptado de Mang (2014).

3.5 Interações lubrificantes e componentes do motor

Caines e Haycock (2004) descrevem exemplos de problemas relacionados com acúmulo de depósitos nos componentes do motor, alguns dos mais frequentemente encontrados são:

Borra Preta: é um depósito escuro e pesado, com a consistência que vai desde a de uma graxa até a de uma borracha de carbono, e que adere às superfícies metálicas atingindo até vários milímetros de espessura. Esta adesão é tão forte que não pode ser removida com uma ação de limpeza suave. Na maioria dos casos, esta borra se forma em primeiro lugar na tampa das válvulas e em outras partes frias do motor, espalhando-se depois para o cárter. Eventualmente, ela pode bloquear as galerias de passagem do óleo lubrificante e o motor poderá travar.

Os seguintes fatores parecem estar relacionados com o problema:

- Gases *blow-by* ventilados do cárter para a tampa das válvulas;
- Qualidade do combustível;
- Maneira de condução;

- d) Intervalo de troca de óleo;
- e) Qualidade do lubrificante do motor.

Depósitos de válvulas: Há vários casos de depósitos relacionados com o lubrificante que são formados nas hastes das válvulas de admissão, quando as condições são tais que o óleo base pode volatilizar-se, deixando para trás o polímero modificador de viscosidade.

4 ORGANIZAÇÃO E METODOLOGIA

Por ocasião do início do trabalho, a URBS, empresa que controla o transporte coletivo da cidade de Curitiba, possuía uma frota cativa de 32 (trinta e dois) veículos rodando com combustível B100, sendo 26 (vinte e seis) biarticulados e 6 (seis) articulados. Além destes, ainda rodavam na cidade 2 veículos híbridos: abastecidos com biodiesel B100 e eletricidade. Essa frota de veículos percorria 228.500 km/mês, consumindo aproximadamente 191.000 litros/mês de biodiesel B100, em 2013 (URBS, 2014).

Neste contexto do transporte coletivo de Curitiba, está inserida a Auto Viação Redentor (Redentor), empresa que possui 71 linhas de transportes urbanos e cerca de 300 ônibus em operação. Essa frota inclui 39 veículos biarticulados. A empresa possui 1.600 colaboradores, responsáveis diretos ou indiretos pelo transporte de 200 mil passageiros e pelo tráfego de 60 mil km diariamente (REDENTOR, 2015a). Da frota total da empresa, 12 (doze) veículos que possuem motorização Volvo são abastecidos com B100, sendo 10 (dez) veículos que rodam exclusivamente com biodiesel e dois veículos híbridos (eletricidade e biodiesel).

Para a utilização do biodiesel B100 na cidade de Curitiba a empresa Redentor fez uma parceria com o fabricante dos veículos, a empresa Volvo, que ficou responsável pela avaliação do desempenho dos motores, através do acompanhamento das manutenções de cada ônibus, realizadas na sua concessionária Nórdica. Desta forma, a Volvo passou a orientar sobre a boa utilização dos veículos, de modo a propiciar um melhor aproveitamento da vida útil desses junto à empresa Redentor.

A proposta do presente trabalho de mestrado foi a fazer um estudo do desempenho do lubrificante nos veículos alimentados com biodiesel B100, acompanhando uma frota de veículos do transporte urbano de Curitiba por um período de aproximadamente um ano. Como tal estudo envolveria várias instituições, criou-se um grupo de trabalho autodenominado Projeto Lub-B100¹. Neste estudo foram acompanhados não apenas veículos abastecidos com B100, mas também outros abastecidos com óleo diesel metropolitano B S10, os quais serviram como referencial para comparação (ônibus “sombra”). O acompanhamento foi baseado fundamentalmente em análises periódicas de amostras de óleo lubrificante, colhidas de 7 (sete) ônibus da empresa Redentor, dentre os quais haviam tanto veículos biarticulados como articulados, sendo que 4 deles eram abastecidos com biodiesel B100.

4.1 Caracterização dos veículos monitorados

Os veículos que rodaram nos ensaios do projeto LUB B100, são veículos Volvo B12M articulados e biarticulados, cujas características técnicas são mostradas na Tabela 4.1. O

¹ Grupo formado pelas pessoas que participaram do projeto. Além da UTFPR, as empresas Chevron, Nórdica, Redentor, URBS e Volvo estavam representadas nesse grupo.

veículo recebe uma designação pela montadora de ônibus de arquitetura eletrônica (BEA2, do inglês *Bus Electronic Architecture*), que engloba um sistema de monitoramento e de diagnóstico de falhas. A suspensão é totalmente pneumática com controles eletrônicos, o sistema de frenagem é constituído de um sistema Volvo de freios a disco em todos os eixos. O sistema de frenagem possui, entre outras, as funções do ABS (*Anti-Lock Braking System* ou função de controle contra deslizamento) e a função ASR (*Acceleration Slip Regulation* ou controle de tração). No painel de instrumentos o veículo possui também computador de bordo, os pneus utilizados são 295/80R22,5, com rodas de aço 8,25 × 22,5. Os veículos são equipados com motores Volvo DH12D, com o nível de emissões definido de acordo com a regulamentação CONAMA Fase V (EURO III)². A Tabela 4.1 apresenta algumas das características técnicas mais relevantes dos veículos monitorados no projeto LUB B100.

Tabela 4.1 – Características técnicas dos ônibus utilizados nos ensaios.

Item	Característica	
Comprimento [mm]	Articulados	Biarticulados
Comprimento total do chassi	17.879 máximo	25.029 máximo
Capacidade técnica total [kgf]	30.000	40.500
Equipamentos elétricos		
Número de baterias	2	
Tensão	24 V	
Capacidade das baterias	2 × 170 Ah	
Alternador	3 × 80 A	
Capacidades de volumes ^a		
Óleos de diferencial	25 litros	
Óleos de caixa de direção	6 litros	
Óleos de caixa ZF 6HP604C	15 a 18 litros	
Óleo de caixa VOITH 864-5E	23 a 26 litros	
Óleo de motor	40 litros	

Fonte: Volvo (2015)

^a Valores aproximados de referência na oficina da permissionária.

O motor Volvo DH12D, é um motor diesel, horizontal, posicionado no entre eixos, totalmente eletrônico, com injeção de combustível através de unidades injetoras independentes, 6 cilindros em linha, 4 válvulas por cilindro, com o comando de válvulas no cabeçote e possui um sistema de diagnóstico de falhas, autoproteção contra superaquecimento e baixa pressão de óleo.

² Equivale a fase do PROCONVE P5. PROCONVE é o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores, criado pelo conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. A fase do Proconve P5 (Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores para veículos pesados, acima de 3,5 toneladas) e L6 (para veículos leves, até 3,5 toneladas) do PROCONVE valem para veículos produzidos até 2011. Fonte: ANFAVEA (2011)

O motor DH12D possui os seguintes dados específicos, conforme NBR 5484 e ISO 1585³:

- Potência Max. Líquida: 250 kW (340 CV);
- Momento Max. de Força : 1700 N.m (173 kgf).

As transmissões do veículo são automáticas, com conversor de torque, com 4 ou 6 marchas, sincronizadas, com retardador incorporado. As relações de transmissão são as seguintes:

- 1ª marcha: 5,05 : 1 / 4ª marcha: 0,73 : 1, para caixa VOITH DIWA 864-5 E, para os veículos articulados;
- 1ª marcha: 6,27 : 1 / 6ª marcha: 0,59 : 1, para a caixa ZF 6HP604C para os veículos biarticulados.

O eixo de tração é do modelo RS1370HV, com redução nos cubos, coroa e pinhão hipóides, e relação de transmissão do eixo 7,21 : 1. Os rolamentos de roda são livres de manutenção. A velocidade limitada em 60 km/h, para os carros biarticulados (VOLVO, 2015).

Na Tabela 4.2 estão relacionados os veículos utilizados nos testes e as respectivas quilometragens, que foram registradas na primeira troca de óleo de cada veículo do projeto. O início da coleta de amostras do projeto ocorreu em 05 de agosto de 2013⁴.

Tabela 4.2 – Veículos identificados e respectivas quilometragens.

Veículo	Combustível	Ano Fabricação	Quilometragem
Biarticulado			
HE 700	Diesel B S10	2011	210.759
HE 701	B100	2011	196.131
HE 702	B100	2011	179.734
Articulado			
HR 041	B100	2008	299.558
HR 042	B100	2008	330.221
HR 043	Diesel B S10	2008	281.017
HR 044	Diesel B S10	2008	279.901

Antes do início dos ensaios, para o ônibus HE700, que estava rodando com combustível B100, o motor foi funcionado até acabar o combustível. O tanque foi desmontado e higienizado para retirar vestígios do biocombustível. Os filtros de combustível foram trocados por novos. Depois desse processo ele foi abastecido com Diesel B S10.

³ Normatização que definiu as condições e rotação (rpm) para ensaio destas características

⁴ Veículos começaram no Projeto, por conta da troca de óleo que já estava programada, portanto em datas diferentes. Em 05 de agosto de 2013 começou com a coleta do 1º veículo, o HE702

Os ônibus biarticulados rodam em uma linha de Curitiba denominada de Linha Verde (Linha Rui Barbosa/Pinheirinho). O veículo HE 700, é um veículo abastecido com Diesel B S10, denominado de sombra, utilizado para fins de comparação de veículos abastecidos com combustíveis diferentes. Os ônibus articulados trafegam na linha Circular Sul. Para esta linha, dois ônibus sombra foram monitorados. Estes dois grupos de linhas de ônibus são corredores exclusivos para este tipo de transporte, e estão representados na Fig. 4.1

Os ônibus abastecidos com B100 rodam em média 6.000 quilômetros por mês. A capacidade total de passageiros é de 250 para os biarticulados e de 170 passageiros para os ônibus articulados (URBS, 2014).

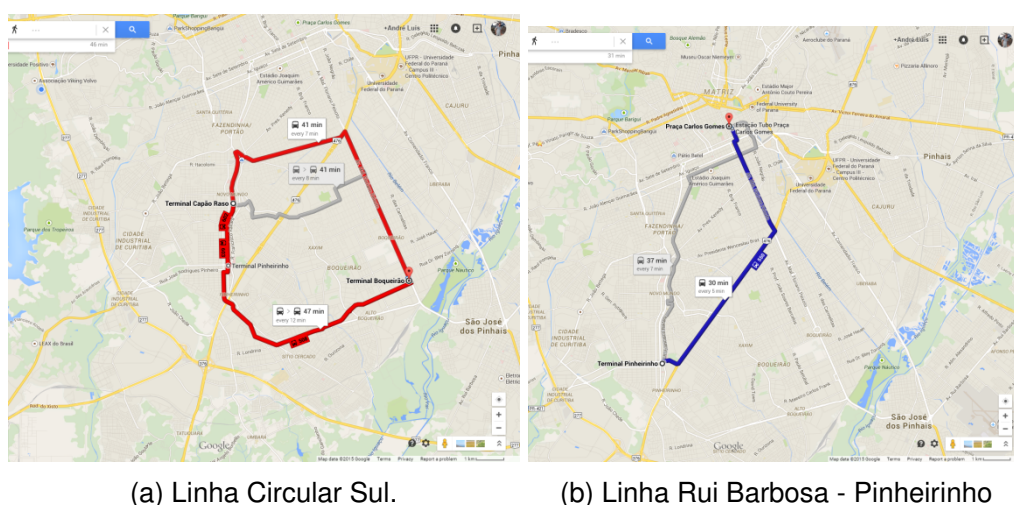


Figura 4.1 – Percurso das linhas de ônibus pela cidade de Curitiba.
Fonte: (GOOGLE INC., s.d.).

4.2 Caracterização do combustível utilizado

A Tabela 4.3 apresenta a caracterização do biodiesel B100 (éster metílico de soja) utilizado nos veículos no projeto LUB B100, em comparação com os limites estabelecidos pela ANP.

Tabela 4.3 – Caracterização do biodiesel B100⁵.

Característica	Unidade	Limite ANP 45/2014	B100 ⁶
Aspecto	—	Límpido e isento de impurezas (LII) ⁷	LII
Massa específica a 20°C	kg/m ³	850 a 900	881,8

(continua)

⁵ Fonte: BSBIOS. A fornecedora do Biodiesel B100 utilizado na empresa Redentor foi a BSBIOS Indústria e Comércio de Biodiesel Sul Brasil S/A, cujos relatórios estão relacionados nos Anexos.

⁶ Relatório BSBIOS 051/2014 de 18 de março de 2014 (completo no Anexo A).

(continuação)

Característica	Unidade	Limite ANP 45/2014	B100⁶
Viscosidade Cinemática a 40°C	<i>mm²/s</i>	3,0 a 6,0	4,139
Teor de água, máx.	<i>mg/kg</i>	200,0	174
Contaminação Total, máx.	<i>mg/kg</i>	24	14,3
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	113
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	98,3
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	< 0,005
Enxofre total, máx.	<i>mg/kg</i>	10	< 1,0
Sódio + Potássio, máx.	<i>mg/kg</i>	5	< 1,0
Cálcio + Magnésio	<i>mg/kg</i>	5	< 1,0
Fósforo, máx.	<i>mg/kg</i>	10	< 0,05
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx. ⁷	—	1	(lb)
Número de Cetano ⁷	—	Anotar	
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	8	-2
Índice de acidez, máx.	<i>mg KOH/g</i>	0,80	0,46
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	0,013
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	0,190
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	0,598
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	0,108
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	< 0,0009
Metanol máx.	% massa	0,20	0,09
Índice de lodo	<i>g/100g</i>	Anotar	129
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6	9,3

O óleo diesel B S10, com no máximo 10 *mg/kg* de teor de enxofre em sua composição, atende à legislação ANP para frotas cativas da cidade de Curitiba (ANP, 2008). Ao início

⁷ Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

⁸ Limite máximo de 14°C para o estado do Paraná nos meses de novembro a março, 10°C para abril e outubro e de 5°C para meses de maio a setembro (ANP, 2014c).

do teste, em setembro de 2014, esse produto era misturado com 5% de biodiesel (B5), e após julho de 2014 passou a ser misturado com 6% de biodiesel (B6), e em novembro de 2014, passou a 7% de mistura de biodiesel no diesel (B7) (BRASIL, 2014). Os dados do boletim de conformidade do fornecedor do diesel B S10, característicos são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Boletim de conformidade do óleo diesel B S10.

Característica	Unidade	Tipo B S10	
		Limites Esperado (ANP, 2013)	Valores encontrados
Aspecto ^a	–	Límpido e isento de impurezas	LII
Cor	–	^b	Amarelada
Massa específica a 20°C	kg/m ³	815,0 a 853,0	840
Ponto de fulgor, mín.	°C	38,0	67
Condutividade elétrica, mín. ^c	pS/m	25	80

Fonte: Redentor (2015b)

^a Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso ao menos um desses parâmetros esteja fora de especificação.

^b Usualmente de incolor a amarelada, podendo apresentar-se ligeiramente alterada para as tonalidades marrom e alaranjada devido à coloração do biodiesel.

^c Limite requerido no momento e na temperatura do carregamento/bombeio do combustível pelo produtor, importador e distribuidor (ANP, 2013).

4.2.1 Caracterização do óleo lubrificante utilizado e frequência de troca de óleo

O óleo utilizado nos ônibus ensaiados foi o Ursa Premium TDX SAE 15W-40⁹, formulado com tecnologia *ISOSYN4*, que possui um grau de desempenho API CI-4 / ACEA-E7¹⁰, sendo recomendado para motores a diesel naturalmente aspirados ou turbo alimentados.

⁹ O óleo Ursa Premium TDX SAE 15W-40 é formulado com tecnologia *ISOSYN*, que é a combinação de óleos básicos premium grupo II com aditivos de alta performance que proporcionam:

a) excelente dispersância da fuligem, reduzindo a formação de borra e minimizando o aumento de viscosidade do óleo.

b) proteção às partes críticas do motor, maximizando a vida útil do mesmo (CHEVRON, 2015)

¹⁰ A Associação dos Construtores Europeus de Automóveis tem uma classificação de nível-desempenho, adotada pelos fabricantes de automóveis, caminhões e motores da Europa. O ACEA – E7 é um lubrificante estável que mantém o grau de viscosidade. Fornece um controle efetivo de limpeza dos êmbolos, polimento dos cilindros e desgaste no turbo compressor. É recomendado para motores diesel que cumpram as exigências de emissão de gases Euro I, Euro II e Euro III, operando em condições muito severas e exigentes, por exemplo, intervalos de mudança de óleo extensos. É adequado para motores Euro IV, sem filtro de partículas e para a maioria dos motores equipados com sistema de redução de NO_x .

O óleo Ursa Premium TDX 15W-40 é licenciado, para as categorias de serviço API - CI-4 / SL, sendo aprovado de acordo com os requerimentos de fabricantes de motores a diesel:

- *Mack* EO-N
- *MAN* M3275-1
- *Mercedes Benz* 228.3
- *MTU* Categoria 2
- *Renault* RLD - 2
- *Volvo* VDS-3

O óleo Ursa Premium TDX 15W-40 atende ainda, as seqüências Europeias ACEA - E7-12, sendo aprovado de acordo com os requerimentos de fabricantes de motores a diesel:

- *Caterpillar* ECF-2
- *Cummins* CES 20078 (CHEVRON, 2015).

Os parâmetros monitorados e os resultados da análise do óleo lubrificante, sem uso, são mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Análise de amostra de óleo sem uso.

Amostra de óleo novo	Ursa Premium TDX 15W-40	
Água (%)	ASTM D95	0,0
Glicol (%)	ASTM E2412	0,0
Fuligem (%)	ASTM E2412	0,0
Viscosidade a 40°C, <i>cSt</i>	ASTM D445	108,6
Viscosidade a 100°C, <i>cSt</i>	ASTM D445	14,65
TBN, <i>mg KOH/g</i>	ASTM D2896	9,75
TAN, <i>mg KOH/g</i>	ASTM D664	2,43
Oxidação (Abs/cm)	ASTM E2412	0,0
Nitração (Abs/cm)	ASTM E2412	0,0
Sulfatação (Abs/cm)	ASTM E2412	0,0
Metais (ppm)	ASTM D6595	
	<i>B</i>	0
	<i>Cr</i>	0

(continua)

(continua)

Amostra de óleo novo	Ursa Premium TDX 15W-40
<i>Cu</i>	0
<i>Fe</i>	4
<i>Mo</i>	0
<i>Na</i>	2
<i>Ni</i>	0
<i>P</i>	1600
<i>Pb</i>	0
<i>Si</i>	5
<i>Sn</i>	0
<i>Ag</i>	0
<i>Al</i>	2
<i>Ba</i>	0
<i>Ca</i>	2650
<i>Mg</i>	11
<i>Zn</i>	1369

Quanto à frequência de troca de óleo lubrificante destes veículos, foi mantida a rotina já estabelecida na empresa Redentor, que é de ciclo reduzido em 50% para ônibus abastecidos com B100 em relação aos abastecidos com Diesel B S10.

Para cada ciclo de troca, duas coletas de amostras de óleo deveriam ser realizadas. Acordou-se que além da coleta no instante da drenagem da troca de óleo lubrificante do veículo, drenagem do óleo (D ou Dreno), outra coleta intermediária deveria ser realizada em 2/3 do período de troca, chamada de **Amostragem** ou **A**. Na Tabela 4.6, podemos verificar o intervalo entre as trocas de óleo, assim como a quilometragem decorrida de uma troca de óleo até a coleta de amostra intermediária (A):

Para avaliar os efeitos da utilização do combustível B100 no óleo lubrificante, foi realizada uma série de ensaios físico-químicos para caracterização das amostras do lubrificante:

- Viscosidade a 40°C e 100°C (ASTM D445);
- Número de acidez total (TAN) (ASTM D664);
- Número de basicidade total (TBN) (ASTM D2896);
- Presença de água (ASTM D95);
- Fuligem, oxidação e nitração (ASTM E2412); e
- Metais de desgaste e de aditivação (ASTM D6595);

Tabela 4.6 – Coleta de óleo projeto LUB B100.

Carro	Combustível	Frequência (km) coleta de óleo	
		(A)	(D)
BIARTICULADO		(A)	(D)
HE 700	DIESEL B S10	10.000	15.000
HE 701	B100	5.000	7.500
HE 702	B100	5.000	7.500
ARTICULADO		(A)	(D)
HR 041	B100	6.500	10.000
HR 042	B100	6.500	10.000
HR 043	DIESEL B S10	13.000	20.000
HR 044	DIESEL B S10	13.000	20.000

4.2.2 Método de coleta de amostras

As amostras coletadas para análise devem ser representativas para o sistema, para tal devem ser coletadas enquanto o óleo ainda estiver quente e depositados em recipientes limpos. É importante que a amostra nunca seja coletada no filtro de óleo. Para uma boa identificação e a fim de evitar confusões futuras, toda amostra deve ser imediatamente tampada, rotulada e identificada após a coleta, conforme mostrado na Fig. 4.2.

PROJETO LUB B100

COLETA DE ÓLEO MOTOR:	
FROTA	HE700
PLACA	ATW4241
ANO	2011
CHASSIS	9BVR9F822BE380741
COMBUSTÍVEL	S10 DATA:
HODÔMETRO	

Figura 4.2 – Etiqueta para rótulo da amostra coletada.

As seguintes informações devem ser registradas para um bom controle da amostra a ser analisada:

- Identificação do número do veículo representativo da frota, seu chassis, motor e ano de fabricação;
- Identificação do combustível utilizado;
- Leitura do hodômetro do veículo, de modo que se possa calcular qual a quilometragem da amostra coletada, pela diferença da quilometragem da amostra anterior.
- Identificação do tempo de vida do motor, através do ano de fabricação.
- Data da coleta da amostra.

Os frascos utilizados para a coleta possuíam uma tampa adicional para garantir a boa vedação, de modo a eliminar vazamentos e possível contaminação com o meio externo durante o processo de armazenamento e logística até a chegada ao laboratório para análise, como é mostrado na Fig. 4.3.



Figura 4.3 – Frasco para coleta de amostra com tampa adicional.

Uma mangueira plástica nova, e isenta de sujeira, deverá ser utilizada conjuntamente à bomba de sucção manual para a captura pelo mesmo orifício do tubo da vareta de medição do óleo. A Fig. 4.4 mostra um kit de materiais utilizados para a coleta de óleo lubrificante, com a bomba de sucção, mangueira e o saco plástico para embalagem.



Figura 4.4 – Conjunto Frasco, mangueira e bomba de sucção para coleta de amostra de óleo lubrificante.

A amostra de óleo lubrificante coletada deverá ser armazenada no frasco com dupla vedação e embalado em saco plástico com identificação. Uma segunda identificação do

veículo e hodômetro deverá ser colada na tampa, conforme Fig. 4.5. Dessa forma, a identificação da amostra será possível, mesmo se a identificação externa for perdida por alguma intercorrência no trajeto até o laboratório. A Fig. 4.6 mostra a coleta totalmente identificada.

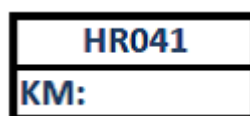


Figura 4.5 – Etiqueta de identificação da amostra.



Figura 4.6 – Amostra de óleo lubrificante identificada.

O plano de manutenção foi atualizado, com a inclusão das coletas de amostras de óleo intermediárias ao ciclo de troca do óleo lubrificante (A ou Amostragem). Desta maneira ele contemplava todas as coletas de óleos lubrificantes a serem realizadas, indicando o veículo, e a quilometragem de coletas de amostras e troca de filtros, conforme mostra a Fig. 4.7.

FROTA	KM AWTAL	SERVIÇO	FREQUENCIA	ULTIMA TROCA		amostra 1	amostra 2	amostra 3	amostra 4
				Data	KM	PRÓXIMA TROCA COLETA	COLETA	TROCA e COLETA	COLETA
HR041 (B100)	283.920	Trocar Filtro de Lubrificante e Óleo de Motor - PLANEJADO (km)	10.000	12/07/2013	280.485	300.000	306.500	310.000	316.500
		Trocar Filtro de Lubrificante e Óleo de Motor - REALIZADO (km)				299.558	307.392	309.398	317.521
		Data da Troca de óleo ou coleta				06/11/2013	10/12/2013	20/12/2014	04/02/2014
		Trocado Filtro Diesel (20972293 - Bio Combustível) (S/N)	10.000	12/07/2013	280.485	S		S	
		Trocado Filtro Racor (Separador de água) (S/N)	10.000	12/07/2013	280.485	S		S	
		Trocado Filtro de Ar (S/N)	75.000	27/03/2013	255.235				

Figura 4.7 – Planilha de acompanhamento de coletas.

Para facilitar o trabalho dos lubrificadores, a planilha com os veículos acompanhados pelo projeto foi disponibilizada na oficina. A cada coleta realizada fazia-se também a anotação do registro. As seguintes informações constavam na planilha: identificação do ônibus e a previsão da quilometragem da próxima coleta de óleo, assim como a necessidade de troca de filtros de óleo e de ar. Os lubrificadores faziam o preenchimento da real quilometragem da execução da coleta do óleo e também o registro da troca ou não de filtros do veículo, conforme mostra a Fig. 4.8



Figura 4.8 – Lubrificador preenchendo planilha de acompanhamento de coleta.

As amostras coletadas eram então encaminhadas para análise, em pequenos lotes. Este procedimento ocorreu pelo fato de que o laboratório da empresa responsável pelas análises está localizado no estado do Rio de Janeiro. Antes das amostras serem encaminhadas para o laboratório da Chevron, os dados que as identificavam eram registrados num banco de dados da Chevron, acessível à montadora Volvo.

4.3 Análise de óleo usado do motor

Além da verificação das condições de uso do óleo lubrificante, o estudo aprofundado do estado do óleo lubrificante retirado do cárter leva à obtenção de uma grande quantidade de informações sobre a condição mecânica do motor. Assim, as análises em amostras de óleos realizadas regularmente podem ser utilizadas para prever possíveis taxas de desgaste, ou mesmo para avaliar testes de utilização de novos combustíveis, lubrificantes ou de desenvolvimento de novos materiais de um motor.

4.3.1 Ensaios realizados em óleos lubrificantes usados

Os testes realizados em óleos lubrificantes usados podem ser classificados em duas categorias, dependendo do objetivo de avaliação: os testes para avaliação do estado de degradação do óleo lubrificante e os que permitem avaliar as condições de degradação e desgaste do equipamento que comporta o sistema de lubrificação.

4.3.1.1 Avaliação do estado do óleo lubrificante

Os óleos têm vida útil definida, apesar de que o tempo de uso tende a aumentar no decorrer dos últimos anos, em especial com o uso de pacotes aditivos. Pelo seu envelhecimento um óleo em serviço torna-se oxidado e contaminado com combustível, fuligem e outros resíduos da combustão e, possivelmente, com líquido de arrefecimento.

Uma das preocupações dos operadores do setor de transporte (frotistas) é com relação ao custo de uma nova carga de óleo, e, desta maneira, procuram, através da execução de ensaios periódicos de amostras de óleo, verificar qual o máximo tempo de uso possível da carga do lubrificante. A análise de óleo usado pode dar uma indicação do seu grau de deterioração, mas deve-se ressaltar que não é uma ciência exata, e experiência e bom senso são necessários para a interpretação dos resultados dos testes.

Alguns importantes testes de óleos usados são aqui relacionados:

Avaliação da viscosidade: a viscosidade aumenta devido à oxidação do óleo base, ao acúmulo de materiais insolúveis suspensos e ao acúmulo de material proveniente de resíduos da combustão. Um decréscimo da viscosidade se dá em função da diluição do combustível e/ou a da perda de funcionalidade dos modificadores de viscosidade.

Os métodos que utilizam viscosímetros capilares são geralmente usados para a determinação da viscosidade cinemática dos lubrificantes automotivos e industriais (MANG, 2014). O princípio de funcionamento destes viscosímetros (Fig. 4.9) baseia-se na medição do

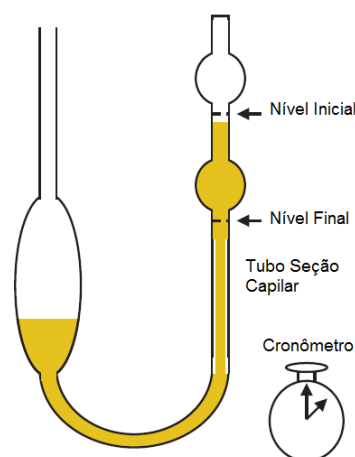


Figura 4.9 – Viscosímetro capilar
Fonte: Torbacke, Rudolphi e Kassfeldt (2014).

tempo necessário para que um volume padrão do fluido escoe através do capilar. A partir do conhecimento deste tempo pode-se obter a viscosidade cinemática do fluido, uma vez que a constante de capilaridade do tubo é conhecida (MENEZES *et al.*, 2013; TORBACKE; RUDOLPHI; KASSFELDT, 2014). As viscosidades cinemáticas são frequentemente medidas nas temperaturas de 40°C e 100°C.

No método ASTM D445 a viscosidade cinemática é medida com um viscosímetro capilar, no qual o escoamento é induzido pela força da gravidade. O gradiente de velocidade é menor do que 10 s^{-1} , que é bastante baixo. Já no método ASTM D4624 mede-se a viscosidade aparente de um fluido a alta temperatura, 150°C e com gradientes de velocidade elevados, da ordem de 10^6 s^{-1} . Neste procedimento, o fluido é forçado através do viscosímetro capilar utilizando a pressão de um gás. Dessa forma, simula-se o comportamento do óleo lubrificante de motor na operação de mancais de virabrequim (RIZVI, 2009).

Número de Acidez Total: O número de acidez total (TAN, do inglês *Total Acid Number*) é uma medida da condição do óleo lubrificante (ou a condição do óleo de base). Lubrificantes novos (não usados) podem conter componentes ácidos, tais como ácidos orgânicos, ácidos inorgânicos, ésteres ou alguns aditivos ácidos. Os ácidos também se formam com a idade do lubrificante. Um valor de TAN alto geralmente indica um lubrificante envelhecido, por isso ele é um indicador da vida útil restante do óleo lubrificante. Através do monitoramento do TAN, é possível realizar a troca do óleo lubrificante antes da possibilidade da ocorrência de corrosão severa no sistema de lubrificação.

O teor de ácido, ou o número total de ácido, pode ser determinado por titulação. A amostra do lubrificante é diluída numa proveta. O hidróxido de potássio (KOH) é adicionado à amostra, enquanto se dissolve. O OH^- do KOH reage com H^+ dos componentes ácidos do lubrificante, formando água. Quando todos os componentes ácidos tenham reagido com o KOH , a quantidade de ácido é dado em $mg\ KOH/g$ de lubrificante, o que corresponde a quanto de KOH foi adicionada para atingir o ponto de equilíbrio. O ponto de equilíbrio pode ser identificado, por exemplo, por uma mudança de cor (TORBACKE; RUDOLPHI; KASSFELDT, 2014).

O método com indicadores coloridos não é satisfatório para amostras de óleos escuros, pois pode ocorrer um mascaramento da alteração da cor do indicador do chamado “ponto de viragem”, e também não é adequado para óleos lubrificantes que contém aditivos alcalinos. Neste caso é indicado o método ASTM D664 - Determinação Potenciométrica com um Eletrodo.

No método ASTM D664, uma amostra do óleo com massa entre 2 e 20 g é adicionada a uma mistura de água e solvente e é agitada intensamente. Durante este processo adiciona-se à solução sucessivas pequenas quantidades de hidróxido de potássio enquanto um eletrodo registra o valor do pH para determinar o instante quando se atinge a neutralidade (denominado de “ponto de viragem” da solução). O resultado é indicado como o TAN e é expresso em $mg\ KOH/g$ de lubrificante. Os eletrodos, que são preenchidos com um

eletrólito, são muito sensíveis às variações de pH, devendo por isso mesmo ser limpos após a análise de cada amostra e, então, regenerados. Além disso, como existe um ligeiro atraso entre a adição do hidróxido de potássio e a alteração do valor medido do pH, a adição de *KOH* deve ser feita em pequenos incrementos e com pausas entre as adições. Este método é recomendado para o monitoramento do envelhecimento e da oxidação de todos os óleos. (BOTS; KRETHER, 2014).

Número de Base Total (TBN, do inglês Total Base Number): O TBN é também uma medida da condição do lubrificante e um valor alto de TBN indica uma boa condição. Lubrificantes novos, sem uso, podem ter alto TBN, devido aos seus aditivos básicos, como detergentes e dispersantes, que são adicionados aos lubrificantes para neutralizar os componentes ácidos que podem se formar no lubrificante (muitos provenientes do processo da combustão). O valor de TBN é gradualmente reduzido com o consumo destes aditivos, o que geralmente acarreta em aumento da viscosidade e da oxidação do óleo lubrificante. É um bom indicador do tempo de vida útil restante do lubrificante do motor.

O teste para a determinação do TBN é realizado através da diluição da amostra do lubrificante em uma proveta. Existem dois métodos para medir o TBN. Os componentes básicos podem ser titulados com a utilização de diferentes ácidos, o ácido perclórico (método ASTM D2896) ou o ácido clorídrico (método ASTM D4739). Relativamente, o ácido perclórico é mais forte do que o ácido clorídrico. Quando ocorre a titulação com o ácido perclórico, os detergentes e dispersantes podem ser determinados. Para a titulação com ácido clorídrico, apenas são determinados os detergentes. Este último é o método preferido para a determinação do TBN em óleos lubrificantes usados. Após todos os componentes básicos terem reagido com o ácido, a quantidade de ácido é convertido para um equivalente de *mg KOH/g* de lubrificante. O “ponto de viragem” é comumente identificado através de um potenciômetro. Para a determinação do TBN em óleos lubrificantes novos (sem uso), a titulação com ácido perclórico é a preferida (TORBACKE; RUDOLPHI; KASSFELDT, 2014).

Determinação Potenciométrica do TBN com um Eletrodo (ASTM D4739): neste método uma amostra do óleo é intensamente agitada com uma mistura de água e solvente. O ácido clorídrico é adicionado, em pequenas etapas através de uma bureta nesta solução. Um eletrodo registra permanentemente o valor de pH indicando o “ponto de viragem”. O resultado é indicado como o TBN, e expresso em *mg KOH/g* de lubrificante. Assim, como na determinação do TAN, a manutenção do eletrodo é igualmente dispendiosa e o tempo de titulação depende do nível de bases e pode levar até 30 min (BOTS; KRETHER, 2014).

O método D 2896 pode continuar a ser utilizado para óleos utilizados durante algum tempo, pois é um método mais rápido e é preferido para avaliação de óleo novo. Como qualquer método, os limites críticos para óleos usados devem ser definidos em função da experiência (CAINES; HAYCOCK, 2004).

Determinação de Elementos de Aditivação: De acordo com Caines e Haycock (2004), apesar de inúmeras tentativas ao longo de tempo para avaliação eficaz de teores de aditivos

presentes em óleos usados, a determinação é difícil e pouco confiável. Às vezes, há indícios de que o conteúdo total de aditivo pode subir com o tempo em operação do óleo lubrificante, possivelmente, pela concentração em torno dos insolúveis, enquanto o óleo que é queimado é relativamente empobrecido. No entanto, a determinação de elementos aditivos utilizados em óleos é sujeita a interferências graves quer seja por métodos químicos ou de espectrometria, e a sua principal utilização é na confirmação de que o lubrificante usado no motor tenha os aditivos corretos.

Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier: A espectroscopia FTIR (Infra Vermelho por Transformada de Fourier, do inglês *Fourier Tranformed Infra Red*) identifica a condição do óleo de base e também a depleção dos aditivos do óleo lubrificante. As contaminações também podem ser detectadas em comparação com o óleo novo através de pequenas diferenças. O espectro do óleo de base é como uma impressão digital.

A análise química por FTIR é uma ferramenta poderosa na investigação e controle de qualidade da indústria petroquímica. A FTIR tem sido utilizada em duas áreas de interesse na caracterização dos óleos usados: determinação de transformações químicas na amostra e como um método alternativo para as determinações de TAN e TBN em óleos. Um número grande de entidades químicas pode ser identificado com FTIR (NADKARNI, 2011). A Tabela 4.7 mostra as faixas de número de comprimento de onda em que esses contaminantes absorvem luz infravermelha.

Tabela 4.7 – Faixas do número de comprimento de onda em que os contaminantes absorvem luz infravermelha.

Parâmetros	Número de comprimento de onda [cm^{-1}]
Diluição de combustível	815 a 805
Glicol	1.130 a 1.099
Nitração	1.650 a 1.600
Oxidação	1.798 a 1.670
Fuligem	Abs a 2.000
Sulfatação	1.180 a 1.120
Água	3.500 a 3.150

Adaptado de Nadkarni (2011).

Medição do Diagrama FTIR, de acordo com a norma DIN 51451: Alterações no lubrificante são detectadas ao comparar o espectro de absorção de luz infravermelha do óleo lubrificante usado e o do óleo novo que serve de referência. As diferenças encontradas na absorção de luz infravermelha em determinadas faixas de comprimento de onda permitem avaliar o grau de contaminação por diferentes agentes. Para determinar o espectro de absorção de uma amostra, ela é bombeada entre duas placas de vidro de seleneto de zinco ($ZnSe$) separadas por uma distância de 0,1 mm. A luz infravermelha incidente sobre um dos lados da película de óleo em escoamento passa através desta e é detectada do

outro lado em um módulo receptor. Uma vez que algumas partes da luz infravermelha são absorvidas, o sinal detectado será diferente do sinal da fonte. As partes da luz infravermelha que são absorvidas são determinadas usando o princípio matemático da transformação de Fourier (BOTS; KRETHER, 2014).

Através da FTIR é possível avaliar os níveis de fuligem, oxidação, nitração, sulfatação, presença de água, contaminação pelo combustível e por glicol, de uma amostra de óleo lubrificante. A Fig. 4.10 mostra os resultados da análise FTIR para um óleo lubrificante nas condições de óleo usado e óleo novo, levando em consideração os comprimentos de onda apresentados na Tabela 4.7.

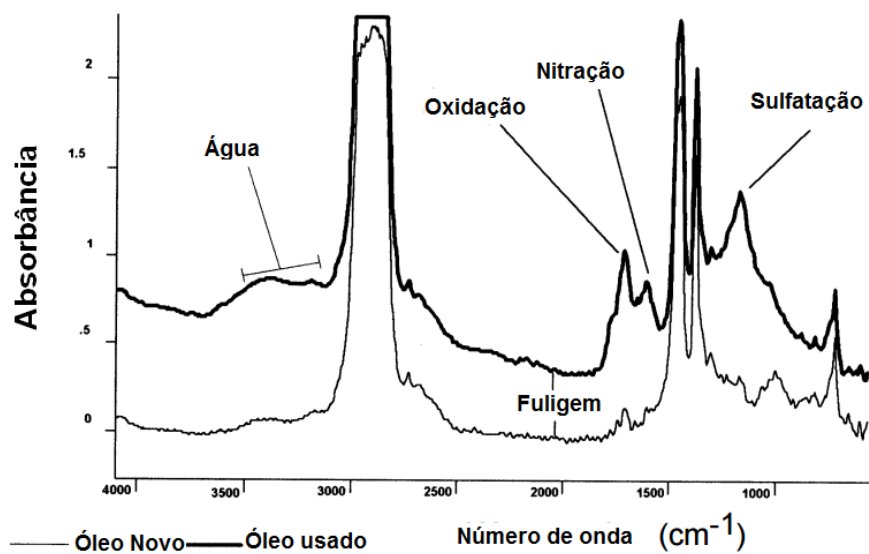


Figura 4.10 – Espectros gerais de óleo lubrificante novo e usado.
Fonte: Robinson (2000).

A oxidação do óleo é causada por uso prolongado do lubrificante sem troca de carga ou de temperatura de funcionamento demasiadamente elevada. Esta reação química é um fator principal para o envelhecimento do óleo e uma espécie de degradação do óleo de base. Os gases de blow-by em motores são a razão de nitração e sulfatação que aumentam o nível de acidez do óleo do motor, que podem ter como resultado o aumento da formação de borra e de viscosidade. Oxidação, nitração e sulfatação permitem quantificar e comparar o nível de estresse do óleo de base (BOTS; KRETHER, 2014).

A detecção do teor d'água: Como opções à FTIR para determinação do teor d'água no óleo lubrificante existem três métodos básicos para determinar este parâmetro, que incluem a destilação, a centrifugação e a titulação. O método de centrifugação é o menos preciso, mas simples de executar. Ele mede não só o teor de água, mas também outros materiais hidrocarbonetos insolúveis. Na destilação, o método é um pouco mais preciso e pode ser usado em todos os líquidos derivados do petróleo, como o óleo lubrificante mineral. O método que utiliza a titulação é o mais preciso e mede o teor de água até mesmo em níveis de partes por milhão. O teor de água expressa a quantidade de água presente no óleo lubrificante como um percentual da massa ou do volume da mistura (RIZVI, 2009).

Para a realização do método ASTM D95, uma determinada quantidade de amostra de óleo lubrificante é dissolvida num hidrocarboneto solvente, imiscível em água, tal como o xilol, e aquecido num balão de destilação. Quando a solução é aquecida, o vapor do solvente em ebulição arrasta consigo o vapor d'água para um condensador, onde os vapores se condensam e caem num coletor calibrado. A água, como é mais pesada, flui para o fundo do coletor, onde o seu volume pode ser medido, enquanto que o solvente retorna ao balão de destilação (ERICKSON; TAYLOR JR., 1989).

4.3.1.2 Verificação do óleo lubrificante para predição das condições do motor

Informações úteis sobre o estado de um motor também podem ser obtidas por espectroscopia de emissão do óleo lubrificante usado, que permite identificar traços dos elementos presentes nas amostras.

Espectroscopia de Emissão Atômica (AES, do inglês Atom Emission Spectroscopy): A análise para a detecção de elementos é a espinha dorsal da análise do óleo lubrificante. Este método pode medir mais de 30 elementos, que contém informações sobre a situação de desgaste, contaminação, e a condição do óleo através da medição dos elementos de aditivção. Dependendo da consistência da amostra, instrumentos diferentes podem ser usados para a detecção de elementos. Amostras líquidas, solúveis em querosene e com uma baixa taxa de contaminação podem ser analisadas de acordo com o princípio ICP (Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês *Inductively coupled plasma*). Já para óleos mais consistentes e extremamente sujos, para graxas e para resíduos retirados de filtros, o método mais robusto segue o princípio RDE AES (Espectrometria de Emissão Atômica por Eletrodo de Disco Rotativo, do inglês *Rotating Disc Electrode Atom Emission Spectrometry*). Outra técnica que pode ser usada para a detecção elementar é a espectroscopia de fluorescência de raio-X (XRF, do inglês *x-ray fluorescence*). Entretanto, o método mais usado comercialmente é o AES (BOTS; KRETHER, 2014).

Princípio do Teste ICP: Determinação de elementos, de acordo com DIN 51396-1 e ASTM D6595: uma amostra de 1 ml é diluída em querosene na proporção de 1 : 10. Esta solução é nebulizada em um escoamento de gás, produzindo um aerossol que será exposto a um plasma (mistura de átomos, elétrons e íons altamente energética, que alcança temperaturas da ordem de 10000°C). A temperatura elevada força os elementos presentes a criar sua luz característica. O feixe de luz gerado é decomposto por difração em suas cores espectrais e estas são detectadas por um sensor de dispositivo de carga acoplada (CCD, do inglês *Charge Coupled Device*). O CCD detecta a emissão de luz em todo o espectro de comprimentos de onda, indicando a presença de um elemento pela detecção de luz de comprimento de onda característico daquele elemento. A intensidade da luz detectada permite avaliar a massa do elemento na amostra (BOTS; KRETHER, 2014; CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

Princípio de Teste RDE-AES: Este método funciona com amostras de consistência

mais elevada, como borra de óleo lubrificante. Uma pequena amostra de aproximadamente 0,3 g é espalhada uniformemente sobre um eletrodo de disco rotativo que será alimentado com uma corrente de alta tensão (cerca de 40.000 V). O arco voltaico resultante aquece a amostra até aproximadamente 8000°C forçando os elementos presentes a emitir luz no seu comprimento de onda característico. A partir daí o princípio de detecção é semelhante ao método AES-ICP, conforme mostrado na Fig. 4.11 (BOTS; KRETHER, 2014).

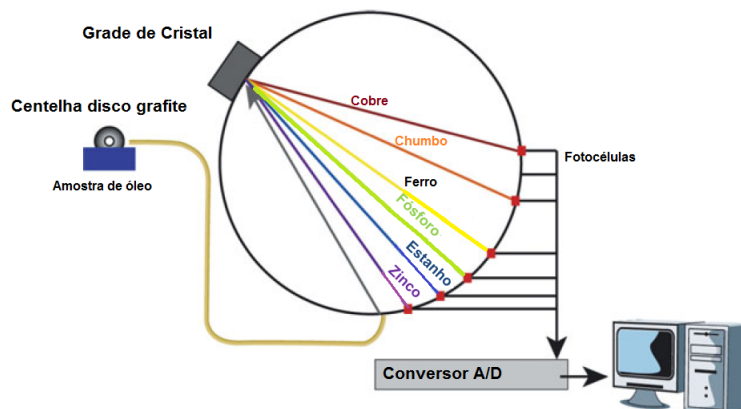


Figura 4.11 – Princípio de funcionamento do RDE-AES.
Fonte: (BOTS; KRETHER, 2014).

O AES é capaz de determinar de forma confiável e reproduzível mais de 30 elementos para as categorias de metais de desgaste, contaminantes e aditivos (BOTS; KRETHER, 2014).

4.3.2 Interpretação dos resultados e considerações

As análises utilizadas para comparação dos resultados dos ensaios das amostras de óleo lubrificante devem ser realizadas por analistas que saibam a origem do óleo, e devem ser retiradas do mesmo motor e após o mesmo número de horas de operação, na troca de óleo. Havendo a necessidade de uma riqueza maior de dados, uma coleta pode ser realizada entre os ciclos de troca do lubrificante. É importante salientar que o tipo de partículas presentes numa amostra de óleo analisada depende das condições de trabalho e aplicação do veículo, do tempo e quilometragem desde a última troca de óleo e do percurso total percorrido.

A determinação de metais e de outros elementos produzidos por desgaste e respectivas concentrações é o que se espera com análise do óleo lubrificante, considerada em tal circunstância como um instrumento de manutenção preventiva. Em casos de degradação precoce do lubrificante, o conhecimento da presença de elementos contaminantes e de metais de desgaste, permite inferir as possíveis causas desta degradação, orientando a adoção de medidas corretivas. No entanto, deve-se levar em conta que a taxa de desgaste dos componentes de um motor varia com o tempo e que a amostra de óleo lubrificante

sempre manifestará a existência de elementos que sinalizam este desgaste. Uma atenção especial deve ser dada à evolução temporal de presença de cada elemento avaliado, observando os limites estabelecidos para eles.

Holmes (1993) menciona que o alumínio, o cobre, o chumbo, o cromo, o ferro, o estanho e o silício são elementos metálicos que contribuem para o desgaste dos componentes de motores, e especifica limites de concentração nas amostras de óleos lubrificantes. Caines e Haycock (2004) estabelecem níveis típicos e críticos para diversos elementos encontrados em análises de óleo usado de motores a diesel de médio e grande porte. Entretanto, é preciso levar em conta que os fabricantes de motores estabelecem limites da presença de partículas de desgaste metálico, baseados nas experiências em serviço obtidas em muitos anos de observação, e que estes valores limite não valem para outros fabricantes ou usuários com outras condições de serviço Ipiranga (s. d.). A Tabela 4.8 descreve possíveis origens e causas da presença de diferentes elementos no lubrificante, assim como os limites de concentração estabelecidos por Holmes (1993) e Caines e Haycock (2004).

Tabela 4.8 – Indicação de origem/causa desgaste no motor e concentrações limites encontradas na análise óleo lubrificante⁵.

Parâmetro	Indicação de Desgaste (Possível origem ou causa) ²	Nível típico (ppm) ³	Nível crítico (ppm) ³	Limite (ppm) ⁴
Ferro (<i>Fe</i>)	Desgaste do bloco do motor, cilindros, engrenagens, camisas de cilindro, guias de válvulas, pinos da biela, anéis, árvore de comando de válvulas (árvore de cames), bomba de óleo, virabrequim (árvore de manivelas), rolamento de roletes e de esferas, ferrugem.	30 – 70	100	100–120
Chumbo (<i>Pb</i>)	Rolamentos, rolamentos axiais, mancais principais, Retentores de rolamentos.	20 – 40	50	100
Cobre (<i>Cu</i>)	Desgaste em buchas, tubos de refrigeração do óleo, arruelas de pressão (anéis de pressão), guias de válvulas, bielas, anéis de pistão, rolamentos, luvas, mancais principais.	15 – 25	50	40

(continua)

⁵ Adaptado de Caines e Haycock (2004), Nadkarni (2011) e Holmes (1993).

(continuação)

Parâmetro	Indicação de Desgaste (Possível origem ou causa) ²	Nível típico (ppm) ³	Nível crítico (ppm) ³	Limite (ppm) ⁴
Estanho (<i>Sn</i>)	As superfícies de rolamentos e os revestimentos das bielas.	2 – 10	20	20
Cromo (<i>Cr</i>)	Desgaste de anéis, vazamento do sistema de Refrigeração, hastes das válvulas, camisas de cilindro, anéis de vedação.	2 – 10	20	40
Alumínio (<i>Al</i>)	Desgaste de pistão e mancais do motor, bielas, intercooler, sujeira.	10 – 20	25	40
Silício (<i>Si</i>)	Invasão de sujeira do filtro de ar e materiais de vedação.	10 – 20	25	20 – 30
Níquel (<i>Ni</i>)	Rolamentos deslizantes, válvulas, buchas dos balancins.	NA	NA	NA
Molibdênio (<i>Mo</i>)	Desgaste em ligas de rolamentos, resfriadores do óleo e anéis de pistão.	NA	NA	NA
Antimônio (<i>Sb</i>)	Mancais da árvore de manivelas e da árvore comando de válvulas.	NA	NA	NA
Bário (<i>Ba</i>)	Aditivo detergente e de graxa.	NA	NA	NA
Cádmio (<i>Cd</i>)	Rolamentos de mancais.	NA	NA	NA
Sódio (<i>Na</i>), Potássio (<i>K</i>) ou Boro (<i>B</i>)	Altas concentrações de sódio (<i>Na</i>), potássio (<i>K</i>) e/ou boro (<i>B</i>) podem indicar um vazamento de líquido de arrefecimento. Intercooler.	5 – 10 (B)	25 (B)	50 (Na)
Vanádio (<i>V</i>)	Os revestimentos superficiais dos anéis de pistão.	NA	NA	NA

² Para Nadkarni (2011) a indicação do original trata-se de elementos de motores a diesel ferroviários, caminhões pesados, locomotivas e motores de frotas de ônibus ou aviões. Os itens específicos de locomotivas e de aviões não estão aqui apresentados.

³ Análises de vestígios metálicos em óleos usados para médios e grandes motores a diesel (CAINES; HAYCOCK, 2004).

⁴ Holmes (1993) considerou limites de concentração para motores.

Com relação as concentrações máximas, em ppm, apresentadas, Holmes (1993) cita que motores diferentes resultam em concentrações máximas admissíveis diferentes e que a experiência ou amostragem regular é necessária para dar uma imagem completa da condição do motor. Somente com a experiência e análise com cada tipo de motor, e respectivo veículo, pode-se determinar os valores considerados críticos para o veículo estudado, pois os resultados devem ser comparados com valores de padrões passados e nunca devem ser interpretados de maneira isolada (CAINES; HAYCOCK, 2004).

Além dos metais de desgaste e contaminantes, o óleo lubrificante usado é carregado de aditivos, tais como o fósforo, o cálcio e o zinco. A fim de que se possa fazer uma boa análise do óleo lubrificante, Torbacke, Rudolphi e Kassfeldt (2014) sugerem os ensaios relacionados na Tabela 4.9 para avaliar o desempenho do óleo lubrificante.

Tabela 4.9 – Ensaio de óleo lubrificante usado.

Análise	Óleos Hidráulicos	Óleos de Engrenagens	Óleos de Motores
Aparência	✓	✓	
Viscosidade 40°C	✓	✓	✓
Viscosidade 100°C	✓		✓
TAN	✓	✓	
TBN			✓
Água	✓		✓
Quantificação de Metal e Contaminantes	✓	✓	✓
Contagem de Partículas	✓		
Elementos Aditivos	✓	✓	✓
Combustível			✓
Ponto de Ignição			✓
Fuligem			✓
Glicol			✓
Oxidação (envelhecimento)			✓

Fonte: Torbacke, Rudolphi e Kassfeldt (2014).

Para a realização dos ensaios de contaminação e degradação do óleo lubrificante e determinação do teor dos elementos químicos nas amostras, foram usados os equipamentos e métodos listados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Equipamentos para análise de óleos lubrificantes.

Ensaio	Equipamento	Modelo	Fabricante	Software
Viscosidade cinemática ^a	Viscosímetro automático cinemático	VH-1	ISL	VH-PC
	Viscosímetro automático <i>Multi-Range</i>	HVM 472	Herzog	HLIS for Windows-based software
Oxidação, nitração e fuligem ^b	FTIR	Nicolet Avatar 380	Thermo Electron Corporation	OMNIC Integra
	FTIR	Oil Express Frontier	Perkin Elmer	Spectrum
TBN ^c	Package for the fully automated determination of TBN	864 Robotic Balance Sample Processor TAN/TBN, 809 Titrande, 800 Dosinos, Precisa XR 205 A (balance)	Metrohm	Tiamo
TAN ^d	Package for the fully automated determination of TAN.	904 Titrande, 801 Stirrer e 900 touch control	Metrohm	
Elementos de desgaste ^e , ppm	Espectrômetro de emissão atômica	Spectroil M	Spectro Scientific	Spectroil

Para a determinação do teor de água, o método ASTM D95 foi utilizado.

^a Método ASTM D445.

^b Método ASTM E2412.

^c Método ASTM D2896.

^d Método ASTM D664.

^e Método ASTM D6595.

5 ANÁLISES E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os integrantes do projeto LUB B100, se reuniram 3 (três) vezes no decorrer do período inicialmente programado de coleta de amostras. Nestes encontros os resultados parciais das análises realizadas eram apresentados e discutidos. Após um ano de coletas e análises, foi realizada uma apresentação dos resultados para o grupo LUB B100 no final de agosto de 2014. Com a avaliação positiva dos resultados a proposição apresentada foi pela extensão do tempo de uso do óleo lubrificante em veículos abastecidos com B100. Assim, a Volvo solicitou à empresa de ônibus Redentor **aumentar o intervalo de utilização do óleo lubrificante para os veículos abastecidos com B100, para 2/3 do ciclo do veículo abastecido com diesel B S10**, definindo as premissas da sequência do projeto:

- a) Aumentar o tempo de uso do óleo lubrificante dos veículos biarticulados de 7.500 km para 10.000 km. A coleta da amostra intermediária do ciclo estendido (AE ou AmostragemE) foi realizada com 7.500 km.
- b) Aumentar o tempo de uso do óleo lubrificante dos ônibus articulados de 10.000 km para 13.000 km. A coleta da amostra intermediária do ciclo estendido foi realizada com 10.000 km.

A empresa Volvo solicitou a continuidade dos trabalhos para análise com o ciclo estendido, e desta forma o projeto prorrogou-se até 26 de fevereiro de 2015, totalizando 18 meses de acompanhamento da frota. Para o ciclo estendido a coleta de drenagem do óleo será chamada de **DrenoE** ou **DE** e a coleta da amostra intermediária de **AmostragemE** ou **AE**.

A Tabela 5.1 indica a quantidade de amostras analisadas de cada veículo que estava sendo acompanhado no projeto, para o ciclo inicial e também para o estendido que começou em outubro de 2014. Nesta tabela o prefixo D ou B adicionado à identificação do veículo, significa respectivamente que o veículo é abastecido com diesel B S10 ou biodiesel (B100).

Foram 138 amostras que, multiplicadas por 27 parâmetros medidos, nos trouxeram 3.700 dados resultantes das análises das amostras de óleo lubrificante realizadas pela Chevron. Na sequência serão apresentados os gráficos, os resultados e a confrontação com a literatura e comentários, para os principais parâmetros das amostras analisadas.

A apresentação será realizada em duas etapas, uma para o ciclo inicial das coletas e outra para o ciclo estendido. A discussão dos resultados será, em primeira análise, realizada para os dois grupos de veículos, os articulados (B_HR041, B_HR042, D_HR043 e D_HR044) e os biarticulados (D_HE700, B_HE701 e B_HE702). Tal fato se dará em função destes veículos em seus grupos, além de possuírem mesmo chassi e motorização,

percorrerem o mesmo trajeto, com cargas e quilometragens semelhantes. Para algumas discussões será aplicada análise estatística através da análise experimental de fator único e sua respectiva análise de variância (ANOVA), que será descrita no Apêndice A.

Tabela 5.1 – Coletas realizadas.

Veículo	Frequência (km) troca de óleo / quantidade amostras				km percorrida	Total amostras
	A	D	AE	DE		
Biarticulados ^a						
D_HE700	10000 8	15000 10			149.117	18
B_HE701	5000 8	7500 10	7500 4	10000 3	166.577	25
B_HE702	5000 11	7500 13	7500 3	10000 3	128.153	30
						73
Articulados ^b						
B_HR041	6500 7	10000 8	10000 2	13000 2	113.876	19
B_HR042	6500 10	10000 9	10000 2	13000 2	131.667	23
D_HR043	13000 6	20000 7			138.851	13
D_HR044	13000 5	20000 5			113.389	10
						65
						138

^a Ano de fabricação 2011.

^b Ano de fabricação 2008.

5.1 Apresentação dos resultados para o ciclo inicial

Vamos apresentar os resultados para fuligem, nitração, viscosidade a 100°C, TBN, TAN, oxidação e água para contaminantes e envelhecimento do óleo, e para os elementos encontrados, discutiremos o ferro (*Fe*), chumbo (*Pb*), alumínio (*Al*), cromo (*Cr*), cobre (*Cu*), silício (*Si*) e molibdênio (*Mo*). Os valores constantes dos gráficos correspondem à média aritmética do parâmetro relacionado. A quantidade de amostras, a soma de valores obtidos nas análises de cada parâmetro analisado e a variância para os resultados das análises de óleo realizadas, estão relacionadas nas Tabelas A.2, A.3, A.4, A.5 e A.6 do Apêndice A.

5.1.1 Resultados da análise dos contaminantes e da degradação do óleo lubrificante

Fuligem: A fuligem é resultante da combustão incompleta, sendo mantida suspensa no lubrificante pelos aditivos dispersantes, para ser posteriormente removida pelo filtro. O teor de fuligem dará uma indicação da condição do óleo do motor e, portanto, é medida em conjunto com níveis de dispersantes. Alto teor de fuligem é normalmente encontrado junto com um teor reduzido de dispersante (TORBACKE; RUDOLPHI; KASSFELDT, 2014). Níveis altos de fuligem podem levar a entupimentos de filtros e/ou aumento de viscosidade do óleo, sendo uma indicação de problemas na combustão, ou intervalos de trocas de óleo longos demais (ROBINSON, 2000). A Fig. 5.1 mostra a média dos valores medidos de fuligem tanto para os veículos abastecidos com B100, como para os abastecidos com diesel B S10, para os dois grupos de veículos - articulados e biarticulados. Um valor maior de fuligem para os veículos D_HR043 e D_HR044 ocorre, muito provavelmente, por eles pertencerem ao grupo de veículos articulados que possui maior quilometragem, sendo fabricados em 2008. Os valores medidos estão dentro de um limite previsto pelo grupo de trabalho (3%) e bem abaixo do valor considerado como máximo aceitável pela Lubrizol (2013), que é de 5%. O encontrado está em acordo com Rakopoulos *et al.* (2006), que descreveram uma redução do nível de fuligem para motores alimentados com biodiesel.

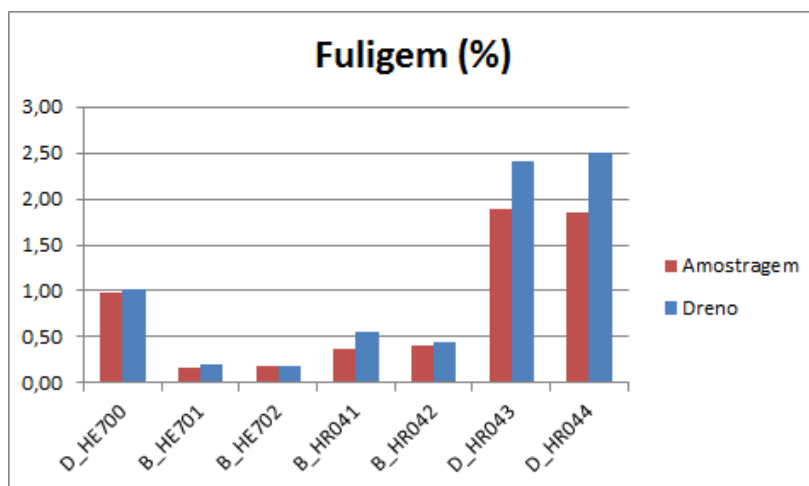


Figura 5.1 – Média de fuligem encontrada em óleos lubrificantes.

Viscosidade: A diluição do óleo lubrificante e o cisalhamento do óleo podem causar uma redução da viscosidade, já a presença de contaminantes insolúveis, como a fuligem, e altos níveis de oxidação e nitração podem causar o aumento da viscosidade do óleo (LUBRIZOL, 2013). Stepien, Urzedowska e Czerwinski (2014) realizaram medições da viscosidade, cujos valores eram maiores ao final do ensaio de 200 horas do que os medidos no início. As amostras que apontaram uma maior viscosidade eram as que possuíam maiores percentuais de biodiesel misturado ao diesel (B30 > B20 > B7). Já Lastres (2011) observou em seus experimentos uma queda acentuada dos valores de viscosidade para uma

frota de veículos abastecidos com B20, em comparação com Diesel B S50, relacionando este fato à maior diluição do óleo lubrificante ao se utilizar o biodiesel, que segundo ele, se explica pelas características de maior viscosidade e ponto de fulgor mais elevado para o biocombustível em relação ao diesel. A Fig. 5.2 mostra claramente que os valores de viscosidade encontrados são maiores para veículos abastecidos com diesel pertencentes ao grupo dos articulados, o que provavelmente ocorre em função da diluição do óleo lubrificante pelo biodiesel. Todas as médias de valores são maiores do que o limite mínimo estabelecido pela Volvo para a troca de óleo, que é de 12,5 cSt.

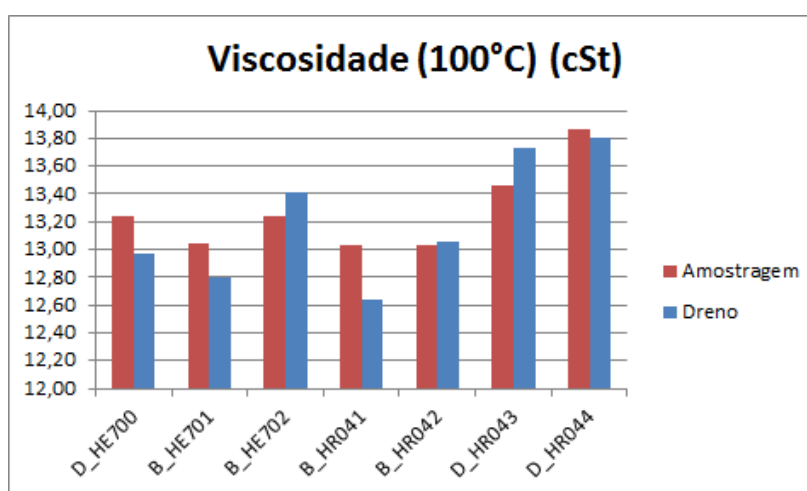
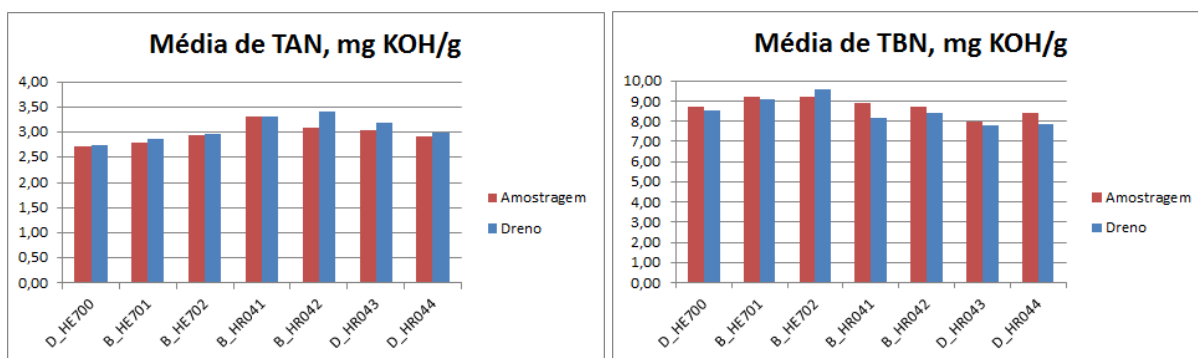


Figura 5.2 – Média da análise da viscosidade.

De acordo com Lubrizol (2013) as alterações nos valores encontrados de viscosidade em óleos usados são complexas e dependem de certo número de efeitos, que podem separadamente aumentar ou diminuir a viscosidade do óleo. Uma comprovação deste efeito foi realizado por Kovač, Sarvan e Šikuljak (2013), que realizaram ensaios com óleos lubrificantes misturados com taxas de biodiesel de 5%, 10% e 20%. Eles concluíram que em comparação com óleo novo, após fazerem ensaios de oxidação, os valores de viscosidade encontrados são muito mais elevados, devido a existência de um espessante de óleo resultante da oxidação e da polimerização de produtos gerados pelo biodiesel. No entanto, para aumento de taxas de biodiesel a viscosidade medida diminui. Este fato poderia explicar o motivo de que algumas medições de dreno, ora são maiores ou menores do que os resultados encontrados para amostras intermediárias medidas. Em especial para os veículos B_HE702 e D_HR043 a possível explicação iria ao encontro dos estudos realizados por Petraru e Novotny-Farkas (2012), no qual o comportamento do óleo lubrificante no meio e no final do ensaio de envelhecimento deu-se através de uma diminuição no início devido ao cisalhamento mecânico e a diluição do lubrificante com o combustível, seguido por um aumento causado por produtos de envelhecimento e, no caso da particularidade do estudo dos autores, o aumento deu-se também devido a evaporação de uma fração de óleo de baixa volatilidade. Podemos elucidar outro exemplo de como é interessante o comportamento da viscosidade: Shetye *et al.* (2013) demonstraram em seus estudos que

a medição da viscosidade a 40°C do óleo lubrificante do motor abastecido com B20 foi levemente maior do que o diesel mineral (B0), no entanto a viscosidade medida a 100°C foi bem mais elevada para o motor abastecido com B20. Com o aumento da temperatura do óleo, observou-se uma baixa variação nos valores de viscosidade para óleo do motor abastecido com B20. Este fato foi explicado pelos autores como sendo devido a uma menor depleção dos aditivos melhoradores do índice de viscosidade no caso do motor abastecido com biodiesel (B20).

TAN e TBN: Kovač, Sarvan e Šikuljak (2013) concluíram que com o aumento do teor de biodiesel o valor de TAN incrementa também, pelo aumento da quantidade de produtos ácidos. Descrevem ainda que os resultados do seu trabalho mostram que houve uma redução do TBN como consequência da neutralização dos produtos ácidos. Em seus estudos, Lastres (2011) observou que os valores de TAN e TBN estavam semelhantes aos medidos para os óleos novos, quando drenados a 15.000 km, tanto para veículos abastecidos a diesel, quanto aos abastecidos por B20. Quando ensaiou os veículos a um ciclo estendido de 23.500 km, os valores de TBN estavam 8,3% menores para B20, com valor de 8,75 mg KOH/g. Já os valores de TAN estavam na média 3,8% (4,07 mg KOH/g) maiores para a frota de ônibus abastecidos com B20, em comparação com B5. Do mesmo modo, Stepień, Urzędowska e Czerwinski (2014) observaram valores de TAN crescentes com o tempo de uso do lubrificante, e este comportamento se acentuava com o aumento do teor de biodiesel no combustível (B30 > B20 > B7). Os valores de TAN e TBN medidos em óleo novo no projeto LUB B100 foram respectivamente de 9,45 mg KOH/g e 2,43 mg KOH/g. Como era esperado, de acordo com a literatura, houve um aumento de valores TAN (Fig. 5.3(a)) e um decréscimo de valores de TBN (Fig. 5.3(b)) para todos os veículos acompanhados no LUB B100, em comparação com os valores para óleo novo. Já os valores encontrados para todo o grupo de veículos analisados mostraram-se estatisticamente iguais para TAN, quando aplicada análise de fator único com análise de variância (ANOVA). Em relação ao TBN a análise de variância mostra que os valores para o dreno dos veículos articulados estão dentro de um intervalo de confiança de 95% e podem ser considerados iguais.



(a) Média TAN.

(b) Média TBN.

Figura 5.3 – Médias de TAN e TBN na análise do óleo lubrificante.

Nitração: Os valores médios de nitração encontrados na análise do óleo lubrificante são verificados na Fig. 5.4. De acordo com Robinson (2000) os produtos da nitração são formados quando os compostos orgânicos são expostos a altas temperaturas e pressões na presença de nitrogênio e oxigênio. Estes se apresentam geralmente na forma de óxidos de nitrogênio, tais como NO , NO_2 e N_2O_4 . Como consequência do aumento da viscosidade do óleo e de alguns destes produtos formados serem ácidos, os produtos de nitração são a principal causa do acúmulo de verniz ou laca no motor. Na Fig. 5.4 os valores encontrados para os veículos abastecidos com biodiesel são menores em comparação com os veículos abastecidos a diesel, nos grupos de veículos articulados e biarticulados. O teor de compostos resultantes da nitração aumenta com o envelhecimento do óleo. Resultado divergente foi encontrado por Petraru e Novotny-Farkas (2012), que obtiveram valores de 1,5 Abs/cm no dreno das análises de óleo ao final de 50 horas de ensaio para o motor ensaiado a diesel e valores entre 1,5 e 2,0 Abs/cm para análise do óleo quando o motor era abastecido com B30 (FAME). Uma diferença do ensaio realizado por Petraru e Novotny-Farkas (2012) fora a especificação do lubrificante, que possuía grau SAE 5W-30, e classe de serviço ACEA A3/B4. Além disso eles usaram um sistema de tratamento com recirculação de gases de escape (EGR), com catalizador de oxidação e filtro de partículas diesel acoplado ao motor. Os ônibus ensaiados no projeto LUB B100 não possuem este sistema EGR.

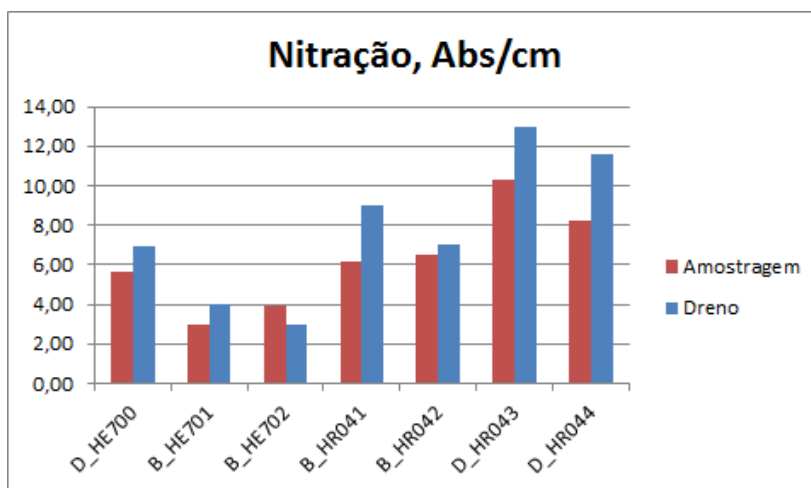


Figura 5.4 – Média da formação de nitratos no óleo lubrificante.

Oxidação: Os lubrificantes dos motores estão expostos a altas temperaturas e pressão. Nesta condição os compostos orgânicos se oxidam parcialmente na presença de oxigênio, produzindo uma grande variedade de produtos secundários durante o processo de combustão, tais como cetonas, aldeídos, ésteres, carbonatos e ácidos carboxílicos, sendo a distribuição exata e a composição destes produtos complexa. Alguns destes compostos são dissolvidos no óleo ou permanecem suspensos devido aos aditivos de dispersão no óleo. Os ácidos carboxílicos contribuem para a acidez do óleo e esgotam a sua reserva básica, pela ocorrência da neutralização. A oxidação torna o óleo ácido, causando corrosão,

e provoca um aumento de sua viscosidade (ROBINSON, 2000). Os valores da oxidação para os veículos ensaiados são mostrados na Fig. 5.5, que são claramente maiores para os veículos abastecidos com biodiesel, o mesmo encontrado por Kovač, Sarvan e Šikuljak (2013) em seu estudo, concluindo que com o aumento do teor de biodiesel (5%, 10% e 20%), ocorre o aumento da oxidação do lubrificante, indicando que ocorreram alterações oxidativas significativas no óleo. Resultados semelhantes foram encontrados por Stepien, Urzedowska e Czerwinski (2014), que descreveram valores maiores de oxidação para as amostras de óleos cujos motores foram abastecidos com maiores percentuais de biodiesel em sua composição (B30 > B20 > B7). Os valores incrementavam com o decorrer do tempo ensaiado dos motores, que teve duração de 200 horas.

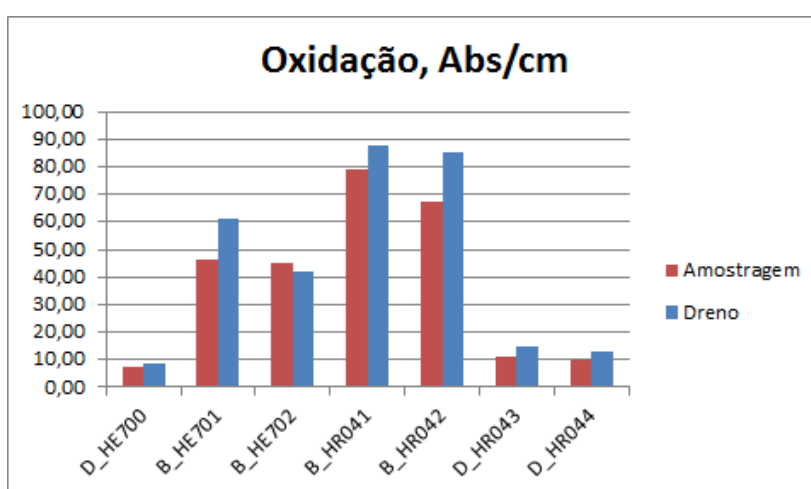


Figura 5.5 – Média da oxidação do óleo lubrificante.

Outras consequências da oxidação serão discutidas mais adiante, quando forem apresentados os resultados da inspeção do motor do veículo HE701, abastecido com B100 (subseção 5.3.3).

Água: Os resultados das análises realizadas nas 138 (cento e trinta e oito) amostras de óleo não identificaram a presença de água no lubrificante.

5.1.2 Resultados dos elementos de desgaste presentes nas amostras de óleo lubrificante

Nas figuras a seguir são mostrados os valores médios dos teores de ferro (*Fe*) (Fig. 5.6), cobre (*Cu*) (Fig. 5.7), chumbo (*Pb*) (Fig. 5.8), silício (*Si*) (Fig. 5.9), alumínio (*Al*) (Fig. 5.10), cromo (*Cr*) (Fig. 5.11) e molibdênio (*Mo*) (Fig. 5.12) no lubrificante dos sete veículos considerados neste trabalho. O silício foi incluído nesta lista por ser um indicador da presença de sujeira no sistema de lubrificação. Já os outros elementos fazem parte da lista pelo fato de serem constituintes das ligas comumente usadas na fabricação de componentes mecânicos.

Ferro (*Fe*): é encontrado nas amostras de óleo lubrificante devido ao desgaste da camisa do cilindro, da guia de válvulas, anéis, árvore de comando de válvulas e do virabrequim. A Fig. 5.6 mostra a concentração de ferro em amostras do óleo lubrificante dos sete veículos acompanhados neste estudo. A concentração de ferro é menor para os veículos abastecidos com biodiesel, quando comparado com os abastecidos com diesel, tanto no grupo de veículos articulados, como no grupo de biarticulados. Assim, pode-se afirmar que o desgaste é menor em sistemas abastecidos com biodiesel quando comparados com diesel. Schumacher, Peterson e Van Gerpen (2001) também encontraram valores reduzidos de teor de ferro nas amostras de óleos lubrificantes de veículos abastecidos com biodiesel e misturas diesel-biodiesel, em comparação com amostras provenientes de veículos abastecidos com diesel. Lastres (2011) relata valores semelhantes de partículas de desgaste do ferro, mas com certa redução para veículos abastecidos com B20. Ele também menciona que este fato se deve à proteção ao desgaste proporcionada pela elevada polaridade do biodiesel. Corrêa *et al.* (2008) registraram um aumento de 8,5 ppm para teor de ferro, na análise do lubrificante, em um motor alimentado com biodiesel 100% de girassol, após 96h de operação. O valor encontrado está dentro de limites de desgaste, conforme a Tabela 4.8, e é sempre esperado que algum desgaste ocorra conforme o tempo de uso do motor aumenta. Por sua vez, Manieniyan, Senthilkumar e Sivaprakasam (2015) e Agarwal, Bijwe e Das (2003) encontraram teores menores de ferro nas amostras de óleo em motores alimentados com B20 quando comparados com o diesel. Todos os valores encontrados de teor de ferro para os sete veículos estão dentro da faixa de valores típicos da Tabela 4.8.

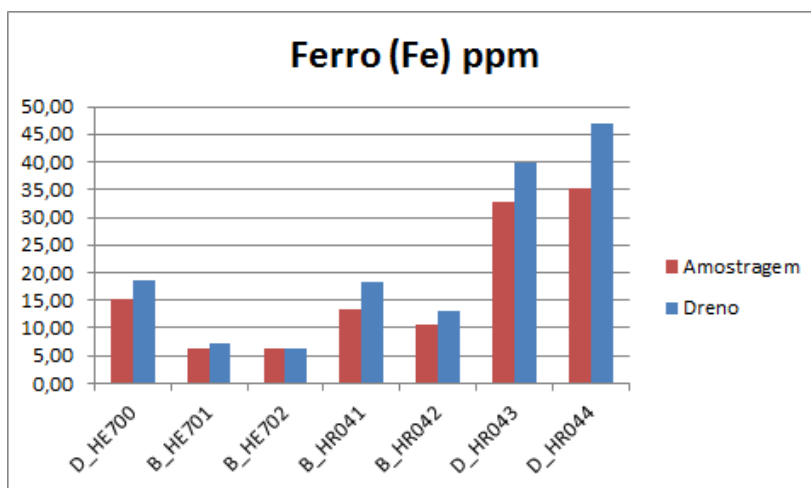


Figura 5.6 – Média do teor de ferro encontrado no óleo lubrificante.

Cobre (*Cu*): A Fig. 5.7 mostra a concentração de cobre em ppm, para a análise de óleo lubrificante dos sete veículos monitorados. O desgaste de cobre é visivelmente menor para os veículos articulados sendo menor ainda para os ônibus abastecidos com B100 pertencentes a este grupo. No grupo dos veículos biarticulados o desgaste é menor para os abastecidos com biodiesel. O resultado do carro D_HE700 mostra um valor de desgaste claramente maior do que os outros dois veículos biarticulados abastecidos com biodiesel, no

entanto os valores estão dentro dos limites de nível típico da Tabela 4.8. No geral, os quatro veículos abastecidos com biodiesel possuem desgastes menores quando comparados com diesel, o que indica menor desgaste em buchas, resfriador de óleo, bronzinas das bielas e dos mancais principais. Ao contrário, Lastres (2011) relata valores mais elevados de partículas de desgaste do cobre para veículos abastecidos com B20, explicando que isto se deve ao maior ataque corrosivo do biodiesel aos metais dos componentes do motor, especificamente os mancais. Já Corrêa *et al.* (2008) não registraram nenhum incremento nos teores de cobre na análise do lubrificante de um motor alimentado com biodiesel 100% de girassol, após 96h de operação. Por sua vez, Manieniyar, Senthilkumar e Sivaprakasam (2015) e Agarwal, Bijwe e Das (2003) encontraram teores menores de cobre nas amostras de óleo em motores alimentados com B20 quando comparados com o diesel. Na mesma linha dos resultados encontrados para o teor de cobre no lubrificante de veículos abastecidos com biodiesel, Kimura (2010) encontrou uma redução do teor de cobre na análise dos óleos lubrificantes, com aumento de contaminação por diluição de combustível B100, tanto animal, quanto B100 (90% vegetal e 10% animal), em valores de 1 a 3%. E para finalizar Schumacher, Peterson e Van Gerpen (2001) encontraram valores estatisticamente iguais de teores de cobre nas amostras de óleos lubrificantes de veículos abastecidos com biodiesel e misturas de biodiesel em comparação com amostra de óleo de *pick ups* abastecidas com diesel.

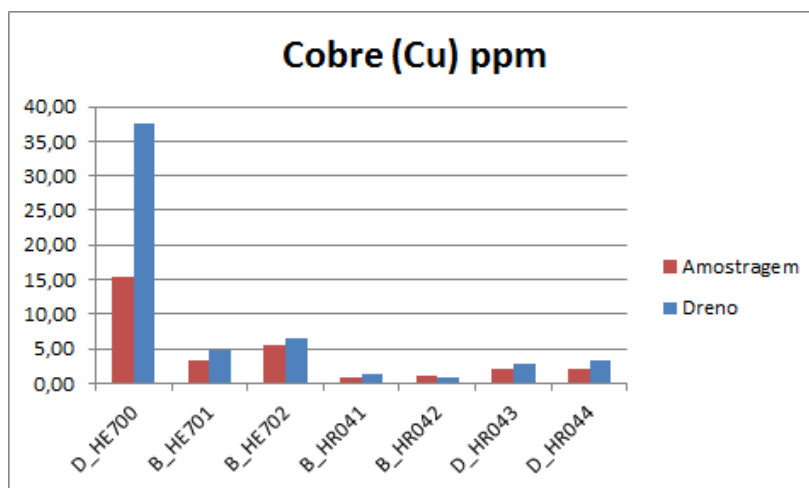


Figura 5.7 – Média do teor de cobre encontrado no óleo lubrificante.

Chumbo (Pb): A concentração de chumbo no lubrificante dos veículos monitorados neste projeto é mostrado na Fig. 5.8. A concentração de chumbo para os veículos abastecidos a biodiesel é inferior em comparação com os alimentados a diesel. Isto indica claramente que o desgaste a partir de fontes de chumbo como mancais de biela e mancais principais, é menor em sistemas abastecidos com biodiesel quando comparados com diesel. Em contraposição, Lastres (2011) relata valores mais elevados de partículas de desgaste do chumbo para veículos abastecidos com B20. Lastres (2011) explica este fato devido ao maior ataque corrosivo do biodiesel aos metais dos componentes do motor, especificamente

os mancais. No entanto, Corrêa *et al.* (2008) não registraram nenhum incremento nos teores de chumbo, na análise do lubrificante, em um motor alimentado com biodiesel 100% de girassol, após 96h de operação. Manieniyar, Senthilkumar e Sivaprakasam (2015) e Agarwal, Bijwe e Das (2003) encontraram teores menores de chumbo nas amostras de óleo lubrificante em motores alimentados com B20 quando comparados com o diesel. Da mesma forma, Schumacher, Peterson e Van Gerpen (2001) encontraram valores reduzidos de teor de chumbo nas amostras de óleos lubrificantes de veículos abastecidos com biodiesel e misturas de biodiesel em comparação com amostras de óleo de *pick ups* abastecidos com diesel. Os valores encontrados para todos os veículos estão menores do que o nível típico (20 a 40 ppm) descrito na Tabela 4.8.

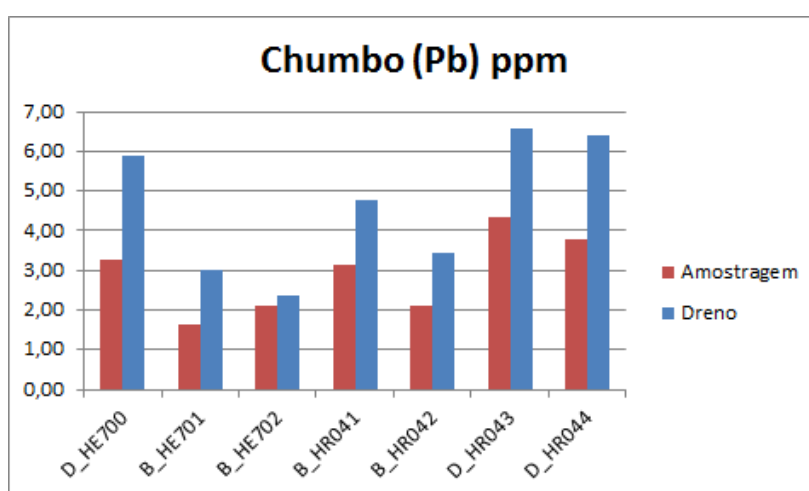


Figura 5.8 – Média do teor de chumbo no óleo lubrificante.

Silício (Si): possui como fonte principal a sujeira proveniente do filtro de ar. Na análise dos dados dos teores de silício dos sete veículos monitorados, mostrados na Fig. 5.9, utilizamos análise de variância de fator único, e verificamos que todos os valores são estatisticamente iguais, dentro de um intervalo de 95% de confiança.

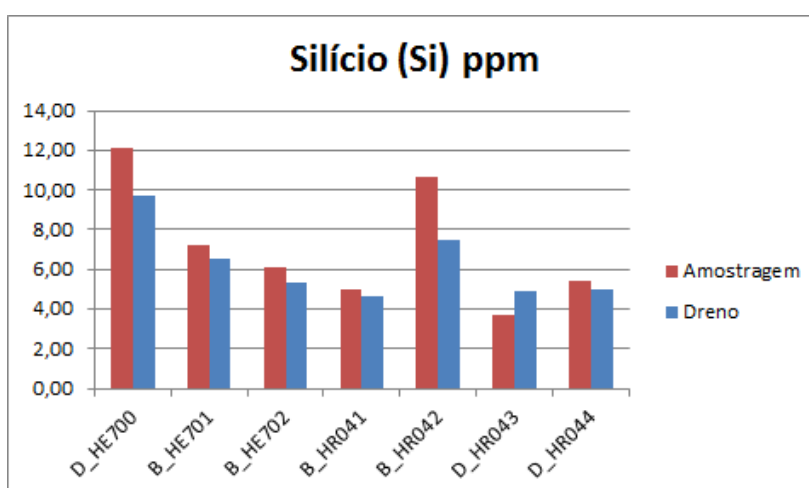


Figura 5.9 – Média do teor de silício nas amostras de óleo.

Não há diferença nos dados amostrados, para teores de silício provenientes de sistema alimentados por B100 comparados com o diesel B S10. Os valores encontrados estão menores do que o limite estabelecido na Tabela 4.8. De acordo com Schumacher, Peterson e Van Gerpen (2001) o silício pode também refletir os aditivos do óleo lubrificante e também pode dar uma falsa leitura quando vedações de silício tenham sido usadas recentemente no motor. Os autores encontraram valores estatisticamente iguais de teores de silício nas amostras de óleos lubrificantes de veículos abastecidos com biodiesel e misturas de biodiesel em comparação com amostras de óleo de *pick ups* abastecidas com diesel.

Alumínio (Al): A Fig. 5.10 registra valores dos teores de alumínio encontrados nas amostras dos veículos articulados e biarticulados. Percebe-se claramente valores menores de desgaste nas amostras dos ônibus abastecidos com biodiesel. Isto significa que nestes veículos há um menor desgaste de componentes como pistões ou intercooler. Corrêa *et al.* (2008) não registraram nenhum incremento nos teores de alumínio, na análise do lubrificante, em um motor alimentado com biodiesel 100% de girassol, após 96h de operação. Kimura (2010) encontrou redução do teor de alumínio na análise de óleos lubrificantes contaminados com 3% de B100 quando comparado ao óleo lubrificante sem contaminação por diluição deste mesmo combustível. Para os ensaios com contaminações de 1, 2 e 3% de combustível, o teor de alumínio na amostra foi menor que o encontrado nas amostras de óleos lubrificantes do motor abastecido com diesel B3. Schumacher, Peterson e Van Gerpen (2001) obtiveram os mesmos resultados que os encontrados para as amostras dos veículos, ou seja, uma redução nos teores de alumínio nas amostras de óleos lubrificantes de veículos abastecidos com biodiesel e misturas de biodiesel em comparação com amostras de óleo de *pick ups* abastecidas com diesel. Os valores encontrados são menores do que limite mínimo do nível típico estabelecido na Tabela 4.8.

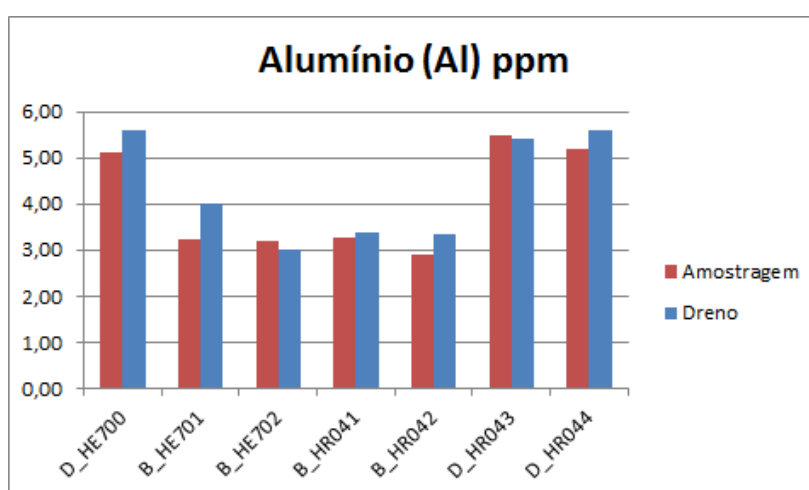


Figura 5.10 – Média do teor de alumínio no óleo lubrificante.

Cromo (Cr): Na Fig. 5.11 estão os valores encontrados para o teor de cromo nas amostras de óleo lubrificante. Percebe-se que existe uma degradação menor nos veículos abastecidos com B100, em comparação com os abastecidos com diesel. O cromo pode

provir tanto do desgaste dos anéis de pistão e das camisas do cilindro como de vazamentos no sistema de arrefecimento do motor. Os valores encontrados estão abaixo de um nível típico estabelecido na Tabela 4.8. Agarwal, Bijwe e Das (2003) encontraram teores menores de cromo nas amostras de óleo lubrificante em motores alimentados com B20 quando comparados com o diesel. Corrêa *et al.* (2008) não registraram nenhum incremento nos teores de cromo, na análise do lubrificante, em um motor alimentado com biodiesel 100% de girassol, após 96h de operação. Na mesma linha dos valores encontrados nas amostras coletadas no Projeto LUB-B100, Schumacher, Peterson e Van Gerpen (2001) encontraram valores reduzidos de teor de cromo nas amostras de óleos lubrificantes de veículos abastecidos com biodiesel e misturas de biodiesel em comparação com amostras de óleo de *pick ups* abastecidas com diesel.

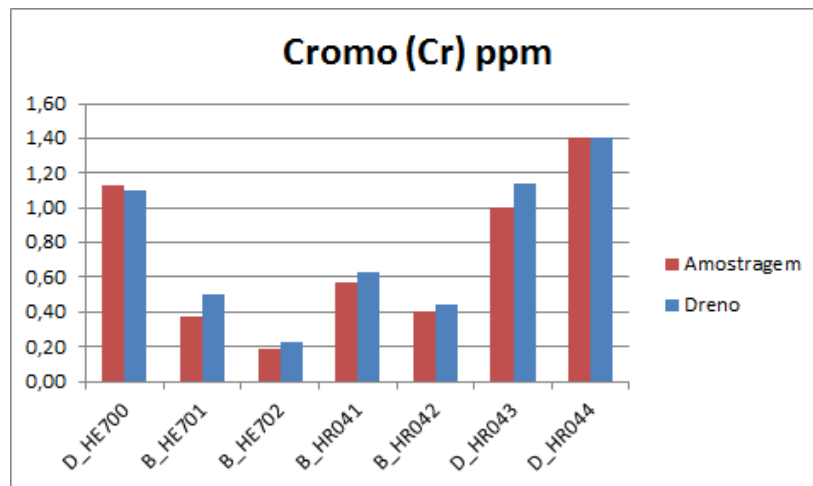


Figura 5.11 – Média do teor de cromo encontrada nas amostras de óleo.

Molibdênio (Mo): Encontraram-se baixos teores de molibdênio nas amostras de óleo, sendo menores ainda nos veículos abastecidos com B100, conforme mostra a Fig. 5.12.

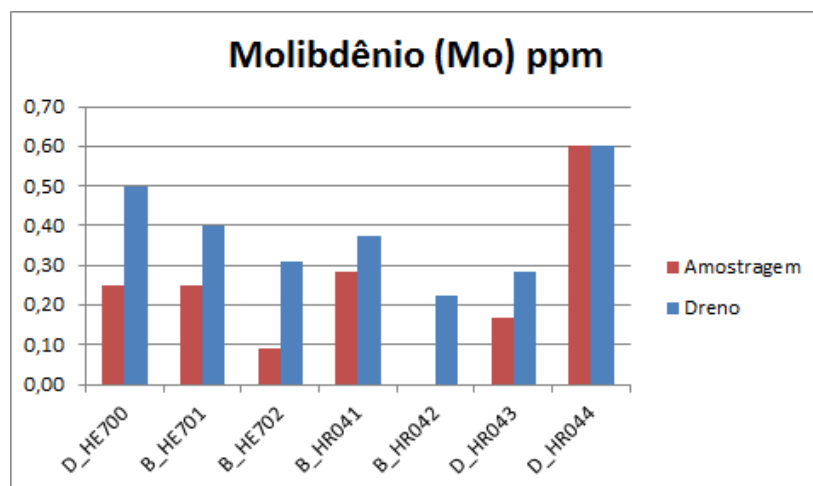


Figura 5.12 – Média do teor de molibdênio encontrado nas amostras de óleo.

O molibdênio é geralmente proveniente do desgaste em mancais e anéis de pistão. Os valores foram bem menores do que aqueles estabelecidos como limite pela montadora.

Após a avaliação dos resultados, os valores encontrados indicavam a possibilidade de extensão do tempo de uso do óleo lubrificante dos ônibus abastecidos com biodiesel.

5.2 Apresentação dos resultados para o ciclo estendido

Para o ciclo estendido foram realizadas análises nas amostras de óleo lubrificante, dos veículos abastecidos com biodiesel, de modo a dar continuidade na investigação dos contaminantes e na degradação do óleo, assim como aos elementos de desgaste. Os resultados são apresentados para os dois grupos de veículos, os articulados e biarticulados. Para os veículos articulados a média entre os valores de parâmetros de dreno dos veículos D_HR043 e D_HR044, abastecidos a diesel, são também mostrados, do mesmo modo que a média dos valores medidos para os parâmetros do veículo abastecido a diesel D_HE700, para os veículos biarticulados.

5.2.1 Resultados da análise dos contaminantes, da degradação e dos elementos de desgaste presentes no óleo lubrificante para os veículos biarticulados abastecidos com B100

A Fig. 5.13 mostra os valores médios dos parâmetros medidos das amostras de óleo coletadas no Dreno, para o ciclo normal, e DrenoE, para o ciclo estendido, com relação aos contaminantes e degradação do lubrificante. As comparações realizadas para os veículos B_HE701 e B_HE702, mostram um pequeno incremento para valores de fuligem (Fig. 5.13(a)) e nitração (Fig. 5.13(b)). Os valores de oxidação (Fig. 5.13(f)) serão discutidos na subseção 5.3.3. Ocorre uma redução da viscosidade (Fig. 5.13(c)), possivelmente pelo maior percentual de diluição de combustível, assim como um decréscimo das reservas alcalinas medido pelo TBN (Fig. 5.13(d)). Os valores de TAN (Fig. 5.13(e)) são considerados estatisticamente iguais com a aplicação da análise de fator único e sua respectiva análise de variância ANOVA, com um intervalo de confiança de 95%.

A Fig. 5.14 mostra os valores médios dos parâmetros medidos das amostras de óleo coletadas no Dreno, para o ciclo normal, e DrenoE, para o ciclo estendido, com relação aos elementos de desgaste encontrados no lubrificante. As comparações realizadas para os veículos B_HE701 e B_HE702 mostram que os valores encontrados para materiais de desgaste são baixos e dentro dos limites previstos na Tabela 4.8 para os elementos alumínio (Fig. 5.14(a)), silício (Fig. 5.14(c)), chumbo (Fig. 5.14(d)), ferro (Fig. 5.14(f)), cobre (Fig. 5.14(b)) e cromo (Fig. 5.14(g)). O molibdênio (Fig. 5.14(e)) se manteve com teor menor do que o limite aceitável pela montadora.

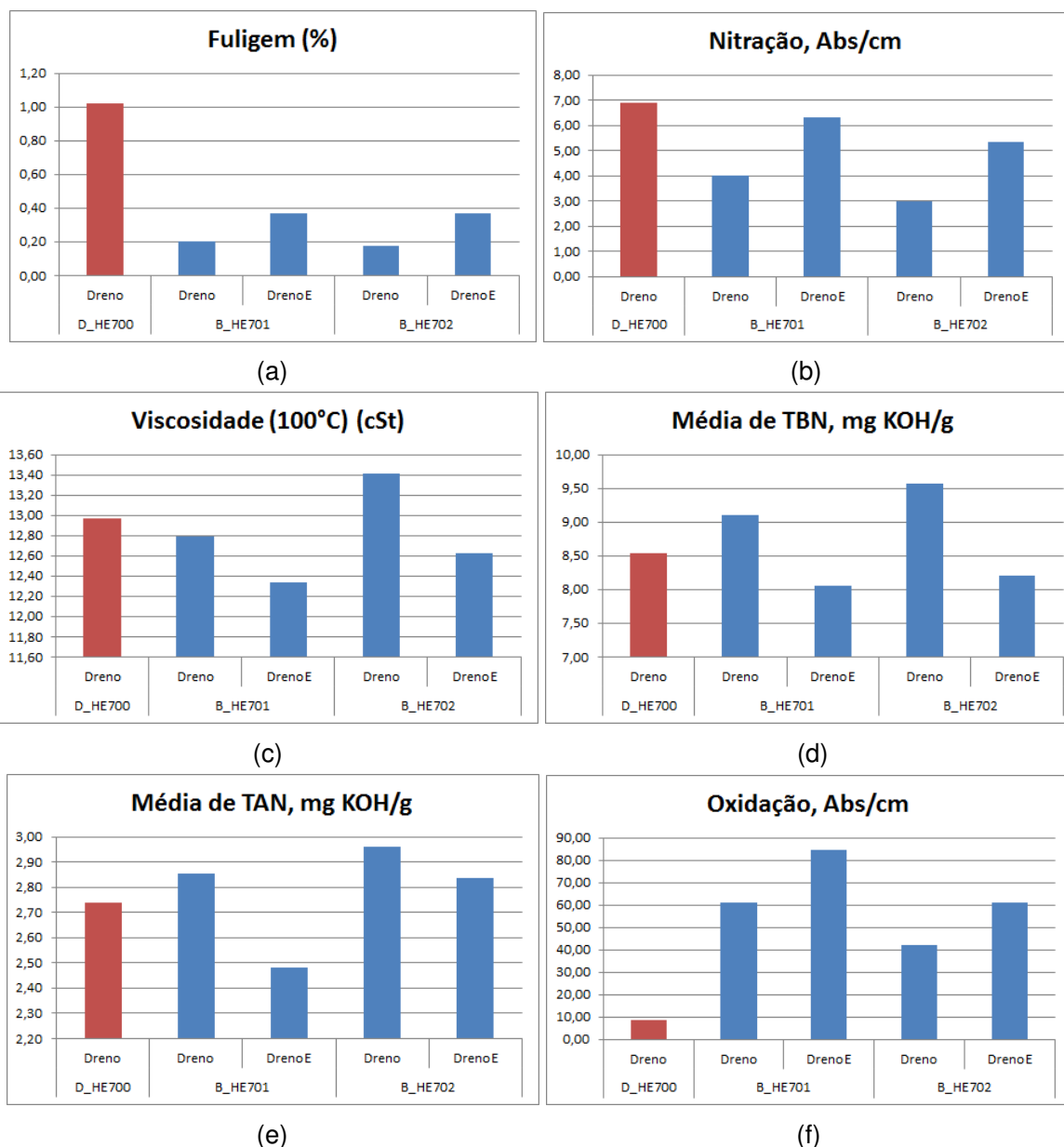


Figura 5.13 – Valores médios de contaminação e degradação do óleo do ciclo estendido e normal para veículos biarticulados – B100.

5.2.2 Resultados da análise dos contaminantes, da degradação e dos elementos de desgaste presentes no óleo lubrificante para os veículos articulados abastecidos com B100.

A Fig. 5.15 mostra os valores médios dos parâmetros medidos das amostras de óleo coletadas no Dreno, para o ciclo normal, e DrenoE, para o ciclo estendido, com relação aos contaminantes e degradação do lubrificante. As comparações realizadas para os veículos B_HR041 e B_HR042, mostram valores estatisticamente iguais para níveis de fuligem (Fig. 5.15(a)) de TAN (Fig. 5.15(e)) e de nitração (Fig. 5.15(b)), aplicando ANOVA e com intervalo de 95% de confiança. Os valores de TBN (Fig. 5.15(d)) sugerem um leve

decréscimo da reserva alcalina do óleo. A viscosidade teve uma diminuição, pela diluição do biodiesel, e a oxidação (Fig. 5.15(f)) se manteve em níveis altos (ver subsecção 5.3.3).

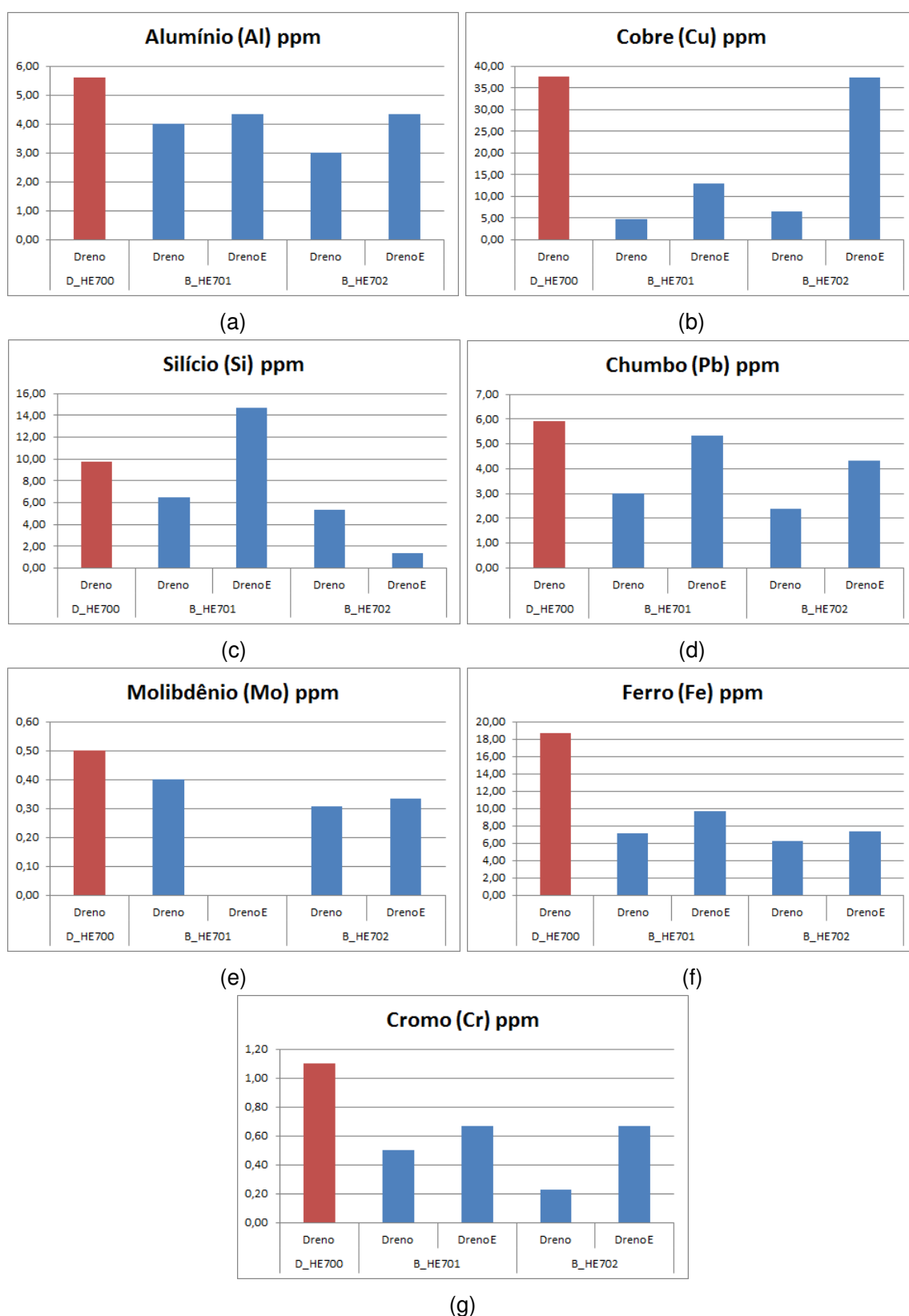


Figura 5.14 – Valores médios de elementos de desgaste do óleo do ciclo estendido e normal para veículos biarticulados – B100.

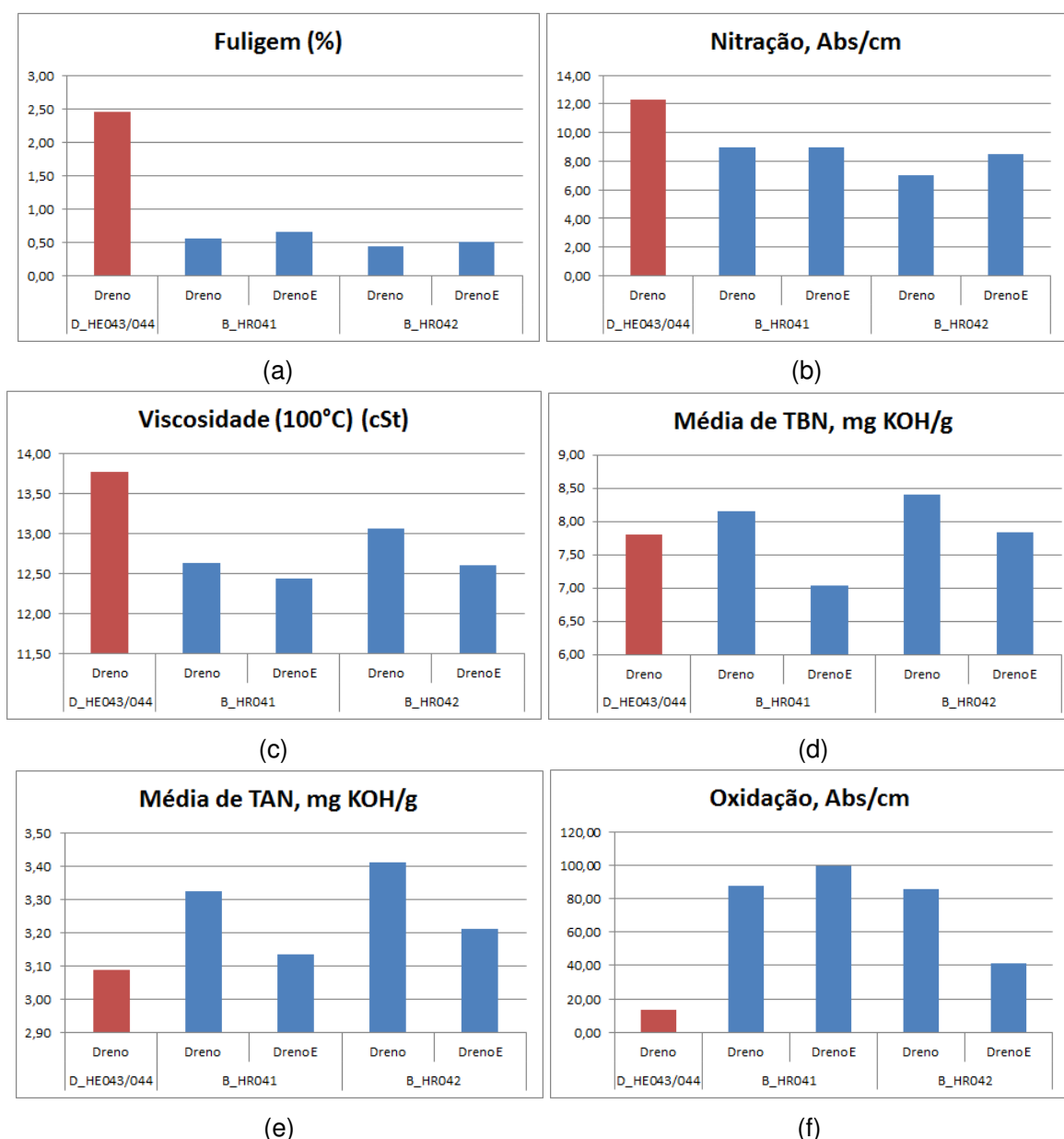


Figura 5.15 – Valores médios de contaminação e degradação do óleo do ciclo estendido e normal para veículos articulados - B100.

A Fig. 5.16 mostra os valores médios dos parâmetros medidos das amostras de óleo coletadas no Dreno, para o ciclo normal, e DrenoE, para o ciclo estendido, com relação aos elementos de desgaste encontrados no lubrificante. As comparações realizadas para os veículos B_HR041 e B_HR042 mostram que os valores encontrados para materiais de desgaste são baixos e dentro dos limites previstos na Tabela 4.8 para os elementos alumínio (Fig. 5.16(a)), silício (Fig. 5.16(c)), chumbo (Fig. 5.16(d)), ferro (Fig. 5.16(f)), cobre (Fig. 5.16(b)) e cromo (Fig. 5.16(g)). O molibdênio (Fig. 5.16(e)) se manteve com teor menor do que o limite aceitável pela montadora.

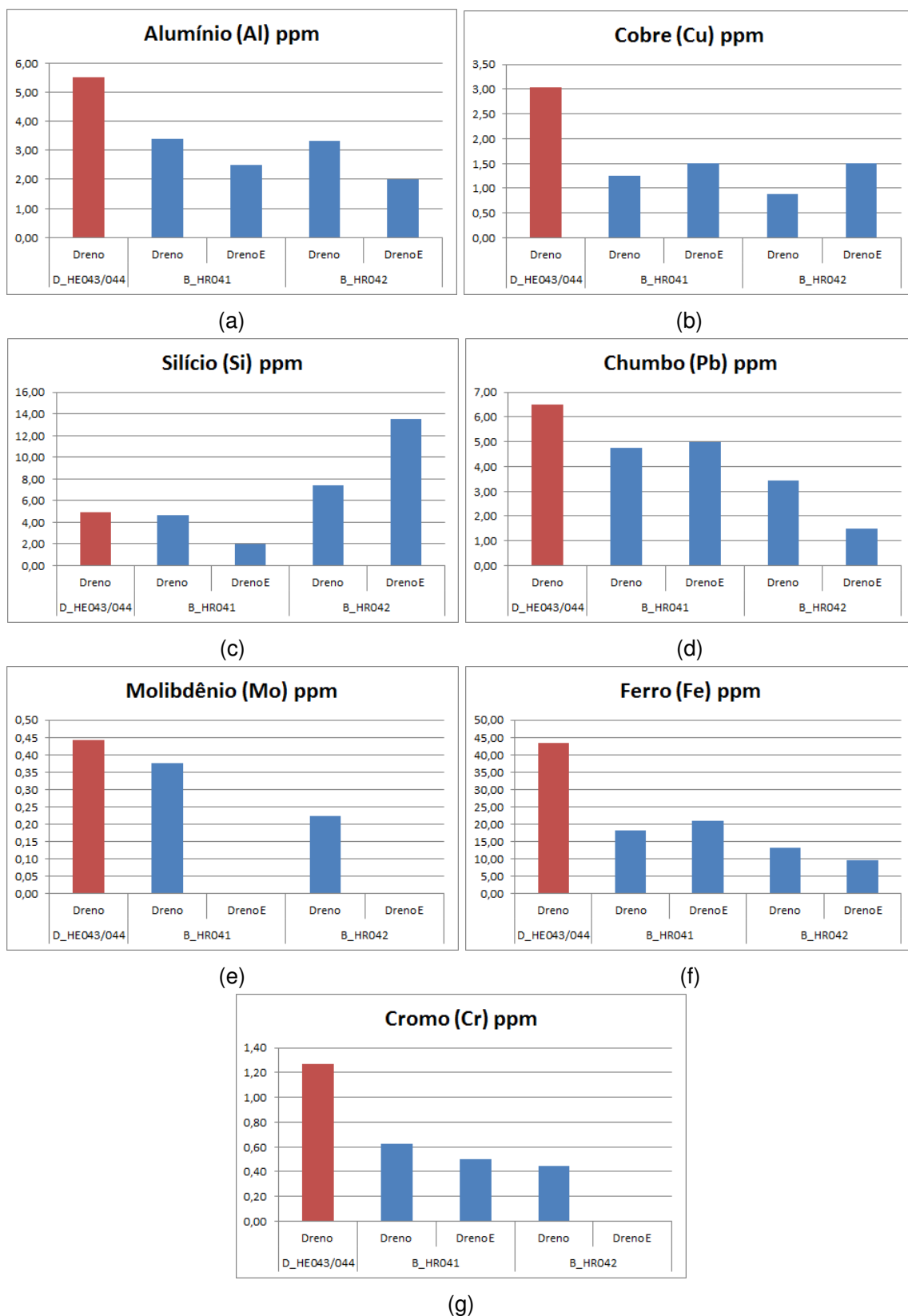


Figura 5.16 – Valores médios de elementos de desgaste do óleo do ciclo estendido e normal para veículos articulados - B100.

5.3 Consumo de combustível e manutenção dos veículos abastecidos com biodiesel

Durante o período de execução do trabalho, os dados de consumo de combustível e de manutenção eram constantemente controlados pelo setor de manutenção da empresa Redentor.

5.3.1 Consumo de combustível

Para o consumo de biodiesel dos veículos acompanhados no projeto, esperava-se uma redução de 5% no rendimento dos veículos abastecidos com biodiesel, de acordo com (FONTANA, 2011). Para um estudo com frotas de 3 empresas de ônibus diferentes em período de outubro de 2009 a novembro de 2011, a FETRANSPOR (2011) concluiu que não houve alteração do rendimento com a utilização do B20 em relação ao B5. Os valores da quilometragem média mensal e do consumo de combustível dos veículos estão descritos na Tabela 5.2, para o período compreendido de janeiro de 2013 até outubro de 2014. Verifica-se que ocorre um consumo maior pelos ônibus biarticulados B_HE701 (+4,8%) e B_HE702 (+4,5%) abastecidos com B100 em comparação com o biarticulado a diesel - D_HE700. Do mesmo modo o consumo para os abastecidos com biodiesel é maior para os veículos articulados, sendo 5,9% maior para o B_HR041 e 6,1% maior para o B_HR042, quando comparados com a média dos veículos articulados abastecidos com diesel. Estes valores foram menores do que os encontrados por Silva (2013) e Corrêa *et al.* (2008) para B100.

Tabela 5.2 – Consumo médio de combustível dos veículos monitorados.

Veículo	Combustível	Quilometragem	
		média / mês (km)	L/100 km
D_HE700	Diesel B S10	7.566	70,81
B_HE701	B100	8.315	74,22
B_HE702	B100	6.854	73,99
B_HR041	B100	6.602	79,72
B_HR042	B100	6.962	79,90
D_HR043	Diesel B S10	6.367	74,96
D_HR044	Diesel B S10	5.739	75,61

No estudo realizado por Silva (2013), o consumo específico do motor alimentado com combustível B100_P foi maior em 11,58% e quando operado com B100_{SAS} foi maior em 8,11%, quando comparados com o diesel B5. Já Corrêa *et al.* (2008) concluíram que após o uso das misturas B5, B10, B20 e B100 houve um aumento de 7,3% no consumo específico de combustível para o B100 em comparação com o Diesel. Os autores registraram valores

iguais de consumo para o B5 e diesel. Quando abastecidos com B10 e B20, o consumo específico foi igual para os dois combustíveis, sendo 2,2% maior quando comparado com o diesel.

5.3.2 Aspectos importantes da manutenção dos veículos abastecidos com biodiesel

No período entre janeiro de 2013 e outubro de 2014, cerca de 37% dos motivos de manutenção nos veículos da frota estudada se deram em função da troca de filtros e de óleos. Analisando os dados fornecidos pela empresa, verifica-se que 9,4% do total são manutenções programadas para troca de óleo e filtro do sistema de lubrificação do motor. A substituição de filtros de combustível respondem por cerca de 10,9% das intervenções de manutenção, e este número é três vezes maior que o praticado nos veículos abastecidos com diesel.

Para o ciclo inicial do projeto, os períodos de troca de óleo dos veículos abastecidos com biodiesel eram equivalentes a 50% (cinquenta por cento) do ciclo de troca de um veículo sombra. Após a extensão do período de carga de óleo lubrificante para o equivalente a 2/3 do ciclo do diesel, os custos relacionados à troca de lubrificante foram reduzidos em aproximadamente 30%¹. O filtro de combustível é trocado com frequência maior que o óleo lubrificante, devido a ocorrência de entupimento, o que, de acordo com Van Gerpen, Peterson e Goering (2007), não necessariamente está relacionado com algum efeito do combustível sobre o óleo lubrificante. Uma ocorrência no veículo HR041, que se repetiu algumas vezes ao longo do período monitorado, foi um vazamento de biodiesel na conexão do bocal de entrada do tanque de combustível, o que provocou corrosão na pintura do veículo devido ao elevado poder de solvência do B100, tal como citado por Parente (2003) e Rakopoulos *et al.* (2006).

Em cada chamada de um veículo para intervenção existe, além dos custos de materiais e de mão de obra envolvidos na atividade da manutenção, o risco de danos associados à movimentação do veículo dentro do pátio da empresa, o que pode incorrer em custos adicionais à empresa.

5.3.3 Inspeção visual do motor de veículo abastecido com biodiesel

O motor de veículo HE701² (Fig. 5.17), um ônibus biarticulado abastecido com biodiesel B100, foi parcialmente desmontado em 10/abril/2015 para inspeção visual de depósitos no comando de válvulas e cárter. Nesta data o hodômetro do veículo marcava 363.695 km.

¹ Para esta projeção levou-se em conta os dez veículos da frota operados exclusivamente a biodiesel, durante um período de 12 meses, comparando os custos de lubrificantes e filtros.

² As fotos pertencentes a esta subseção foram gentilmente cedidas por André Klostermann, participante do grupo LUB B100, que também colaborou com a escrita da seção.



Figura 5.17 – Veículo HE701 durante inspeção.

Essa inspeção foi realizada devido à incerteza sobre a fonte da oxidação encontrada no óleo. Como a análise do óleo lubrificante não apontou contaminação por água no lubrificante, a diluição do óleo pela contaminação do biodiesel seria um fato a ser investigado. A medição analítica deste fator não foi realizada pelo laboratório. De acordo com Zanatta, Teixeira e Viscardi (2011) a diluição do lubrificante por biodiesel se dá pela maior passagem de combustível para o cárter, aliada ao fato de que o biodiesel pouco evapora nas temperaturas de serviço de motor. Conforme já citado anteriormente Kovač, Sarvan e Šikuljak (2013) demonstraram que o aumento do teor de biodiesel no óleo lubrificante provoca a oxidação deste último, o que leva à formação de produtos de polimerização que agem como espessantes do lubrificante, causando o aumento da viscosidade.

Ao desmontar a tampa do cabeçote (Fig. 5.18) foi observado que os componentes (comando de válvulas, engrenagem de acionamento, roletes (Fig. 5.19), molas de válvulas e injetores (Fig. 5.20)) estavam com aparência metálica, esperada para estes componentes móveis.

No cabeçote ainda é possível ver uma superfície escurecida (Fig. 5.20), mas essa camada mostrou-se ser de fácil remoção. Concluiu-se, então, que havia formação de depósito no cabeçote.

Ao desmontar a tampa do cárter, algum material foi observado no lado da engrenagem de comando (Fig. 5.21), mas esse material também pôde ser facilmente retirado. Concluiu-se que se tratava apenas de fuligem acumulada, provavelmente por ter sido atirada ali por ação da engrenagem de comando.

Da mesma forma, do lado do virabrequim, bielas (Fig. 5.22) e pistões (Fig. 5.23) também não se encontrou nenhum depósito.

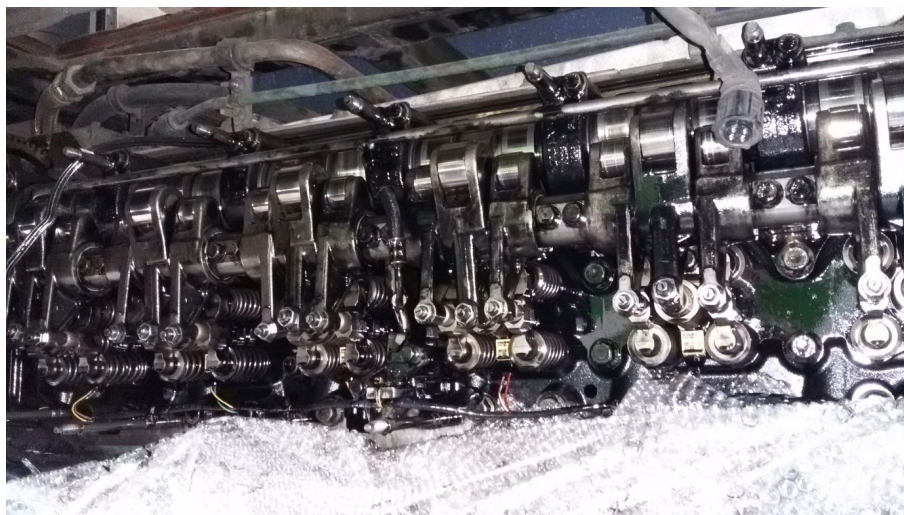


Figura 5.18 – Visão geral do cabeçote do motor do veículo HE701.

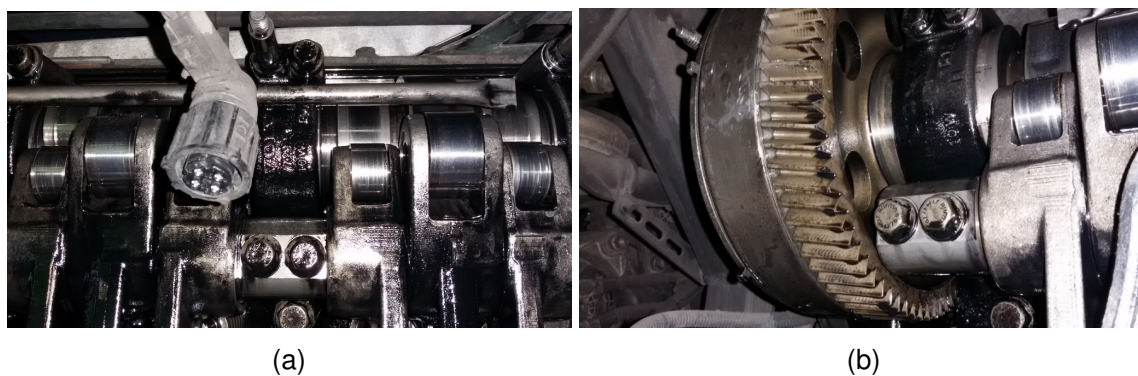


Figura 5.19 – (a) roletes do comando de válvulas; (b) engrenagem do comando de válvulas.

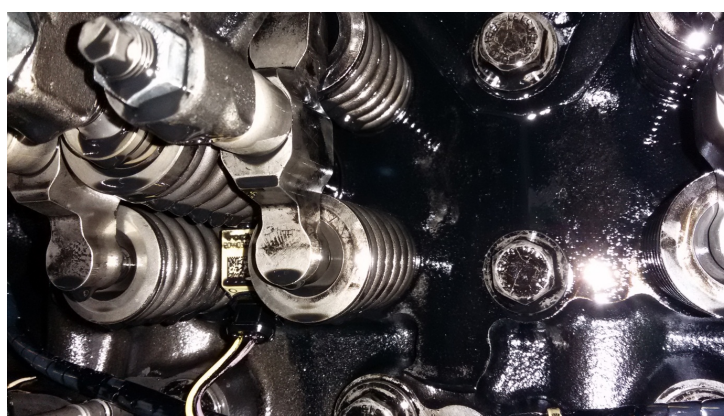


Figura 5.20 – Válvulas e injetores.

A verificação não mostrou a presença de depósitos e, por isso, concluiu-se que os valores altos encontrados para a oxidação do óleo lubrificante sejam devido ao processo de oxidação provocados pela diluição do biodiesel, conforme visto na literatura.



Figura 5.21 – Tampa do cárter do motor. Pequena quantidade de fuligem acumulada no lado direito.



Figura 5.22 – Virabrequim e parte das bielas.



Figura 5.23 – Vista inferior do pistão.

5.4 Projeção dos resultados para troca de carga de óleo dos veículos B100

Tomando como referência os valores limites estabelecidos pela montadora Volvo, podemos fazer a projeção de qual será a quilometragem da carga de óleo quando o teor de elementos traço presentes no lubrificante atinja o seu nível máximo. Para esta projeção

serão considerados o ferro, o cobre o alumínio e o chumbo, que são os elementos mais relacionados ao desgaste dos componentes dos motores (LASTRES, 2011), também porque eles apresentaram no estudo valores próximos aos seus níveis críticos .

Outro fator relevante à projeção está relacionado com o envelhecimento do óleo, medido pela reserva alcalina do óleo lubrificante. Uma combinação dos resultados da análise realizada, que encontrou valores altos de oxidação, com uma redução do valor de TBN, indicariam uma oxidação por envelhecimento e não somente por diluição. À medida que a quantidade de substâncias ácidas geradas pela própria oxidação aumenta, os valores da reserva alcalina de um óleo diminuem. No entanto, Watson e Wong (2008) definiram em seus estudos como sendo incerta a definição do desempenho relativo do lubrificante através do cruzamento de curvas entre TAN e TBN. Desta forma, tomamos como base os valores limites da Tabela 5.3 para projeção das reservas alcalinas de TBN, viscosidade e dos elementos de desgaste.

Tabela 5.3 – Limites de degradação e de elementos de desgaste do óleo lubrificante.

Parâmetro do óleo	Limites	
	Nível crítico ^a	Volvo
TBN, <i>mg KOH/g</i>	-	Mínimo de 4,0
Alumínio (Al), ppm	25,00	15,00
Chumbo (Pb), ppm	50,00	20,00
Cobre (Cu), ppm	50,00	20,00
Ferro (Fe), ppm	100,00	100,00
Viscosidade 100°C [<i>cSt</i>]	-	12,50

^a Tabela 4.8.

Dados da montadora Volvo para comparação de limites de degradação e de elementos de desgaste para óleo usado (especificamente para este tipo de motor e óleo lubrificante usado).

Foi realizada uma projeção de quilometragem para troca da carga de óleo lubrificante para os veículos articulados e também para os biarticulados, considerando os resultados das amostras coletadas ao longo dos 18 meses do projeto, com a projeção das curvas de tendência lineares. Os dados de coletas de óleos dos veículos biarticulados realizados em 5.000, 7.500 e 10.000 km e das coletas dos veículos articulados com 6.500, 10.000 e 13.000 km, foram organizados de modo a estabelecer uma relação linear entre os valores dos parâmetros e a quilometragem rodada com a carga do óleo. O modelo de regressão linear nos possibilitou obter uma projeção de quando atingiríamos os valores limites dos parâmetros encontrados na análise do lubrificante.

Para os **veículos articulados**, após a linearização dos pontos obtidos nas análises e utilizando a equação que descreve a reta, obtém-se os valores de quilometragem para os limites de TBN e de viscosidade para 34.830 km e 11.300 km, respectivamente. Os valores de TBN e de viscosidade são apresentados na Fig. 5.24(a) e na Fig. 5.24(b).

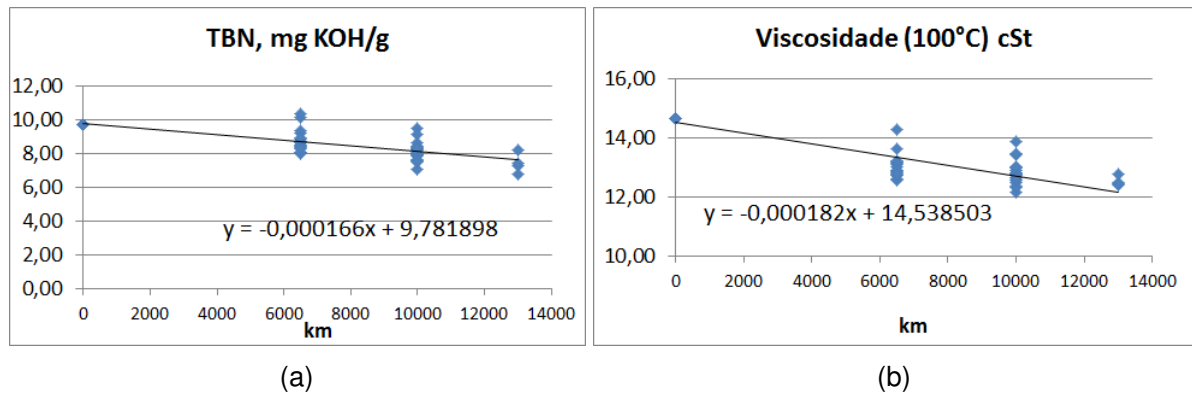


Figura 5.24 – Linearização e projeção da tendência de valores de (a) TBN e de (b) viscosidade 100°C nos veículos articulados abastecidos com biodiesel.

Para os gráficos dos elementos de desgaste (Fig. 5.25), em separados, a projeção para a quilometragem máxima atingida, para a drenagem do óleo, seria de aproximados 129.000 km para limite de teor de alumínio, 56.300 km para limite de teor de chumbo, 199.593 km para limite de teor de cobre e 46.195 km para limite de teor de ferro, presentes na amostra.

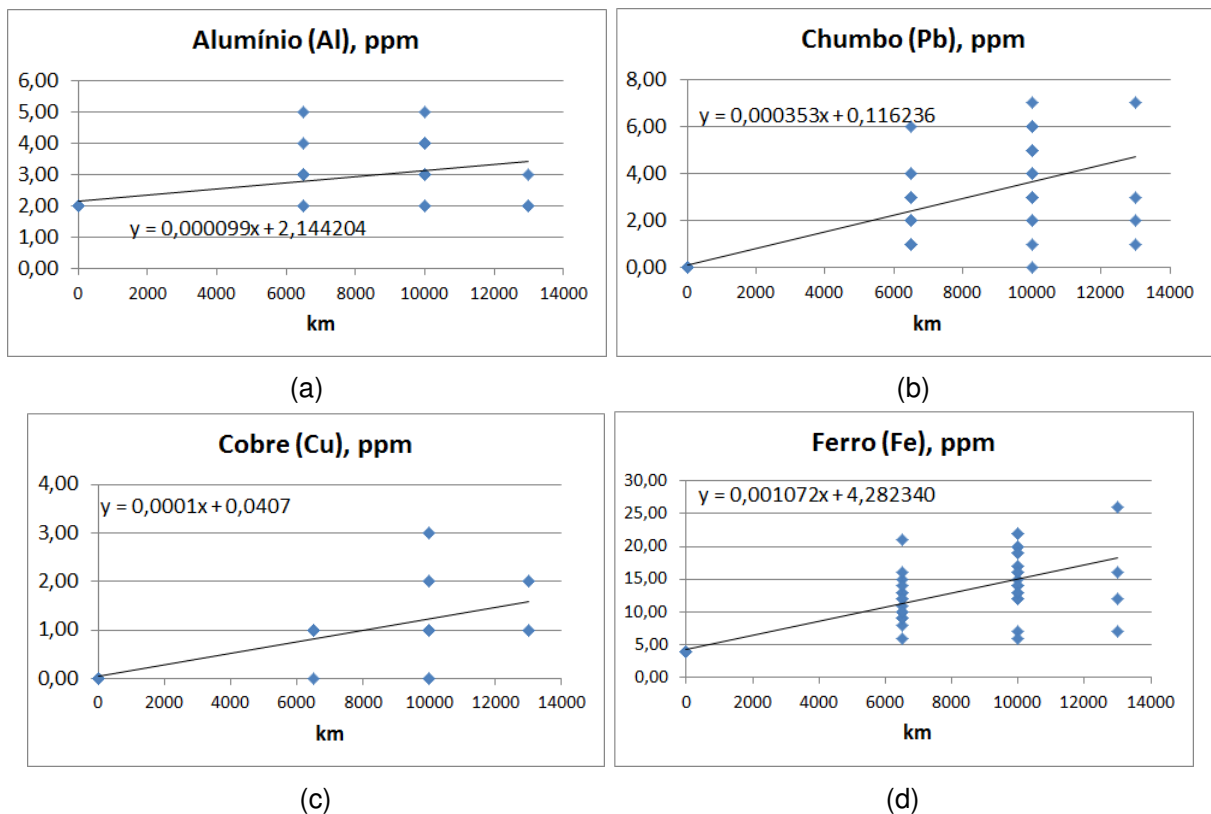


Figura 5.25 – Linearização e projeção da tendência de valores de elementos de desgaste nos veículos articulados abastecidos com biodiesel.

Para os **veículos biarticulados**, após o ajuste linear dos pontos obtidos nas análises e utilizando a equação que descreve a reta, obtém-se os valores de quilometragem para os limites de TBN e de viscosidade, que são, respectivamente, de 52.500 km e 9.500 km. Os valores de TBN e de viscosidade são apresentados na Fig. 5.26(a) e na Fig. 5.26(b).

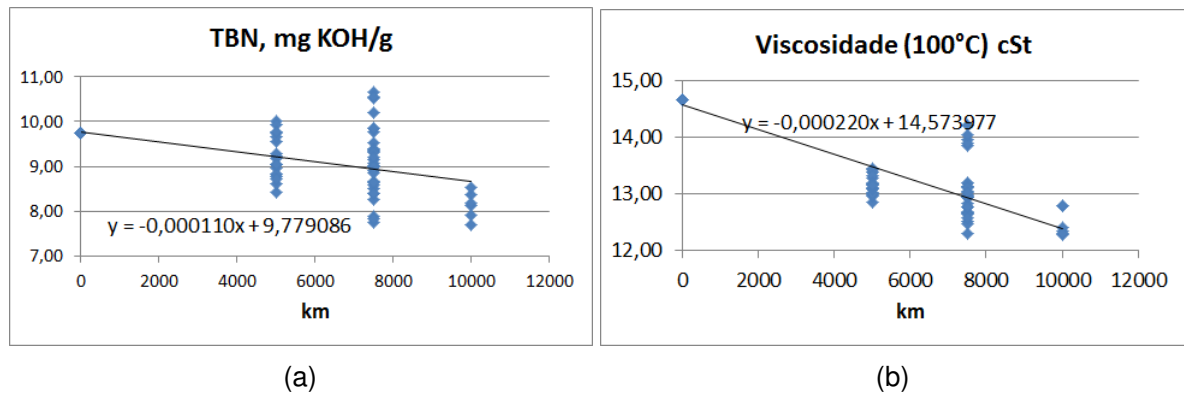


Figura 5.26 – Linearização e projeção da tendência de valores de (a) TBN e de (b) viscosidade 100 °C nos veículos biarticulados abastecidos com biodiesel.

No caso dos elementos de desgaste (Fig. 5.27), a projeção para a quilometragem atingida com a carga de óleo seria de 62.120 km para teores de alumínio, 49.198 km pra teores de chumbo, 14.364 km para o cobre e 243.520 km para o ferro, levando em consideração somente os limites de teores de ferro na amostra.

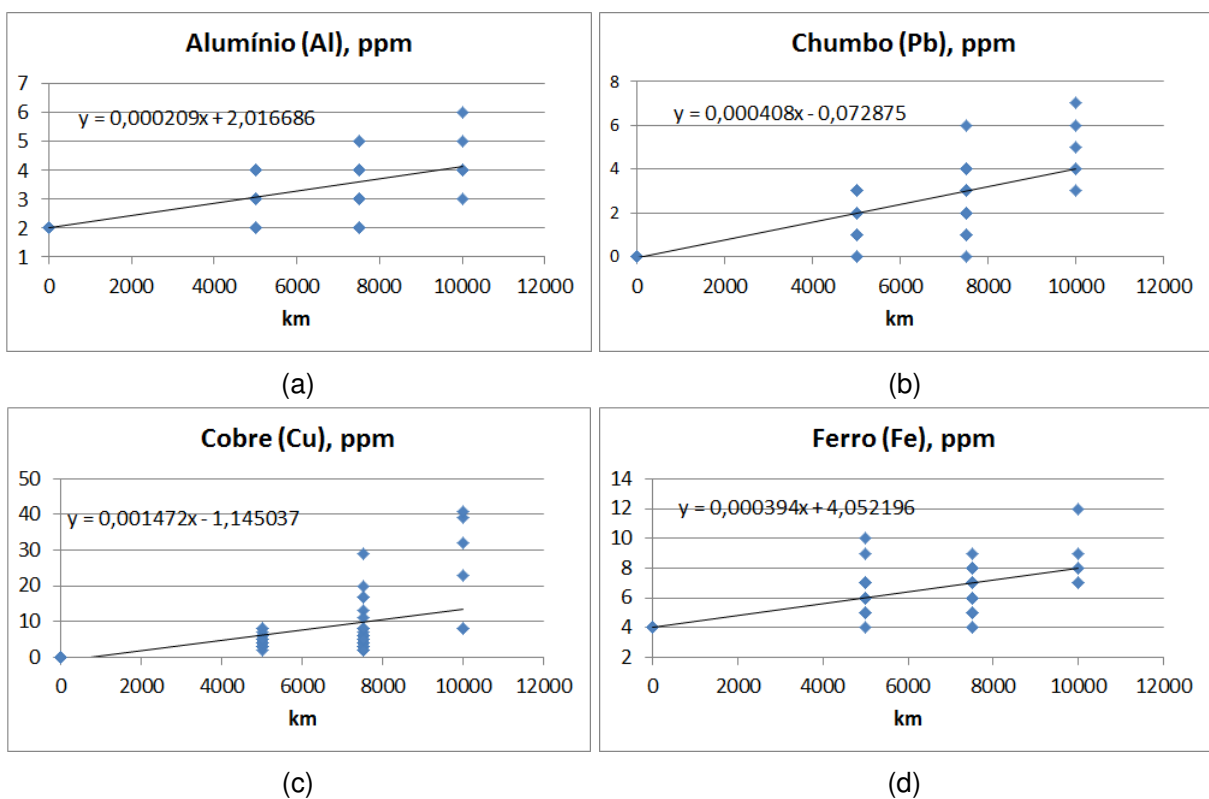


Figura 5.27 – Linearização e projeção da tendência de valores de elementos de desgaste nos veículos biarticulados abastecidos com biodiesel.

Como resultado desta análise através de regressão linear, poderíamos dizer que os valores de trocas de óleo estão limitadas pelo parâmetro de viscosidade, que está relacionado com a diluição pelo combustível e oxidação. Os valores encontrados para a troca de óleo ficariam em torno de 9.500 km para os veículos biarticulados e 11.300 km para os

articulados. Nota-se que estes valores são menores do que os intervalos praticados para o ciclo estendido que são de 10.000 km e 13.000 km respectivamente, sendo também maiores do que os praticados no início do projeto.

Assim, considerando os dados de viscosidade de 7.500 km e 10.000 km (Fig. 5.28(a)) para os veículos biarticulados e realizando uma interpolação para encontrarmos o valor da quilometragem correspondente a viscosidade de 12,5 cSt, este valor seria igual a 9.916 km. Aplicando o mesmo método para os veículos articulados, mas agora com os dados de quilometragem referentes a 10.000 km e 13.000 km (Fig. 5.28(b)), o valor limite para utilização da carga de óleo seria igual a 13.127 km.

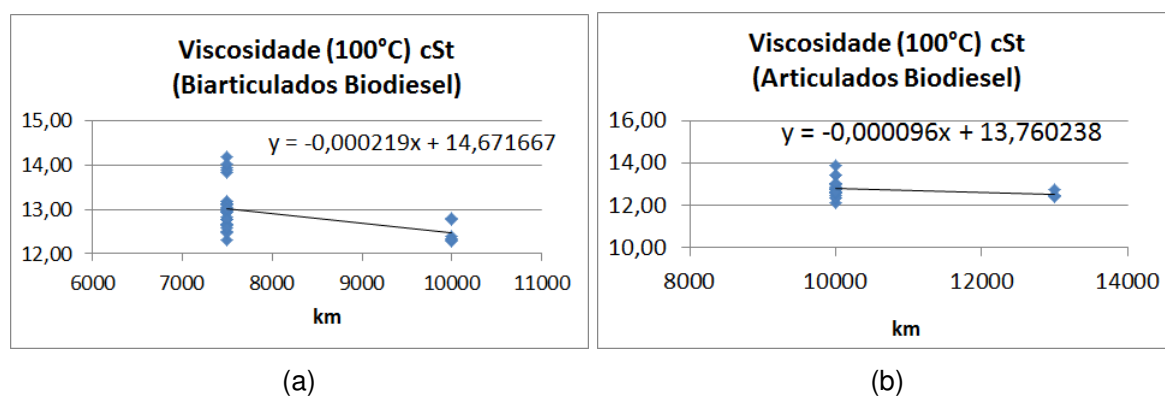


Figura 5.28 – Linearização e projeção da tendência de valores de viscosidade a 100°C para os veículos abastecidos a biodiesel.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após o acompanhamento num período de 18 meses de uma frota de ônibus de linha do transporte urbano da cidade de Curitiba, podemos dizer que em relação aos ensaios realizados do óleo lubrificante do motor, as partículas de desgaste *Fe*, *Cu*, *Pb*, *Al* e *Cr* são encontradas em teores menores para veículos abastecidos com B100, comparativamente aos abastecidos com diesel, e todos os parâmetros de desgaste estão abaixo dos limites críticos reportados na literatura. Em relação aos parâmetros de contaminação e de degradação, percebe-se que os valores de fuligem e de nitração são claramente menores para veículos abastecidos com B100, no entanto os valores de oxidação medidos são imensamente maiores para os veículos abastecidos com B100.

Os valores encontrados para o TBN indicam que existe reserva alcalina para neutralizar os ácidos provenientes do processo de combustão e de degradação do óleo lubrificante; e, não foi encontrado teor de água nas análises realizadas nas amostras de óleo.

Ao analisar um parâmetro de caracterização do óleo, de maneira isolada, pode-se incorrer em erros de julgamento técnico. O parâmetro viscosidade, por exemplo, pode sofrer redução de seus valores com a diluição e ao mesmo tempo incrementar-se em função da oxidação do óleo com a contaminação do lubrificante por biodiesel. Assim sem visíveis alterações na viscosidade podemos ter alterações químicas com contaminação do óleo e possibilidades de desgaste dos componentes do motor.

Através da inspeção visual realizada no motor do veículo HE701, após 167.000 km de monitoramento no projeto, a avaliação de componentes internos do motor, como virabrequim, balancins, árvores de comando de válvulas, válvulas, bielas e pistões mostraram não existir depósitos aparentes com viscosidade elevada, como borra ou verniz. Não foi verificado aumento de depósitos, borras e/ou acúmulo de verniz significativo que pudesse ser atribuído ao uso de B100 neste veículo.

A utilização do biodiesel leva a uma diluição do óleo do motor, provocando o aumento da oxidação deste lubrificante. Outro efeito da utilização do biodiesel é o aumento do consumo específico em comparação com o diesel. O consumo dos carros articulados mostrou-se 5,9% maior para o HR041 e 6,1% maior para HR042, quando comparados com a média dos carros articulados abastecidos a diesel, e para o biarticulado o aumento do consumo ficou 4,8% maior para HE701, e 4,5% maior para HE702 em comparação com o veículo sombra abastecido a diesel, HE700.

As análises realizadas no óleo suportaram a tomada de decisão em função de aumentar o tempo de uso da carga de óleo lubrificante. O Plano de manutenção adotado para troca de óleo em 10.000 km e 13.000 km, respectivamente para os veículos biarticulados e articulados, estão de acordo com a previsão realizada através da regressão linear dos parâmetros de

degradação do óleo lubrificante.

A decisão de estender o tempo de uso do óleo lubrificante, que era de metade do ciclo, para 2/3 (dois terços) da quilometragem rodada para troca de óleo dos veículos a diesel não trouxe impacto negativo aos motores, veículos e operacionalidade da frota, ao contrário, reduziu tempo de intervenção nas oficinas e custo de lubrificação, com o aproveitamento maior da carga de óleo.

Com relação às intervenções relacionadas às atividades de manutenção, são trocados três vezes mais filtros de combustível para os carros abastecidos com biodiesel, todavia este fato não está relacionado com efeitos sobre os óleos lubrificantes.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

Continuar a análise das amostras de óleo lubrificante para avaliar as evoluções da oxidação e contaminação do mesmo pela diluição do combustível. Desta forma será possível entender melhor os efeitos do B100 sobre a viscosidade deste óleo. Assim novos passos futuros podem ser tomados em relação à modificação do intervalo de troca de óleo para este motor e frota específica.

A condição do aumento da incidência de detritos de cobre, para o ciclo estendido, na amostra do HE702 deve ser acompanhada nas próximas análises, assim como a verificação das condições de manuseio das coletas de amostras, para entender o aumento de silício nos últimos resultados.

Analisar os componentes presentes nos filtros de combustível do biodiesel, avaliando suas condições de degradação e presença de materiais, assim como as condições de armazenamento do biodiesel, que possam estar associadas a troca “precoce” destes filtros.

Com uma quantidade maior de amostras coletadas e analisadas com diesel B S10 (B7), que está em uso desde novembro de 2014, pode-se comparar a evolução de contaminação, degradação e presença de componentes de desgaste comparativamente entre veículos abastecidos com B5 e B7.

Estudar o comportamento do óleo lubrificante em veículos abastecidos com B100, para veículos que possuam sistemas de pós tratamento e de recirculação de gases de exaustão.

REFERÊNCIAS

AGARWAL, A. K.; BIJWE, J.; DAS, L. M. Wear assessment in biodiesel fuelled compression ignition engine. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, v. 125, n. 3, p. 820–826, 2003.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Portaria ANP ntextordmasculine 129*. Brasília, 1999.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Resolução nº 43*. Brasília, 2008.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Resolução ANP nº 50*. Brasília, 2013.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis*. Brasília, 2014. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=548>>. Acesso em: 22 ago. 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Resolução ANP nº 22*. Brasília, 2014. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/abril/ranp%2022%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/abril/ranp%2022%20-%202014.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)>.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Resolução nº 45, de 25 de Agosto de 2014*. Brasília, 2014.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. 2013. Disponível em: <http://www.api.org/~media/files/certification/engine-oil-diesel/publications/mom_guide_english_2013.pdf>. Acesso em: mar. 2015.

ANFAVEA. *Diesel e emissões. A nova legislação 2012*. São Paulo, 2011.

ASSOCIAÇÃO DOS PRODUTORES DE BIODIESEL DO BRASIL. 2014. Disponível em: <http://www.aprobio.com.br/noticia_new.aspx>. Acesso em: set. 2012.

BOOSER, R. (Ed.). *Handbook Of Lubrication: Theory and practice of tribology*. New York, USA: CRC PRESS LLC, 1983.

BOTS, S.; KRETHER, R. Used oil laboratory tests. In: *Encyclopedia of Lubricants and Lubrication*. Alemanha: OELCHECK GmbH, 2014. p. 2213–2252.

BP. 2014. Disponível em: <<http://www.bp.com/en/global/corporate/about-bp/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>>. Acesso em: dez. 2014.

BRASIL. *Cartilha Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel*. Brasília: Ministério de Desenvolvimento Agrário, 2011. Disponível em: <www.mda.gov.br/portal/saf/arquivos/view/nsmail.pdf>. Acesso em: 8 set. 2012.

BRASIL. *Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014*. Brasília: [s.n.], 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final.

- CAINES, A. J.; HAYCOCK, R. F. *Automotive Lubricants Reference Book*. 2. ed. EUA: SAE International, 2004.
- CEPSA. s. d. Disponível em: <http://www.cosimpor.pt/downloads/file22_pt.pdf>.
- CHEVRON. *Diesel Fuels Technical Review*. [S.l.], 2013. Disponível em: <<http://www.chevron.com/documents/pdf/DieselFuelTechReview.pdf>>.
- CHEVRON. *Ficha Técnica Ursa Premium TDX SAE 15W-40*. EUA, 2015.
- CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. S. *Análise Instrumental*. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.
- COMPANHIA ATLANTIC DE PETRÓLEO. *Lubrificação e Lubrificantes: Material para treinamento*. [S.l.], s. d.
- CORRÊA, I. M.; MAZIERO, J. V. G.; ÚNGARO, M. R.; BERNARDI, J. A.; STORINO, M. Desempenho de motor diesel com misturas de biodiesel de óleo de girassol. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 32, n. 3, p. 923–928, 2008.
- CUERVA, M. P. *Análise da influência da contaminação do lubrificante por biodiesel em um equipamento PIN-ON-DISK*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2013.
- DABDOUB, M. J. 2003. Disponível em: <<http://www.dabdoub-labs.com.br/Sinteseprojeto.htm>>.
- DE ALMEIDA, S. C.; BELCHIORA, C. R.; NASCIMENTO, M. V.; VIEIRA, L. dos S. R.; FLEURY, G. Performance of a diesel generator fuelled with palm oil. *Fuel*, v. 81, n. 1, p. 2097–2102, 2002.
- DEMIRBAS, A. *Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines*. [S.l.]: Springer-Verlag, 2008.
- ERICKSON, R. W.; TAYLOR JR., W. R. Análise rápida de Óleo. In: *Técnicas de Manutenção Preditiva*. [S.l.]: Edgard Blucher, 1989. v. 1, cap. 9.
- FARIAS, A. C. M.; SANTANA, J. S.; FILHO, M. F. O.; SANTANA, J. S.; BARBOSA, C. R. F.; MEDEIROS, J. T. N. Os combustíveis verdes do brasil – avaliação da lubricidade do óleo biodiesel b5 e óleos vegetais de coco e mamona. In: CONEM 2010. *Anais do VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica*. Campina Grande, 2010.
- FEDERAÇÃO DAS EMPRESAS DE TRANSPORTES DE PASSAGEIROS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO. *Biodiesel B20: O rio de janeiro anda na frente*. Rio de Janeiro, 2011. Disponível em: <<http://www.fetranspordocs.com.br/downloads/47BiodieselB20.pdf>>.
- FONTANA, J. D. *Biodiesel: para leitores de 9 a 90 anos*. Curitiba: UFPR, 2011.
- GOOGLE INC. s.d. Disponível em: <<https://www.google.com.br/maps>>. Acesso em: mar. 2015.
- GRABOSKI, M.; MCCORMICK, R. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Progress in Energy Combust Science*, v. 24, p. 125–164, 1998.

- HARWOOD, H. J. Oleochemicals as a fuel: Mechanical and economic feasibility. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 61, n. 2, p. 315–324, 1984.
- HENDERSON, H. E.; STECKLE, W. M.; SWINNEY, B. Formulation capabilities with API group III synthetic fluids. SAE International, Oct 2000.
- HINRICHS, R. A.; KLEINBACH, M. *Energia e Meio Ambiente*. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2003. Tradução 3 ed. Norte americana.
- HOLMES, K. Solid materials. In: *Engine Tribology*. Leeds, UK: Elsevier Science Publisher, 1993.
- IPIRANGA. *Lubrificação Automotiva*. São Paulo, s. d.
- KARAS, E. L. *Urbanização de Curitiba S.A.* 2013. Disponível em: <http://www.antp.org.br/_5dotSystem/download/dcmDocument/2013/05/09/434A002D-B361-475B-BAD3-9FF52FBB71B9.pdf>. Acesso em: ago. 2014.
- KIMURA, R. K. *Uso da Técnica de Análise de Óleo Lubrificante em Motores Diesel Estacionários, Utilizando-se Misturas de Biodiesel e Diferentes Níveis de Contaminação do Lubrificante*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2010.
- KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J. H.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. *Manual de Biodiesel*. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.
- KOROTNEY, D. *A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions*. Washington, DC, 2002.
- KOVAČ, O.; SARVAN, V.; ŠIKULJAK, D. Influence of biodiesel on the oxidation stability of engine oils. *Fuels and lubricants*, v. 52, n. 3, p. 219–230, 2013.
- LASTRES, L. F. M. *Efeito do uso de B20 em óleos Lubrificantes*. SIMEA - São Paulo, 2011.
- LEVINE, D. M.; BERENSON, M. L.; STEPHAN, D. *Estatística: Teoria e aplicações, usando Microsoft Excel em português*. [S.l.]: LTC, 2000.
- LUBRIZOL. *Key Elements of Used Oil Analysis - Blend Test Services*. Ohio, USA, 2013. 46 p.
- LUBRIZOL. *Ready Reference for Lubricants and Fuels*. Ohio, USA, 2014. 236 p.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, v. 70, n. 1, p. 1–15, 1999.
- MANG, T. *Encyclopedia of Lubricants and Lubrication*. Berlin: Springer-Verlag, 2014.
- MANG, T.; DRESEL, W. *Lubricants and Lubrication*. 2. ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2007.
- MANIENIYAN, V.; SENTHILKUMAR, R.; SIVAPRAKASAM, S. Comparative wear analysis in a di diesel engine using diesel and biodiesel. *International Journal of Modern Trends in Engineering and Research*, v. 2, n. 1, p. 119–124, 2015.
- MCCORMICK, R.; ROSS, J.; GRABOSKI, M. Effect of several oxygenates on regulated emissions from heavy-duty diesel engines. *Environ. Sci. Technol.*, v. 31, n. 4, p. 1144–1150, 1997.

- MENEZES, P. L.; NOSONOVSKY, M.; INGOLE, S. P.; KAILAS, S. V.; LOVELL, M. R. (Ed.). *Tribology for Scientists and Engineers: From basics to advanced concepts*. Nova York: Springer, 2013.
- NADKARNI, R. A. K. *Spectroscopic Analysis of Petroleum Products and Lubricants*. Bridgeport: ASTM In, 2011.
- OEM/Lube News. 2015. SAE International. Disponível em: <http://www.imakenews.com/lubritec/e_article003122202.cfm?x=b11,0,w>. Acesso em: mar. 2015.
- OLIVEIRA FILHO, M. F.; FARIAS, A. C. M.; MEDEIROS FILHO, A. S. G.; SILVA, L. C.; VALE, M. A.; BARBOSA, C. R. F.; MEDEIROS, J. T. N. Avaliação experimental da sensibilidade do biodiesel b5 em motores diesel utilizado em frotas de ônibus urbano e interurbano. *HOLOS*, Instituto Federal de Educacao, Ciencia e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN), v. 3, n. 0, p. 3, Jun 2012. ISSN 1807-1600.
- PARENTE, E. de S. *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*. [S.l.]: Tecbio, 2003.
- PETRARU, L.; NOVOTNY-FARKAS, F. Influence of biodiesel fuels on lubricity of passenger car diesel engine oils. *Fuels and lubricants*, v. 51, n. 2, p. 148–165, 2012.
- PIRES E ALBUQUERQUE, O. A. L. *Lubrificação*. São Paulo: Mc Graw-Hill do Brasil Ltda., 1973.
- RAKOPOULOS, C. D.; ANTONOPOULOS, K.; RAKOPOULOS, D.; HOUNTALAS, D.; GI-AKOUMIS, E. Comparative performance and emissions study of a direct injection diesel engine using blends of diesel fuel with vegetable oils or bio-diesels of various origins. *Energy Conversion and Management*, v. 47, n. 18-19, p. 3272–3287, 2006.
- REDENTOR. 2015. Disponível em: <<http://www.avredentor.com.br/quem.htm>>. Acesso em: mar. 2015.
- REDENTOR. Dados obtidos com a empresa permissionária. Dez. 2014. 2015.
- REN21. 2014. Disponível em: <<http://www.ren21.net/ren21activities/globalstatusreport.aspx>>. Acesso em: dez. 2014.
- RIZVI, S. Q. A. Additives - chemistry and testing. In: BOOSER, E. R. (Ed.). *Tribology Data Handbook - An Excellent Friction, Lubrication, and Wear Resource*. [S.l.]: CRC Press, 1997. cap. 12, p. 117–137.
- RIZVI, S. Q. A. *Comprehensive Review of Lubricant Chemistry, Technology, Selection, and Design*. Baltimore: ASTM International, 2009.
- ROBINSON, N. *Monitoring Oil Degradation With Infrared Spectroscopy*. [S.l.], 2000.
- SAE INTERNACIONAL. *Surface Vehicle Standard: Engine oil viscosity classification J300*. [S.l.], 2014. Revisado em abril de 2014.
- SAE INTERNATIONAL. *SAE J183 - Engine Oil Performance and Engine Service Classification (Other than "Energy Conserving")*. [S.l.], 2004.

- SCHUMACHER, L. G.; PETERSON, C. L.; VAN GERPEN, J. H. Engine oil analysis of diesel engines fueled with biodiesel blends. In: ASAE. *Annual International Meeting 2001*. Sacramento, 2001. p. 01–6053.
- SCHWAB, A.; BAGBY, M. O.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oil. *Fuel*, v. 66, n. 10, p. 1372–1378, 1987.
- SHETYE, A. M.; GANGULY, A.; SIMHA, S.; ACHARJEE, S. Experimental investigation of tribological properties of lubricating oil for biodiesel fuelled single cylinder diesel engine. *International Journal of Engineering Research & Technology*, v. 2, n. 7, 2013.
- SILVA, F. D. D. L. E. *Avaliação do desempenho, desgaste e emissões de motores diesel operando com biodiesel puro (B100)*. Dissertação (Mestrado) — Universidade do Federal do Pará, Belém, 2013.
- SILVA, M. V. I. D. *Efeitos do uso do biodiesel sobre propriedades do óleo lubrificante usado em motor de ignição por compressão*. Dissertação (Mestrado) — Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. *Engineering Tribology*. 4. ed. Holanda: Elsevier, 2013.
- STEPIEN, Z.; URZEDOWSKA, W.; CZERWINSKI, J. Research on engine lube oil deterioration and emissions of diesel engines with biofuels (RME). *Energy and Power*, v. 4, n. 1A, p. 32–49, 2014.
- TAT, M. E.; VAN GERPEN, J. H.; WANG, P. S. Fuel property effects on injection timing, ignition timing, and oxides of nitrogen emissions from biodiesel-fueled engines. *Transactions of the ASABE*, American Society of Agricultural and Biological Engineers (ASABE), v. 50, n. 4, p. 1123–1128, 2007. ISSN 2151-0040.
- TAYLOR, C. M. *Engine Tribology*. Leeds, UK: Elsevier Science, 1993.
- TEXACO. *Fundamentos de Lubrificação*. [S.l.], 2005. 74 p.
- TORBACKE, M.; RUDOLPHI, A. K.; KASSFELDT, E. *Lubricants: Introduction To Properties And Performance*. Vew Delhi, India: John Wiley & Sons Ltd, 2014.
- URBANIZAÇÃO DE CURITIBA S.A. 2014. Disponível em: <<http://www.urbs.curitiba.pr.gov.br/transporte/sustentabilidade>>. Acesso em: set. 2014.
- VAN GERPEN, J.; HAMMOND, E.; YU, L.; MONYEM, A. *Determining the Influence of Contaminants on Biodiesel Properties*. [S.l.], 1997. Society of Automotive Engineers Technical Paper Series No. 971685.
- VAN GERPEN, J. H. Cetane number testing of biodiesel. In: ASAE. *Liquid Fuels and Industrial Products from Renewable Sources, Proceedings of the 3rd Liquid Fuel Conference*. Nashville, 1996. p. 197–206.
- VAN GERPEN, J. H.; PETERSON, C. L.; GOERING, C. E. Biodiesel: An alternative fuel for compression ignition engines. In: *Agricultural Equipment Technology Conference, Louisville, Kentucky, USA, 11-14 February 2007*. [S.l.: s.n.], 2007.

VICENTE, G. C. M. *Caracterização de filmes DLC com potencial utilização em motores de combustão interna*. Dissertação (Mestrado) — UFPR, Curitiba, 2005.

VOLVO DO BRASIL. 2015. Disponível em: <<http://www.volvobuses.com/bus/brazil/es-br/linea-productos/urbanos/B340M/Documents/B340M%20Art%20e%20Biaart%20-%20Urbano%20EURO%203%20ESPANHOL.pdf>>. Acesso em: mar. 2015.

WATSON, S. A.; WONG, V. W. *The Effects of Fuel Dilution with Biodiesel on Lubricant Acidity, Oxidation and Corrosion - a Study with CJ-4 and CI-4 PLUS Lubricants*. [S.l.], 2008.

ZANATTA, V. B. V.; TEIXEIRA, R. M.; VISCARDI, S. L. C. Diluição por biodiesel em Óleos lubrificantes utilizando cromatografia gasosa. In: *2º Congresso de Analítica da América Latina*. [S.l.: s.n.], 2011.

APÊNDICE A – ANOVA

Foram realizadas análises de contaminantes, degradação e presença de metais de desgastes para os óleos lubrificantes para os sete veículos, articulados e biarticulados, e abastecidos com biodiesel B100 ou diesel B S10. Com o objetivo de comparar o resultado das análises para estes veículos foi realizada a análise descritiva dos resultados. No entanto, para alguns casos, a relação entre os resultados e o combustível utilizado não era facilmente perceptível. Para estes casos em especial realizou-se a avaliação através de análise estatística experimental de fator único e sua respectiva análise de variância (ANOVA). Os resultados das análises foram os parâmetros avaliados.

A análise estatística foi realizada segundo Levine, Berenson e Stephan (2000). Os dados obtidos foram analisados de acordo com os procedimentos estatísticos estabelecidos através da Análise de Variância – ANOVA, que é um método estatístico que avalia se existe diferença estatística significativa entre médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente. Esta avaliação é aplicada para comparar médias oriundas de grupos ou tratamentos diferentes, comparando a variância entre os grupos (tratamento) e a variância dentro de cada grupo. Assim, o modelo ANOVA testa se todas as médias são iguais ou se existe pelo menos uma delas que é diferente. Através de duas maneiras pode-se testar a hipótese de diferenças entre três ou mais médias. A hipótese nula H_0 é aquela em que nenhuma diferença existe entre as médias aritméticas das amostras:

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_k$$

Já a hipótese H_1 poderá ser testada em relação à alternativa de que pelo menos uma das médias seja diferente das demais:

$$H_1 : \text{pelo menos uma é diferente das demais}$$

Para testar a hipótese nula é necessário calcular a estatística de teste F , ou seja, a razão entre a média quadrática entre as amostras, MQ_{trat} , e a média quadrática dentro da amostra, MQ_{erro} :

$$F = \frac{MQ_{trat}}{MQ_{erro}} \quad (\text{A.1})$$

A estatística F segue uma distribuição F , com $k - 1$ e $N - k$ graus de liberdade. Para um dado nível de significância, α , a hipótese nula pode ser rejeitada se a estatística do teste F exceder o valor crítico da cauda superior $F_s(k - 1, N - k)$ da distribuição F , mostrado na Fig. A.1, onde k representa o número de tratamentos (grupos) e N representa o total de

experimentos realizados

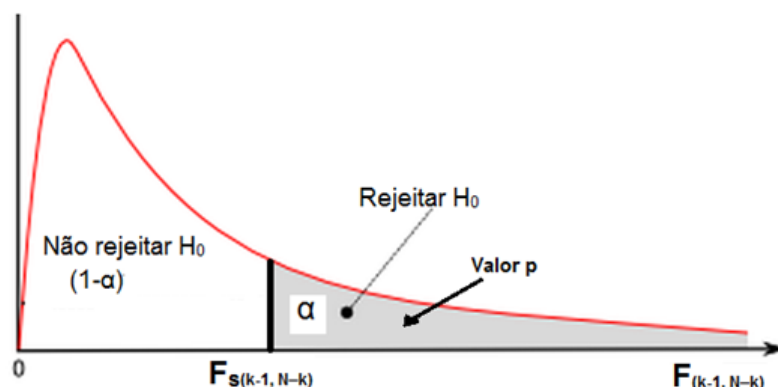


Figura A.1 – Representação de curva de distribuição F .

A existência de médias muito diferentes faz com que a variância entre elas seja alta (variância entre as amostras do grupo), isto leva a um F alto, que estará na região de rejeição de H_0 , ou seja, uma evidência contra a igualdade de médias. Por outro lado, médias parecidas ocasionam variância entre as mostras baixa, levando a um valor baixo de F , e como consequência a evidência a favor da igualdade de médias. A regra de decisão então será:

Rejeitar H_0 se $F > F_s(k - 1, N - k)$; caso contrário, não rejeitar H_0 .

Por outro lado, se o valor p de probabilidade da distribuição apresentada pelos dados experimentais for menor que o nível de significância escolhido, α , a hipótese nula é rejeitada. Ao valor de $F_s(k - 1, N - k)$, vamos chamar de $F_{critico}$.

A Tabela A.1 mostra as equações utilizadas para cálculo dos valores F e p em uma análise de variância. Esta tabela resumida também é utilizada para para apresentação dos resultados do teste ANOVA.

Tabela A.1 – Resumo dos parâmetros da ANOVA.

Fonte da variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de liberdade (gl)	Quadrado médio (MQ)	F
Entre grupos	SQ_{trat}	$k - 1$	$MQ_{trat} = \frac{SQ_{trat}}{k-1}$	$F = \frac{MQ_{trat}}{MQ_{erro}}$
Dentro dos grupos	SQ_{erro}	$N - k$	$MQ_{erro} = \frac{SQ_{erro}}{N-k}$	
Total	SQ_{total}	$N - 1$		

sendo na Tabela A.1 SQ_{trat} a medida por meio da soma das diferenças ao quadrado entre a média aritmética de cada amostra (\bar{x}_i) e a média geral $\bar{\bar{x}}$ ponderada pelo número de valores

de cada amostra n_i . SQ_{trat} é também chamada de soma dos quadrados entre amostras, sendo definido como:

$$SQ_{trat} = \sum_{i=1}^k n_i (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2 \quad (\text{A.2})$$

Já a SQ_{erro} é também chamada de soma dos quadrados dentro de uma amostra, e é dada por:

$$SQ_{erro} = \sum_{i=1}^k n_i (n_i - 1) s_i^2 \quad (\text{A.3})$$

sendo s_i^2 a variância dos valores da i -ésima amostra, \bar{x}_i a média dos valores da i -ésima amostra, $\bar{\bar{x}}$ a média de todos os valores amostrais combinados, n_i o número de valores da i -ésima amostra e k o número de médias populacionais sendo comparadas.

Dividindo o SQ_{trat} e o SQ_{erro} pelos respectivos graus de liberdades, obtém-se as médias quadráticas, MQ_{trat} e MQ_{erro} dadas por:

$$MQ_{trat} = \frac{SQ_{trat}}{k - 1} \quad (\text{A.4})$$

$$MQ_{erro} = \frac{SQ_{erro}}{N - k} \quad (\text{A.5})$$

Nos experimentos, tem-se 4 grupos de veículos biarticulados e 3 grupos de articulados, onde desejava-se verificar a influência nos resultados nestes grupos com relação a utilização de B100. Uma verificação entre todos os veículos de transporte da amostra com 7 grupos também foi realizada, para saber se existia diferença nos resultados dos grupos em função de pertencerem a grupos diferentes. Testou-se, então, se havia diferença para o ciclo inicial de troca de óleo, para os resultados da análise de óleo usado, para os parâmetros de viscosidade a 100°C, fuligem, oxidação, nitração, TAN, TBN, ferro, cobre, chumbo, cromo, alumínio, molibdênio e silício. Para o ciclo estendido comparou-se os resultados dos veículos abastecidos com biodiesel. O teste ANOVA foi desenvolvido através da utilização do Microsoft Excel® com um nível de significância $\alpha = 0,05$. As Tabelas A.2, A.3, A.4, A.5 e A.6 mostram os parâmetros analisados com média e variância¹.

¹ Os veículos apresentaram coletas em instantes diferentes, diferenciados com sufixos, relacionados com a Tabela 5.1, quais sejam: **A** a coleta intermediária do ciclo normal, **Dr** a coleta de dreno do ciclo normal, **AE** e **DrE** são as coletas de amostragem e de dreno do ciclo estendido, respectivamente, o que aconteceu para os veículos abastecidos com biodiesel.

Tabela A.2 – Número de amostras, médias e variância para viscosidade a 100°C, TBN e TAN resultantes da análise do óleo usado.

Grupo	Viscosidade à 100°C				TBN				TAN			
	Contagem	Soma	Média	Variância	Contagem	Soma	Média	Variância	Contagem	Soma	Média	Variância
D_HE700_A	8	105,95	13,24	0,04	8	69,70	8,71	0,27	8	21,78	2,72	0,10
D_HE700_Dr	10	129,71	12,97	0,03	10	85,31	8,53	0,42	10	27,38	2,74	0,13
B_HE701_A	8	104,39	13,05	0,02	8	73,40	9,18	0,25	8	22,40	2,80	0,35
B_HE701_Dr	10	127,97	12,80	0,05	10	91,06	9,11	0,27	10	28,55	2,86	0,54
B_HE701_AE	4	50,46	12,62	0,03	4	32,89	8,22	0,30	4	10,10	2,52	0,21
B_HE701_DrE	3	37,00	12,33	0,00	3	24,19	8,06	0,12	3	7,45	2,48	0,10
B_HE702_A	11	145,62	13,24	0,02	11	101,19	9,20	0,22	11	32,35	2,94	0,18
B_HE702_Dr	13	174,39	13,41	0,23	13	124,33	9,56	0,51	13	38,51	2,96	0,46
B_HE702_AE	3	37,98	12,66	0,01	3	25,06	8,35	0,27	3	7,79	2,60	0,16
B_HE702_DrE	3	37,87	12,62	0,08	3	24,61	8,20	0,10	3	8,51	2,84	0,07
B_HR041_A	7	91,18	13,03	0,35	7	62,28	8,90	0,97	7	23,09	3,30	0,06
B_HR041_Dr	8	101,07	12,63	0,05	8	65,25	8,16	0,13	8	26,58	3,32	0,27
B_HR041_AE	2	24,68	12,34	0,00	2	14,64	7,32	0,15	2	6,05	3,03	0,09
B_HR041_DrE	2	24,86	12,43	0,00	2	14,09	7,05	0,13	2	6,27	3,13	0,34
B_HR042_A	10	130,36	13,04	0,08	10	86,96	8,70	0,13	10	30,97	3,10	0,08
B_HR042_Dr	9	117,48	13,05	0,19	9	75,64	8,40	0,30	9	30,71	3,41	0,28
B_HR042_AE	2	25,66	12,83	0,07	2	15,15	7,58	0,01	2	5,06	2,53	0,00
B_HR042_DrE	2	25,21	12,61	0,05	2	15,67	7,84	0,34	2	6,42	3,21	0,02
D_HR043_A	6	80,79	13,47	0,22	6	47,76	7,96	0,19	6	18,16	3,03	0,21
D_HR043_Dr	7	96,14	13,73	0,10	7	54,41	7,77	0,18	7	22,30	3,19	0,41
D_HR044_A	5	69,31	13,86	0,03	5	41,95	8,39	0,03	5	14,54	2,91	0,19
D_HR044_Dr	5	69,01	13,80	0,05	5	39,11	7,82	0,51	5	14,97	2,99	0,15

Tabela A.3 – Número de amostras, médias e variância para oxidação, nitração e fuligem resultantes da análise do óleo usado.

Grupo	Oxidação				Nitração				Fuligem			
	Contagem	Soma	Média	Variância	Contagem	Soma	Média	Variância	Contagem	Soma	Média	Variância
D_HE700_A	8	58,00	7,25	5,07	8	45,00	5,63	0,55	8	7,90	0,99	0,02
D_HE700_Dr	10	89,00	8,90	6,54	10	69,00	6,90	1,66	10	10,20	1,02	0,04
B_HE701_A	6	276,00	46,00	30,80	8	24,00	3,00	0,86	8	1,30	0,16	0,01
B_HE701_Dr	7	429,00	61,29	166,57	10	40,00	4,00	0,89	10	2,00	0,20	0,02
B_HE701_AE	4	263,00	65,75	23,58	4	20,00	5,00	0,67	4	1,30	0,33	0,00
B_HE701_DrE	3	254,00	84,67	16,33	3	19,00	6,33	0,33	3	1,10	0,37	0,00
B_HE702_A	8	360,00	45,00	98,86	11	43,00	3,91	0,89	11	2,00	0,18	0,02
B_HE702_Dr	9	380,00	42,22	374,19	13	39,00	3,00	6,67	13	2,30	0,18	0,02
B_HE702_AE	3	169,00	56,33	30,33	3	16,00	5,33	0,33	3	0,90	0,30	0,00
B_HE702_DrE	3	184,00	61,33	46,33	3	16,00	5,33	2,33	3	1,10	0,37	0,00
B_HR041_A	5	394,00	78,80	589,20	7	43,00	6,14	8,81	7	2,60	0,37	0,03
B_HR041_Dr	7	615,00	87,86	1143,14	8	72,00	9,00	0,29	8	4,50	0,56	0,01
B_HR041_AE	2	204,00	102,00	8,00	2	19,00	9,50	0,50	2	1,30	0,65	0,01
B_HR041_DrE	2	199,00	99,50	112,50	2	18,00	9,00	2,00	2	1,30	0,65	0,01
B_HR042_A	8	540,00	67,50	94,00	10	65,00	6,50	1,39	10	4,10	0,41	0,01
B_HR042_Dr	6	512,00	85,33	168,27	9	63,00	7,00	4,75	9	4,00	0,44	0,04
B_HR042_AE	2	119,00	59,50	420,50	2	12,00	6,00	8,00	2	0,80	0,40	0,02
B_HR042_DrE	2	82,00	41,00	968,00	2	17,00	8,50	4,50	2	1,00	0,50	0,02
D_HR043_A	6	68,00	11,33	3,87	6	62,00	10,33	1,47	6	11,30	1,88	0,05
D_HR043_Dr	7	102,00	14,57	1,29	7	91,00	13,00	2,33	7	16,80	2,40	0,03
D_HR044_A	5	48,00	9,60	6,80	5	41,00	8,20	3,70	5	9,30	1,86	0,13
D_HR044_Dr	5	64,00	12,80	5,20	5	58,00	11,60	1,30	5	12,50	2,50	0,04

Tabela A.4 – Número de amostras, médias e variância para alumínio, chumbo e cobre resultantes da análise do óleo usado.

Grupo	Alumínio				Chumbo				Cobre			
	Contagem	Soma	Média	Variância	Contagem	Soma	Média	Variância	Contagem	Soma	Média	Variância
D_HE700_A	8	41,00	5,13	2,70	8	26,00	3,25	1,36	8	123,00	15,38	72,55
D_HE700_Dr	10	56,00	5,60	0,49	10	59,00	5,90	3,43	10	376,00	37,60	883,82
B_HE701_A	8	26,00	3,25	0,50	8	13,00	1,63	1,41	8	26,00	3,25	0,50
B_HE701_Dr	10	40,00	4,00	0,44	10	30,00	3,00	0,44	10	47,00	4,70	1,57
B_HE701_AE	4	15,00	3,75	0,25	4	14,00	3,50	3,00	4	47,00	11,75	134,92
B_HE701_DrE	3	13,00	4,33	0,33	3	16,00	5,33	2,33	3	39,00	13,00	75,00
B_HE702_A	11	35,00	3,18	0,56	11	23,00	2,09	0,89	11	62,00	5,64	2,25
B_HE702_Dr	13	39,00	3,00	0,67	13	31,00	2,38	1,92	13	85,00	6,54	21,60
B_HE702_AE	3	10,00	3,33	0,33	3	9,00	3,00	0,00	3	45,00	15,00	39,00
B_HE702_DrE	3	13,00	4,33	2,33	3	13,00	4,33	2,33	3	112,00	37,33	22,33
B_HR041_A	7	23,00	3,29	0,57	7	22,00	3,14	2,48	7	6,00	0,86	0,14
B_HR041_Dr	8	27,00	3,38	0,55	8	38,00	4,75	1,36	8	10,00	1,25	0,21
B_HR041_AE	2	7,00	3,50	0,50	2	10,00	5,00	2,00	2	6,00	3,00	0,00
B_HR041_DrE	2	5,00	2,50	0,50	2	10,00	5,00	8,00	2	3,00	1,50	0,50
B_HR042_A	10	29,00	2,90	0,32	10	21,00	2,10	0,99	10	10,00	1,00	0,00
B_HR042_Dr	9	30,00	3,33	0,50	9	31,00	3,44	4,53	9	8,00	0,89	0,11
B_HR042_AE	2	5,00	2,50	0,50	2	4,00	2,00	2,00	2	1,00	0,50	0,50
B_HR042_DrE	2	4,00	2,00	0,00	2	3,00	1,50	0,50	2	3,00	1,50	0,50
D_HR043_A	6	33,00	5,50	6,30	6	26,00	4,33	2,67	6	12,00	2,00	0,40
D_HR043_Dr	7	38,00	5,43	4,29	7	46,00	6,57	2,95	7	20,00	2,86	0,48
D_HR044_A	5	26,00	5,20	0,70	5	19,00	3,80	1,70	5	11,00	2,20	1,20
D_HR044_Dr	5	28,00	5,60	1,80	5	32,00	6,40	2,30	5	16,00	3,20	0,70

Tabela A.5 – Número de amostras, médias e variância para cromo e ferro resultantes da análise do óleo usado.

Grupo	Cromo				Ferro			
	Contagem	Soma	Média	Variância	Contagem	Soma	Média	Variância
D_HE700_A	8	9,00	1,13	0,13	8	122,00	15,25	1,93
D_HE700_Dr	10	11,00	1,10	0,10	10	187,00	18,70	8,01
B_HE701_A	8	3,00	0,38	0,27	8	51,00	6,38	2,27
B_HE701_Dr	10	5,00	0,50	0,28	10	71,00	7,10	0,77
B_HE701_AE	4	1,00	0,25	0,25	4	30,00	7,50	0,33
B_HE701_DrE	3	2,00	0,67	0,33	3	29,00	9,67	4,33
B_HE702_A	11	2,00	0,18	0,16	11	71,00	6,45	1,87
B_HE702_Dr	13	3,00	0,23	0,19	13	81,00	6,23	2,36
B_HE702_AE	3	1,00	0,33	0,33	3	19,00	6,33	0,33
B_HE702_DrE	3	2,00	0,67	0,33	3	22,00	7,33	0,33
B_HR041_A	7	4,00	0,57	0,62	7	93,00	13,29	22,57
B_HR041_Dr	8	5,00	0,63	0,27	8	146,00	18,25	5,64
B_HR041_AE	2	1,00	0,50	0,50	2	42,00	21,00	2,00
B_HR041_DrE	2	1,00	0,50	0,50	2	42,00	21,00	50,00
B_HR042_A	10	4,00	0,40	0,27	10	105,00	10,50	3,83
B_HR042_Dr	9	4,00	0,44	0,28	9	119,00	13,22	10,69
B_HR042_AE	2	0,00	0,00	0,00	2	19,00	9,50	24,50
B_HR042_DrE	2	0,00	0,00	0,00	2	19,00	9,50	12,50
D_HR043_A	6	6,00	1,00	0,40	6	197,00	32,83	40,57
D_HR043_Dr	7	8,00	1,14	0,14	7	280,00	40,00	12,67
D_HR044_A	5	7,00	1,40	0,80	5	176,00	35,20	7,70
D_HR044_Dr	5	7,00	1,40	0,30	5	234,00	46,80	79,70

Tabela A.6 – Número de amostras, médias e variância para molibdênio e silício resultantes da análise do óleo usado.

Grupo	Molibdênio				Silício			
	Contagem	Soma	Média	Variância	Contagem	Soma	Média	Variância
D_HE700_A	8	2,00	0,25	0,21	8	97,00	12,13	99,27
D_HE700_Dr	10	5,00	0,50	0,50	10	97,00	9,70	124,46
B_HE701_A	8	2,00	0,25	0,21	8	58,00	7,25	60,79
B_HE701_Dr	10	4,00	0,40	0,27	10	65,00	6,50	56,06
B_HE701_AE	4	0,00	0,00	0,00	4	49,00	12,25	51,58
B_HE701_DrE	3	0,00	0,00	0,00	3	44,00	14,67	149,33
B_HE702_A	11	1,00	0,09	0,09	11	67,00	6,09	24,09
B_HE702_Dr	13	4,00	0,31	0,40	13	69,00	5,31	27,73
B_HE702_AE	3	0,00	0,00	0,00	3	10,00	3,33	2,33
B_HE702_DrE	3	1,00	0,33	0,33	3	4,00	1,33	0,33
B_HR041_A	7	2,00	0,29	0,24	7	35,00	5,00	2,33
B_HR041_Dr	8	3,00	0,38	0,27	8	37,00	4,63	2,55
B_HR041_AE	2	0,00	0,00	0,00	2	8,00	4,00	0,00
B_HR041_DrE	2	0,00	0,00	0,00	2	4,00	2,00	2,00
B_HR042_A	10	0,00	0,00	0,00	10	107,00	10,70	160,68
B_HR042_Dr	9	2,00	0,22	0,19	9	67,00	7,44	140,53
B_HR042_AE	2	0,00	0,00	0,00	2	20,00	10,00	18,00
B_HR042_DrE	2	0,00	0,00	0,00	2	27,00	13,50	60,50
D_HR043_A	6	1,00	0,17	0,17	6	22,00	3,67	1,07
D_HR043_Dr	7	2,00	0,29	0,24	7	34,00	4,86	2,48
D_HR044_A	5	3,00	0,60	1,80	5	27,00	5,40	3,30
D_HR044_Dr	5	3,00	0,60	0,30	5	25,00	5,00	2,50

A.1 Teste ANOVA para o ciclo inicial

A Tabela A.7 mostra os valores calculados para F e p para os parâmetros de elementos de desgaste medidos durante o ciclo inicial. Somente para o molibdênio e o silício as médias dos valores encontrados são estatisticamente iguais, para um intervalo de confiança de 95% ($\alpha = 0,05$).

Tabela A.7 – Resultados da ANOVA para o ciclo inicial para elementos de desgaste.

Parâmetros medidos	Grau de Liberdade entre grupos	Grau de Liberdade dentro dos grupos	F calculado	p calculado	$F_{critico}$
Alumínio	6	55	11,41	3×10^{-8}	2,27
Biarticulados	2	30	35,05	$1,41 \times 10^{-8}$	3,32
Articulados	3	25	6,64	0,0019	2,99
Chumbo	6	55	10,98	$5,16 \times 10^{-8}$	2,27
Biarticulados	2	30	19,57	$3,63 \times 10^{-6}$	3,31
Articulados	3	25	5,65	0,0042	2,99
Cobre	6	55	11,07	$4,63 \times 10^{-8}$	2,268
Biarticulados	2	30	12,93	$8,9 \times 10^{-5}$	3,31
Articulados	3	25	28,38	$3,25 \times 10^{-8}$	2,99
Cromo	6	55	7,19	$1,06 \times 10^{-5}$	2,268
Biarticulados	2	30	11,44	0,0002	3,315
Articulados	3	25	5,393	0,0053	2,99
Ferro	6	55	156,9	$9,53 \times 10^{-33}$	2,27
Biarticulados	2	30	143,03	$4,57 \times 10^{-16}$	3,32
Articulados	3	25	87,5819	$2,15 \times 10^{-13}$	2,99
Molibdênio	6	55	0,3823	0,8877	2,268
Biarticulados	2	30	0,269	0,766	3,32
Articulados	3	25	0,677	0,574	2,99
Silício	6	55	0,545	0,7714	2,27
Biarticulados	2	30	0,86	0,432	3,32
Articulados	3	25	0,313	0,815	2,99

A Tabela A.8 mostra os valores calculados dos valores de F e de p para os parâmetros de degradação e de contaminação, durante o ciclo inicial. Somente para o TAN e para o TBN, especificamente para os veículos articulados, as médias encontradas são estatisticamente iguais com confiança de 95%.

Tabela A.8 – Resultados da ANOVA para ciclo inicial para parâmetros de degradação e contaminação.

Parâmetros medidos	Grau de Liberdade entre grupos	Grau de Liberdade dentro dos grupos	F calculado	p calculado	$F_{critico}$
Fuligem	6	55	262,6	$1,3 \times 10^{-38}$	2,26
Biarticulados	2	30	93,18	$1,35 \times 10^{-13}$	3,32
Articulados	3	25	307,55	$7,49 \times 10^{-20}$	2,99
Nitração	6	55	38,89	$4,55 \times 10^{-18}$	2,27
Biarticulados	2	30	13,03	$8,48 \times 10^{-5}$	3,32
Articulados	3	25	23,02	$2,28 \times 10^{-7}$	2,99
Oxidação	6	44	30,52	$3,81 \times 10^{-14}$	2,31
Biarticulados	2	23	34,37	$1,23 \times 10^{-7}$	3,42
Articulados	3	21	30,03	$8,73 \times 10^{-8}$	3,072
TAN	6	55	1,6432	0,153	2,27
Biarticulados	2	30	0,369	0,695	3,31
Articulados	3	25	0,73	0,543	2,99
TBN	6	55	11,94	$1,56 \times 10^{-8}$	2,27
Biarticulados	2	30	7,35	0,025	3,31
Articulados	3	25	2,57	0,07	2,99
Viscosidade 100°C	6	55	13,62	$2,11 \times 10^{-19}$	2,268
Biarticulados	2	30	10,198	0,000418	3,316
Articulados	3	25	20,101	$7,62 \times 10^{-7}$	2,99

A.2 Teste ANOVA para ciclo estendido

Para o ciclo estendido, aplicou-se o método ANOVA, para comparação entre as amostras de dreno do ciclo normal e as de dreno do ciclo estendido, tanto para os veículos biarticulados, como para os articulados abastecidos com biodiesel. Os valores são mostrados na Tabela A.9 e na Tabela A.10

Com o aumento do tempo de uso da carga de óleo, o teor de desgaste presente nas amostras de óleos para os elementos alumínio, chumbo, cobre, cromo, molibdênio e silício, se mantiveram estatisticamente iguais, de acordo com a ANOVA, para os veículos articulados. Já para os biarticulados, o teor de cromo, molibdênio e silício se mantiveram iguais, de acordo com a ANOVA para um intervalo de confiança de 95%, conforme mostra a Tabela A.9.

Com a extensão do intervalo de troca, de acordo com ANOVA, para um $\alpha = 0,05$, os valores se mantiveram estatisticamente iguais para valores de TAN, oxidação, nitração e fuligem para os veículos articulados. Conforme Tabela A.10, para os veículos biarticulados,

somente os valores de TAN se mantiveram estatisticamente iguais com a extensão do ciclo.

Tabela A.9 – Resultados da ANOVA para o ciclo estendido dos veículos abastecidos com biodiesel, para elementos de desgaste.

Parâmetros medidos	Grau de Liberdade entre grupos	Grau de Liberdade dentro dos grupos	F calculado	p calculado	$F_{critico}$
Alumínio					
Biarticulados	3	25	4,56	0,011	2,99
Articulados	3	17	2,84	0,07	3,2
Chumbo					
Biarticulados	3	25	6,014	0,003	2,99
Articulados	3	17	2,25	0,12	3,2
Cobre					
Biarticulados	3	25	48,13	$1,56 \times 10^{-10}$	2,99
Articulados	3	17	1,98	0,15	3,2
Cromo					
Biarticulados	3	25	1,21	0,33	2,99
Articulados	3	17	0,79	0,51	3,2
Ferro					
Biarticulados	3	25	5,51	0,0048	2,99
Articulados	3	17	7,24	0,0024	3,2
Molibdênio					
Biarticulados	3	25	0,39	0,758	2,99
Articulados	3	17	0,626	0,608	3,2
Silício					
Biarticulados	3	25	2,18	0,116	2,99
Articulados	3	17	0,82	0,50	3,19

Tabela A.10 – Resultados da ANOVA para o ciclo estendido dos veículos abastecidos com biodiesel, para degradação e contaminação.

Parâmetros medidos	Grau de Liberdade entre grupos	Grau de Liberdade dentro dos grupos	F calculado	p calculado	$F_{critico}$
Fuligem					
Biarticulados	3	25	3,29	0,037	2,99
Articulados	3	17	1,32	0,298	3,2
Nitração					
Biarticulados	3	25	3,08	0,045	2,99
Articulados	3	17	2,35	0,108	3,2
Oxidação					
Biarticulados	3	18	6,47	0,003	3,15
Articulados	3	13	2,1	0,148	3,41
TAN					
Biarticulados	3	25	0,44	0,73	2,99
Articulados	3	17	0,21	0,889	3,2
TBN					
Biarticulados	3	25	7,87	0,0007	2,99
Articulados	3	17	4,81	0,013	3,2
Viscosidade 100°C					
Biarticulados	3	25	10,76	$9,97 \times 10^{-5}$	2,99
Articulados	3	17	3,26	0,047	3,2

ANEXO A – RELATÓRIO DE ENSAIO 051/2014

Data de Emissão: 18.03.2014

Página 1 de 1

Dados do Solicitante

Nome: **BSBIOS Indústria e Comércio de Biodiesel Sul Brasil S/A**

Endereço: BR 285, km 294 - Distrito Industrial Cidade: Passo Fundo UF: RS

Dados da Amostra

Identificação: **Biodiesel B100** Lacre: 0309056 e 0309123

Data da Produção: 13.03.2014 a 17.03.2014 Lote: 029/2014

Composição: Biodiesel (Óleo de soja + metanol) Aditivo: Antioxidante

Dados da Amostragem

Responsável: Rafael Data: 17.03.2014

Tanque: 03 Volume: 2.090.000 Litros

Ensaio	Resultado	Unidade	Especificação ⁽¹⁾	Norma de Referência
Aspecto 22,0 °C	LII	-	Limpido e isento de impurezas	MA-CQ-018/05
Massa Específica a 20°C ⁽²⁾	881,1	kg/m ³	850 - 900	ASTM D 4052/2011
Viscosidade Cinemática a 40 °C ⁽²⁾	4,139	mm ² /s	3,0 - 6,0	ASTM D 445/2012
Teor de água ⁽²⁾	174	mg/kg	Máximo 200	ASTM D 6304/2007
Contaminação Total ⁽²⁾	14,3	mg/kg	Máximo 24	EN 12662/2008
Ponto de Fulgor (Procedimento C) ⁽²⁾	113,0	°C	Mínimo 100,0	ASTM D 93/2013
Teor de Éster ⁽²⁾	98,3	% massa	Mínimo 96,5	NBR 15764/2012
Resíduo de Carbono (100% amost.) ⁽²⁾⁽³⁾	0,00	% massa	Máximo 0,050	ASTM D 4530/2011
Cinzas Sulfatadas ⁽²⁾	<0,005	% massa	Máximo 0,020	ASTM D 874/2013a
Enxofre Total ⁽²⁾	<1,0	mg/kg	Máximo 10	ASTM D 5453/2012
Sódio + Potássio ⁽²⁾	<1,0	mg/kg	Máximo 5	EN 14538/2006
Cálcio + Magnésio ⁽²⁾	<1,0	mg/kg	Máximo 5	EN 14538/2006
Fósforo ⁽²⁾	<0,05	mg/kg	Máximo 10	ASTM D 4951/2009
Corrosividade ao Cobre, 3h a 50 °C ⁽²⁾	1b	-	Máximo 1	ASTM D 130/2012
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio ⁽²⁾	-2	°C	Máximo 0	ASTM D 6371/2010
Índice de Acidez ⁽²⁾	0,46	mg/g	Máximo 0,50	EN 14104/2003
Glicerina Livre ⁽²⁾	0,013	% massa	Máximo 0,02	ASTM D 6584/2013
Glicerina Total ⁽²⁾	0,190	% massa	Máximo 0,25	ASTM D 6584/2013
Monoglicérides ⁽²⁾	0,598	% massa	Máximo 0,80	ASTM D 6584/2013
Diglicérides ⁽²⁾	0,108	% massa	Máximo 0,20	ASTM D 6584/2013
Triglicérides ⁽²⁾	<0,0009	% massa	Máximo 0,20	ASTM D 6584/2013
Metanol ⁽⁴⁾	0,09	% massa	Máximo 0,20	EN 14110/2003
Índice de Iodo ⁽²⁾	129	g/100 g	Anotar	EN 14111/2003
Estabilidade à Oxidação a 110 °C ⁽²⁾	9,3	horas	Mínimo 6	EN 14112/2003

(1) Conforme Regulamento Técnico ANP 4 / 2012

(2) Análise realizada no Laboratório BSBIOS Passo Fundo, cadastrado na ANP pelo nº 007, Relatório de Ensaio 051/2014.

(3) O resultado expresso está abaixo da faixa de trabalho da norma de referência.

(4) Análise realizada em Laboratório BSBIOS Mariálvá, cadastrado na ANP pelo nº 044, Relatório de Ensaio 029E/2014.

*** Conforme o item 2.3, Nota 3 do Regulamento Técnico ANP 4/2012, quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130 °C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

Amostra nº: 051/2014

Data de realização dos ensaios: 17.03.2014 a 18.03.2014

Validade do Relatório de Ensaio: 18.04.2014

A unidade % massa expressa neste relatório equivale a unidade g/100 g do SI.

Os resultados apresentados valem única e exclusivamente para a amostra ensaiada.

Eng. Larissa Garibotti
Garante de S&M + Q
CREA 10.471 d
CRQ 05302805 - 5º Região

Larissa Garibotti
Signatário Autorizado

Laboratório BSBIOS - BSBIOS Indústria e Comércio de Biodiesel Sul Brasil S/A

BR 285, km 294, s/nº - Distrito Industrial - Passo Fundo - Rio Grande do Sul - (0xx54) 2103-7100 - www.bsbios.com

Este documento só pode ser reproduzido por inteiro. Reprodução de partes requer aprovação escrita do laboratório.