**EFEITOS DO USO DO BIODIESEL SOBRE
PROPRIEDADES DO ÓLEO LUBRIFICANTE USADO EM
UM MOTOR DE IGNIÇÃO POR COMPRESSÃO**

Eng. Mec. Marcus Vinícius Ivo da Silva

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

Orientador: Prof. Dr. Antonio Moreira dos Santos

São Carlos

2006

*À minha mãe,
a primeira orientadora da minha vida*

*À minha irmã, a minha sobrinha e ao meu cunhado,
que sempre torcem por mim*

*E à Roberta,
minha doce vida.*

Agradecimentos

Durante o percurso deste trabalho pude contar com o apoio e incentivo de várias pessoas que, de alguma forma, colaboraram para a realização desse objetivo. A essas pessoas ofereço meu sincero obrigado e minha gratidão.

Agradeço ao Prof. Dr. Antonio Moreira dos Santos pelos conhecimentos transmitidos e orientação para a realização deste trabalho.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

À Soyminas e ao Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Limpas (Ladetel-USP), pela disponibilização de biodiesel.

Ao Laboratório de Resíduos Químicos, pelos serviços prestados e pela disponibilidade dos funcionários Leny, Flávio e Juliana para realização dos experimentos de destilação.

Ao Prof. Wagner L. Polito, do Instituto de Química de São Carlos (IQSC), pelo empréstimo da vidraria necessária para o teste de viscosidade.

Ao Departamento de Transportes (EESC-USP), pelos serviços prestados na medição do ponto de fulgor; ao funcionário Gigante; e ao chefe do Departamento, Prof. Dr. Alexandre Benetti Parreira, por autorizar a utilização do laboratório.

Ao Marcos R. Monteiro, do CCDM-UFSCar, pela análise dos combustíveis.

Ao Adelci de Oliveira, pelas sugestões neste trabalho.

Ao Dr. Sérgio R. Fontes, pelos conhecimentos trazidos a respeito da análise de viscosidade e pelo empréstimo de equipamentos para medidas de viscosidade.

Ao professor Delson Modolo, pelas informações e conhecimentos.

À pesquisadora Paula Crnkovic, pelo auxílio na realização de análises térmicas do biodiesel.

Aos técnicos do Laboratório de Engenharia Térmica e de Fluidos (EESC-USP) Roberto Lourenço, Roberto Pratavieira, Jorge Nicolau dos Santos, José Bogni, Hélio Trebi, Teodomiro Luchesi e Donizete Luchesi, pela ajuda na montagem e manutenção dos equipamentos envolvidos na pesquisa.

Aos Iniciantes à pesquisa Mário Maia Neto, Caio, Marcus Baptistella, Lucas Cruvinel e Vitor Ciapina, pela assistência nos ensaios realizados durante a pesquisa.

Aos companheiros de trabalho Keyll Martins, Gustavo Souza, Francisco Alves, Sandro Guimarães, Sérgio de Ferreira e Cecília Leiva, pela convivência amigável durante o mestrado.

Resumo

SILVA, M. V. I. (2006). *Efeitos do uso do biodiesel sobre propriedades do óleo lubrificante de um motor de ignição por compressão*. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

Dentro da seqüência natural de testes para validar o uso do biodiesel (éster etílico) misturado ao óleo diesel em maiores proporções no Brasil, este trabalho teve o objetivo de estudar os efeitos do uso de uma mistura combustível B10 (com concentração de 10% em volume de biodiesel diluído em óleo diesel) na degradação do óleo lubrificante de um motor de ignição por compressão, aspirado, de 1,9 L e de injeção indireta. Acoplado a um dinamômetro, o motor foi submetido à condição de velocidade constante de 2.500 rpm, sob carga variável, e abastecido com três combustíveis diferentes: óleo diesel puro, B10 de biodiesel de soja e B10 de biodiesel de soja e nabo forrageiro. Cada combustível alimentou o motor durante 30 horas. Para determinar a degradação resultante, selecionaram-se as propriedades do óleo lubrificante usado em cada etapa para serem analisadas (viscosidade, contaminação por água e presença de elementos). Os resultados revelaram que o uso de 10% volume dos dois tipos de biodiesel na mistura combustível não causou variação significativa na concentração de elementos e nas propriedades físico-químicas do óleo lubrificante.

Palavras-chaves: biodiesel; óleo lubrificante; ensaio dinamométrico; propriedades físico-químicas; análise elementar.

Abstract

SILVA, M. V. I. (2006). *Effects of the use of biodiesel on the properties of lubricating oil in a compression-ignition engine*. M.Sc. Dissertation – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

Adding to an ongoing sequence of tests aimed at validating the use of biodiesel (ethyl ester) mixed with diesel in higher proportions in Brazil, this study was conducted to investigate the effects of utilizing a B10 fuel mixture (10% volume biodiesel diluted in diesel) on the degradation of lubricating oil in an aspirated, indirect-injection, 1.9 L compression-ignition engine. Coupled to a dynamometer, the engine was operated at a constant speed of 2,500 rpm under variable load and run with three types of fuel: pure diesel, B10 soy biodiesel, and B10 soy and fodder turnip biodiesel. Each type of fuel fed the engine for 30 hours. To determine the resulting degradation, selected properties of the lubricating oil used in each run were analyzed (viscosity, contamination by water, and presence of elements). The results revealed that the use of a 10% volume of either type of biodiesel in the fuel mixture did not lead to significant variation in the concentration of elements or in the physico-chemical properties of the lubricating oil.

Keywords: biodiesel; lubricating oil; dynamometer test; physico-chemical properties; elemental analysis.

Lista de Figuras

Figura 1 - Classificação, fórmulas estruturais e fórmulas gerais dos hidrocarbonetos.....	8
Figura 2 - Esquema do típico de uma refinaria e o momento de adição do óleo vegetal.....	15
Figura 3 - (a) Representação idealizada da reação de transesterificação, na forma genérica; (b) Representação idealizada da reação de transesterificação, com destaque para a diversidade de constituição dos ácidos graxos.....	16
Figura 4 - Curva TGA do óleo diesel, do biodiesel de soja, do biodiesel de soja e nabo forrageiro e da mistura B10 de soja.....	17
Figura 5 - Curvas DTA das amostras: diesel e mistura B10 de soja.....	19
Figura 6 - Curvas DTA do biodiesel de soja e do biodiesel de soja e nabo forrageiro...	19
Figura 7 - Métodos de injeção de combustível de motores ICO.....	20
Figura 8 - Processo de injeção e combustão com pequeno atraso de ignição	22
Figura 9 - Processo de injeção e combustão com grande atraso de ignição	23
Figura 10 - Diagramas de pressão dos casos de injeção e combustão	24
Figura 11 - Diagrama do coeficiente de atrito em função de variáveis de operação do motor	33
Figura 12 - Organograma dos tipos de contaminantes do óleo lubrificante do motor....	39
Figura 13 - Processo de formação de sedimentos e depósitos no motor	41
Figura 14 - Diagrama esquemático da bancada dinamométrica de ensaio	45
Figura 15 - Delineamento das condições de ensaio do motor.....	57
Figura 16 - Fotografias da aparência da amostra de óleo lubrificante com contaminação de 1% de água e do depósito de sedimentos no fundo do recipiente, após 7 dias.....	58
Figura 17 - Fotografias do teste do aparato de destilação e detalhe do volume de água destilado da amostra de óleo lubrificante contaminado com 1% de água.....	59
Figura 18 - Reogramas das amostras de óleo lubrificante contaminadas com 1% de água.....	60

Figura 19 - Reogramas das amostras de óleo lubrificante contaminadas por B10 de soja.	61
Figura 20 - Abaixamento do ponto de fulgor em função do grau de diluição por combustível de amostras simuladas de óleo lubrificante	62
Figura 21 - Comparativo dos valores de viscosidade dinâmica obtidos por reometria e viscosimetria capilar	66
Figura 22 - Comparativo da viscosidade dinâmica das amostras de óleo lubrificante	67
Figura 23 - Concentrações dos elementos de desgaste nas amostras coletadas nas etapas do ensaio dinamométrico	71
Figura 24 - Concentrações dos elementos de aditivos e de contaminantes nas amostras coletadas nas etapas do ensaio dinamométrico	71

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Fórmula estrutural de ácidos graxos componentes de óleos vegetais	12
Tabela 2 - Composição em ácidos graxos dos óleos de espécies vegetais (%massa).....	13
Tabela 3 - Poder Calorífico Superior (PCS) de vários combustíveis	26
Tabela 4 - Características físico-químicas do biodiesel (ésteres etílicos) de várias espécies vegetais e de óleo diesel.	27
Tabela 5 - Resumo dos requisitos para um combustível diesel.....	30
Tabela 6 - Tipos de sistemas de injeção considerados na avaliação de viabilidade do biodiesel do Grupo de Trabalho Interministerial, 2004	31
Tabela 7 - Lista das funções de um lubrificante de uso automotivo.....	35
Tabela 8 - Causas prováveis de contaminação do óleo de motores	38
Tabela 9 - Fontes típicas de elementos metálicos encontrados no lubrificante do motor.....	40
Tabela 10 - Dados básicos do dinamômetro.....	46
Tabela 11 - Dados básicos do microcomputador utilizado na bancada dinamométrica.....	46
Tabela 12 - Dados básicos do motor ICO.....	47
Tabela 13 - Dados básicos do óleo lubrificante usado nos testes.....	48
Tabela 14 - Condições de operação para ensaio do motor	48
Tabela 15 - Descrição da duração e dos combustíveis das etapas do ensaio.....	48
Tabela 16 - Testes e métodos ASTM para caracterização do óleo lubrificante	50
Tabela 17 - Dados básicos do microcomputador	52
Tabela 18 - Descrição da duração e dos combustíveis das etapas do ensaio.....	56
Tabela 19 - Delineamento das condições de ensaio do motor.....	56
Tabela 20 - Testes aplicados para avaliar propriedades físico-químicas das amostras de óleo lubrificante de contaminação simulada por água e combustível B10.....	57
Tabela 21 - Dados de viscosidade dinâmica das amostras de contaminação simulada do óleo lubrificante	59

Tabela 22 - Testes aplicados para avaliar propriedades físico-químicas do óleo lubrificante sem uso e do coletado em cada etapa.....	63
Tabela 23 - Comparativo dos valores de massa específica do óleo lubrificante sem uso e dos combustíveis utilizados	63
Tabela 24 - Comparativo dos valores de poder calorífico e de massa específica	64
Tabela 25 - Comparativo de viscosidade cinemática, massa específica e viscosidade dinâmica das amostras de óleo lubrificante usado em cada etapa e de óleo sem uso	65
Tabela 26 - Comparativo dos valores viscosidade dinâmica das amostras de óleo usado e sua variação em relação ao óleo sem uso, obtidos por reometria e viscosimetria capilar	65
Tabela 27 - Comparativo do conteúdo de água em amostras de 200 mL de óleo lubrificante usado de cada etapa e de óleo lubrificante sem uso.....	67
Tabela 28 - Comparativo do conteúdo de partículas nas amostras de óleo lubrificante, ordenados decrescentemente pelos resultados do óleo sem uso.	68
Tabela 29 - Comparativo do conteúdo de partículas nas amostras de óleo lubrificante	70

Sumário

<i>Resumo</i>	i
<i>Abstract</i>	ii
<i>Lista de Figuras</i>	iii
<i>Lista de Tabelas</i>	v
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Motor de ignição por compressão (ICO)	5
3.1.1 Os combustíveis do motor ICO	5
3.1.2 O petróleo	6
3.1.3 O óleo diesel	8
3.1.4 O óleo vegetal	10
3.2 Combustão nos motores ICO	20
3.2.1 Potencial energético dos combustíveis	25
3.2.2 Corrosão	28
3.2.3 Viscosidade	29
3.2.4 Ponto de fulgor	29
3.3 O motor diesel no Brasil	30
3.4 Sistema de lubrificação	31
3.4.1 Óleo lubrificante	34
3.4.2 Contaminação do óleo lubrificante	37
3.4.3 Estudos de desgaste do motor e de degradação do óleo em função do uso de biodiesel	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1 Ensaio dinamométrico	45
4.1.1 Descrição da bancada de ensaio	45
4.1.2 Descrição do motor, combustíveis e óleo lubrificante utilizados	47
4.1.3 Procedimento do ensaio dinamométrico	48
4.2 Análise do óleo lubrificante	49
4.2.1 Propriedades a serem analisadas	49
4.2.2 Densidade	50
4.2.3 Viscosidade (viscosímetro capilar)	50
4.2.4 Viscosidade (reômetro)	51
4.2.5 Contaminação por água	52

4.2.6	Análise de elementos	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1	Condições do ensaio.....	55
5.2	Contaminações simuladas.....	57
5.3	Análise das propriedades do óleo coletado no ensaio do motor.....	62
5.3.1	Massa específica (ou densidade).....	63
5.3.2	Viscosidade.....	64
5.3.3	Contaminação por água	67
5.3.4	Análise de elementos	68
6	CONCLUSÕES	73
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	77
8	BIBLIOGRAFIA	79
ANEXO - Desenvolvimento e implementação do interfaceamento e do sistema de aquisição de dados e controle de um dinamômetro hidráulico Schenk		87

1 INTRODUÇÃO

O combustível continua a ser uma das áreas de inovação em motores de combustão interna. A preocupação com o fim das reservas mundiais de petróleo tem estimulado o desenvolvimento de outras fontes de energia alternativas e/ou substitutivas.

Há décadas, pesquisas têm resultado em avanços que vêm consolidando o biodiesel¹ como uma alternativa adequada à tecnologia dos motores de ciclo diesel, que equipam boa parte da frota de veículos comerciais e de transporte do Brasil e que penaliza o país pela necessidade parcial de importação de combustível.

O biodiesel, combustível obtido a partir oleaginosas produzidas nas diferentes regiões brasileiras, como mamona e soja, entre outras, representa uma alternativa para o diesel no Brasil. A concretização de seu uso em motores veiculares e estacionários depende de uma política nacional energética do Ministério de Minas e Energia (MME), que tem questões pendentes a solucionar nos aspectos de processamento e mistura (ITOKAZU, 2004).

Nas reuniões técnicas sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, é freqüente a manifestação de desconfiança a respeito dos possíveis efeitos de seu uso nos diversos sistemas de cada motor. Instituições importantes nesse processo de decisão, tais como a Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA), o Sindicato Nacional dos Fabricantes de Componentes Automotivos

¹ O termo “biodiesel” foi utilizado pela primeira vez pela *National Biodiesel Board* (NBB) e, no Brasil, foi definido na Portaria Nº. 42 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) como: “combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais”.

(SINDIPEÇAS) e montadoras, concordam que a adição de 2% de biodiesel ao óleo diesel é possível, sem consequências indesejáveis. Entretanto, são fortemente reticentes quanto ao uso de misturas com maior percentual de biodiesel. Quanto a isso, apontam a necessidade de desenvolvimento de pesquisas, testes laboratoriais, ensaios dinamométricos e acompanhamento técnico de frotas para verificar os efeitos do uso de misturas com biodiesel em alta concentração de na câmara de combustão e nos sistemas de alimentação, de injeção de combustível e de lubrificação. No planejamento de ensaios dessa natureza deve-se pensar na grande quantidade de motores durante longo tempo, com elevado custo com combustível e lubrificante.

Para ser validada, cada nova tecnologia deve provar ser uma boa solução em termos de requisitos de desempenho, consumo e emissões. A substituição gradual do diesel pelo biodiesel mostra a necessidade de análise de seus efeitos sobre os motores de ciclo diesel.

Dentro da sequência natural de testes de desenvolvimento e validação das proporções de mistura do biodiesel, têm-se ensaios de curta, média e longa duração. Os experimentos geralmente se iniciam com ensaios de bancada, relativamente simples, rápidos e econômicos, prosseguindo com outros mais complexos, demorados e dispendiosos, em motores de laboratório e em frotas.

Sem a intenção de esgotar todas as possibilidades de dúvidas, pretende-se neste estudo investigar quais os efeitos do uso de uma mistura combustível B10, com concentração de 10% em volume de biodiesel diluído em óleo diesel, na degradação do óleo lubrificante de um motor de ignição por compressão de injeção indireta.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal estudar os efeitos do uso de uma mistura combustível B10, com concentração de 10% em volume de biodiesel diluído em óleo diesel, na degradação do óleo lubrificante de um motor de ignição por compressão, aspirado, de 1,9L e de injeção indireta.

Os objetivos específicos foram:

- documentar os experimentos ao longo dos estudos na utilização de biodiesel, desde a verificação inicial da adequação do combustível às especificações até a análise das amostras de óleo lubrificante retirado do motor diesel;
- observar, durante a realização dos ensaios, parâmetros importantes para o uso de um combustível que passa fazer parte da matriz energética brasileira, como dificuldades de partida a frio, a quente e após longo período de parada.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 *Motor de ignição por compressão (ICO)*

3.1.1 Os combustíveis do motor ICO

Rodolphe² Diesel (1858-1913), nascido em Paris, filho de imigrantes alemães, formou-se em Engenharia em Munique. Especialista em construção de máquinas frigoríficas, em 1892-1893, registrou a patente da invenção que o consagrou (BEHAR, 1978): o motor de ignição por compressão (ICO), que ficou conhecido como motor diesel.

Diesel construiu um motor de combustão interna, de pistão, alternativo³, com formação de mistura dentro do cilindro e auto-ignição (BOSCH, 2005). Inicialmente, abasteceu-o com carvão pulverizado, injetado por ar comprimido, mas o funcionamento não era satisfatório. Passou, então, a usar óleo cru⁴ como combustível, sendo a partida realizada com gasolina⁵ (BEHAR, 1978).

Inicialmente, sua popularidade pode ser atribuída a sua capacidade de usar óleo diesel, até então tratado como resíduo do refino da gasolina (VAN GERPEN, 2004).

² Encontraram-se as formas Rodolphe, Rudolf e Rudolph, na literatura, para o primeiro nome de Diesel. De acordo com Behar (1978), a grafia francesa (Rodolphe) é a que consta na certidão de nascimento de Diesel. Neste texto, a forma de escrita encontrada nas obras de cada autor foi mantida nas citações.

³ Existe um motor rotativo que obedece ao ciclo termodinâmico de Diesel, o Wankel Diesel (FERGUSON, 1986).

⁴ O petróleo pode ser encontrado na natureza na forma de gás natural (gasosa), óleo cru (líquida) e asfalto (sólida). (NASTARI, 2003).

⁵ Também denominada benzina em homenagem a Karl Benz, o primeiro a utilizá-la em motor de combustão interna (BEHAR, 1978).

Com o tempo, destacou-se entre os motores de combustão interna pela eficiência, durabilidade, capacidade de gerar alto torque, economia de combustível e baixo nível de monóxido de carbono emitido nos gases de exaustão. Devido a isso, assegurou seu papel nas aplicações mais diversas, principalmente, no transporte (terrestre e marítimo), no acionamento de máquinas pesadas e na geração de energia elétrica.

Acredita-se que Diesel é o pioneiro no uso de óleos vegetais em seus motores. *Os Motores Diesel*, de A. P. Chalkley, obra publicada em Londres em 1911, trouxe um prefácio escrito pelo próprio Diesel, no qual relatou sua experiência na Exposição Universal de Paris, em 1900. Àquela data, a Sociedade Otto apresentou um pequeno motor de ignição por compressão que, por encomenda do Governo francês, trabalhava com óleo de amendoim. Segundo ele, era ignorada a possibilidade de empregar diretamente óleos animais ou vegetais como combustível no motor. Relata que o motor funcionou tão bem que a mudança passou quase despercebida. Mencionou também ter recommçado esses ensaios, em grande escala, e confirmado o sucesso dos resultados anteriores (INT/FUNAT, 1986). Segundo Tolmasquim (2003), naquele evento, foram apresentadas outras duas opções de combustível para o abastecimento desse motor, petróleo e álcool.

Os motores ICO podem, de fato, funcionar com diversos combustíveis, porém as dificuldades de funcionamento podem ser menores se forem usados combustíveis adequados (ALMEIDA, 1980). Várias substâncias de origem fóssil, vegetal e animal, foram estudadas como alternativa de combustível na trajetória do motor ICO. Contudo, os combustíveis derivados do petróleo dominaram, ao longo do século XX, a aplicação nos motores de combustão interna.

3.1.2 O petróleo

Por vezes, na história, crises do petróleo motivaram os pesquisadores a encontrar fontes alternativas. Contudo, a efemeridade desses eventos logo tornava o óleo diesel relativamente mais barato e disponível, o que contribuía para que esses estudos fossem desmotivados.

Há de se dar o crédito às soluções que ajudaram a aumentar a produção de petróleo – a busca por novas fontes e o desenvolvimento de tecnologia para fazer fluir

petróleo de locais tidos anteriormente apenas como recursos⁶. Porém, deve-se entender que essa questão envolve interesses comerciais e políticos.

Os especialistas discordam em quando as reservas mundiais se esgotarão, porém, são unâmines em dizer que ele é finito. Em todo o planeta, haveria reservas de petróleo que durariam por mais 40 anos, mantida a demanda atual. Mas, estão distribuídas de forma desigual. O Brasil disporia de petróleo suficiente para mais 16 ou 18 anos. Os Estados Unidos, para mais 5, e a Arábia Saudita, para 82. Sendo provável que o pico da produção mundial seja alcançado por volta de 2050. (NASTARI, 2003).

Para prever o pico de produção, utiliza-se a metodologia denominada “Curva do Sino de Hubbert⁷”. Por meio dessa metodologia, define-se a capacidade máxima de produção de um local com base nas suas restrições geológicas. (SANTOS, 2005). Pode-se avaliar a realidade brasileira, combinando essa metodologia com os dados da produção nacional de petróleo.

Dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) indicam que a produção brasileira de petróleo foi de 94,8 bilhões de litros no ano de 2005 e que foi necessário importar outros 22 bilhões de litros para atender à demanda do mercado interno. Exportou-se cerca de 15,9 bilhões de litros de petróleo naquele ano. (BRASIL, 2006).

Segundo Santos (2005), o Brasil está bem próximo de atingir o pico máximo de produção de petróleo. A partir daí, contudo, teria início o movimento de declínio das reservas brasileiras. Isto é, novas jazidas continuarão sendo descobertas, mas em número cada vez menor.

Em 21 de abril de 2006, a Petrobras anunciou ter alcançado a auto-suficiência em petróleo. De fato, o Brasil alcançou, pela primeira vez, o superávit, em volume, nas transações de petróleo e derivados com o mercado internacional (ITOKAZU, 2006). Entretanto, o aumento de produção foi de óleo pesado (18°-24°API) – menos valorizado que o *Brent*⁸ (35°API), o padrão internacional – e inadequado para o perfil tecnológico

⁶ Denomina-se reserva a quantidade conhecida de petróleo nas jazidas, que pode ser explorada com a tecnologia existente, dentro de um prazo previsível e a um custo comercialmente viável. Denomina-se recurso a quantidade estimada de petróleo numa região, incluindo aquele que não pode ser economicamente extraído ou processado com a tecnologia existente ou sob as condições atuais do mercado. (RIFKIN, 2003).

⁷ M. King Hubbert, geofísico da Shell Oil Co., publicou, em 1956, um estudo prevendo o pico de produção de petróleo nos Estados Unidos entre 1965 e 1970 – o que aconteceu em 1970. (RIFKIN, 2003).

⁸ O petróleo pesado gera derivados mais pesados. Para produzir diesel e gasolina, é necessário importar óleo leve. (ITOKAZU, 2006).

do parque de refino nacional⁹. Quanto maior o grau dado pelo *American Petroleum Institute* (API), mais leve é considerado o óleo. (NASTARI, 2003).

Logicamente, a duração das reservas de petróleo e da auto-suficiência nacional em petróleo é diretamente proporcional ao consumo. Segundo Itokazu (2006), o crescimento de consumo de produtos derivados de petróleo, no Brasil, foi de 1% em 2004. Se fosse possível manter essa média de crescimento de consumo, ao invés da média histórica de 4% a.a., a auto-suficiência duraria até 2014-2015. (SANTOS, 2005).

3.1.3 O óleo diesel

O óleo diesel é uma mistura complexa de centenas de hidrocarbonetos, compostos orgânicos constituídos por átomos de carbono e hidrogênio e, em menor quantidade, por substâncias cuja fórmula química contém átomos de enxofre, nitrogênio, metais, oxigênio, entre outros. Os hidrocarbonetos variam por classe e, dentro de cada classe, pelo tamanho das moléculas. As classes diferem na razão de átomos de hidrogênio e de carbono e, também, no arranjo dos átomos. Uma classe constitui uma família de hidrocarbonetos que compartilham alguma característica estrutural. As quatro classes principais de hidrocarbonetos são as parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos (OBERT, 1971). A Figura 1 apresenta as fórmulas estruturais e fórmulas gerais de cada classe de hidrocarbonetos.

FONTE: Obert (1971)

Figura 1 - Classificação, fórmulas estruturais e fórmulas gerais dos hidrocarbonetos

⁹ A Petrobras criou o Programa de Desenvolvimento de Tecnologias Estratégicas de Refino (Proter) para adaptar o parque de refino ao processamento do petróleo que foi encontrado. Um exemplo é o da Bacia de Campos que apresenta alto teor de nitrogênio, que prejudica o processo de craqueamento, além do alto índice de acidez, que aumenta a corrosão dos equipamentos (NASTARI, 2003).

A família parafínica compõe-se de hidrocarbonetos de cadeia aberta e saturados, isto é, com ligações simples entre dois átomos de carbono. As olefinas têm cadeia aberta e uma dupla ligação (duas ligações para as diolefinas). A classe dos naftenos apresenta cadeia cíclica com ligações simples, com proporção de átomos de carbono e hidrogênio idêntica a das olefinas na fórmula geral. Denominam-se aromáticos os que têm a estrutura em anéis com seis átomos de carbono (alternando ligações simples e duplas entre os carbonos do anel ou dos anéis), podendo apresentar ramificações com átomos de carbono e hidrogênio. Os aromáticos dividem-se em benzênicos e naftalênicos pela fórmula geral. (PENIDO FILHO, 1983)

Basicamente, o óleo diesel é constituído por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos, por moléculas constituídas de 8 a 40 átomos de carbono. O óleo diesel é formulado através da mistura de diversas correntes como gasóleos, nafta pesada, diesel leve e diesel pesado, provenientes das diversas etapas de processamento do petróleo bruto. (SOUZA, 2005).

É um produto inflamável, medianamente tóxico, volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico. Esse combustível tem características de ignição e de escoamento adequadas ao funcionamento dos motores de ciclo diesel (MARQUES NETO, 2003). A mistura dos diferentes tipos de hidrocarbonetos presentes no diesel determina suas propriedades físicas e também as características de desempenho do motor.

A Portaria ANP N° 310, de 27.12.2001, estabeleceu as especificações para comercialização de óleo diesel automotivo em todo o território nacional. Após, a alteração publicada na Resolução ANP N° 12, de 22.03.2005, ficaram estabelecidos dois tipos de óleo diesel: o tipo metropolitano e o tipo interior. (BRASIL, 2001)

Atualmente, o óleo diesel é o derivado de petróleo de maior demanda no Brasil. Devido ao perfil de produção nas refinarias brasileiras, o aumento na produção interna de petróleo ainda não eliminou as importações. Dados da ANP indicam que a produção brasileira de óleo diesel foi de 38,4 bilhões de litros no ano de 2005 e que foi necessário importar outros 2,4 bilhões de litros para atender à demanda do mercado interno. Exportou-se cerca de 300 milhões de litros desse derivado naquele ano. (BRASIL, 2006). Nesse contexto, devido ao potencial agrícola brasileiro e aos condicionantes ambientais, mostra-se oportuna a adoção de fontes sustentáveis alternativas a esse derivado de petróleo.

3.1.4 O óleo vegetal

Após os experimentos de Diesel, óleos vegetais continuaram a ser usados como combustível em situações emergenciais (MA e HANNA, 1999). Na primeira metade do século XX, óleos craqueados, com propriedades semelhantes aos derivados de petróleo, foram utilizados como combustíveis em vários países, como o óleo de tungue¹⁰ craqueado para substituir a gasolina e o diesel de petróleo na China. (CHANG e WAN, 1947).

No Brasil, o uso dos óleos vegetais foi diversas vezes discutido. Entre 1930 e 1940, estudou-se a utilização de óleos vegetais puros (BORGES¹¹, 1944 apud SUAREZ, 2004), tais como óleos de babaçu, coco, mamona e algodão, e de óleos vegetais craqueados (OTTO¹², 1945 apud SUAREZ, 2004). Deve-se mencionar que, durante a Segunda Guerra Mundial, o Governo brasileiro tinha interesse em diminuir o uso de derivados de petróleo no setor de transporte ferroviário. Assim, proibiu a exportação do óleo de algodão para forçar a queda do seu preço no mercado interno (BRAZIL¹³, 1943 apud SUAREZ, 2004)

No Brasil, as primeiras pesquisas voltadas à utilização de óleos vegetais *in natura* foram realizadas no Instituto Nacional de Tecnologia, no Instituto de Óleos do Ministério da Agricultura e no Instituto de Tecnologia Industrial de Minas Gerais. Neste último, registram-se estudos realizados, em 1950, sobre o uso dos óleos de ouricuri, mamona e algodão em motores diesel de 6 cilindros. (PIANOVSKI Jr e VELÁSQUEZ, 2002).

Mais recentemente, durante a crise do petróleo da década de 1970, o Governo Federal brasileiro voltou a discutir o uso de óleos vegetais como combustível. Em 1975, sob a coordenação do Ministério da Agricultura, deu origem ao Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Proóleo), que resultou na Resolução n. 7 da Comissão Nacional de Energia, a qual nunca chegou a ser implantada. Visava reduzir os preços internacionais pela produção excedente de óleo vegetal e torná-lo competitivo com diesel de petróleo, cujo preço tinha tendência a aumentar. Prevvia-se a imposição de

¹⁰ O Tungue (*Aulerites sp.*) é uma planta originária do extremo oriente, que cresce quase que espontaneamente e muito rapidamente na China, sobretudo na região do Yang-Tsé.

¹¹ BORGES, G. P. Aproveitamento de óleos vegetais brasileiros como combustíveis. *Anais da Associação Brasileira de Química*, v.3, 1944. p.206-209. (Chem. Abstr. 39: 50678).

¹² OTTO, R.B. Gasolina derivada dos óleos vegetais. *Boletim de Divulgação do Instituto de Óleos Vegetais*, v.3, 1945. p.91-99. (Chem. Abstr. 41: 6690f.).

¹³ BRAZIL uses of vegetable oil. *Chemical & Metallurgical Engineering*, [S. l.], v.50, may.1943. p.225.

uma mistura de 30% no óleo diesel, com perspectiva, a médio e longo prazo, de substituição integral (TOLMASQUIM, 2003). Nessa época, estudos na Universidade Federal do Ceará (UFC) resultaram uma tecnologia que reduzia a viscosidade dos óleos vegetais e aproximava suas características às do óleo diesel. Tratava-se da transesterificação (ou alcoólise) que transformava óleos vegetais em uma mistura de ésteres (metílicos ou etílicos), denominada “prodiesel” e, hoje, mundialmente conhecida como biodiesel. Essa pesquisa originou, em 1980, a primeira patente¹⁴ mundial da produção de combustíveis pela transesterificação de óleos vegetais. (PARENTE, 2003).

Com a Portaria Nº. 720, de 30 de outubro de 2002, foi criado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (Probiobiodiesel), sob a coordenação do Ministério da Ciência e Tecnologia. O programa visava o desenvolvimento, integrado em rede, das tecnologias de produção, de industrialização e de uso de biodiesel e de misturas com diesel, a partir de óleos vegetais puros e residuais (como o de fritura) produzidos regionalmente (FREITAS; FREDO, 2005). No âmbito do programa, a Lei 11.097/05 estabeleceu os percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao óleo diesel. Estabeleceu-se que, de 2005 a 2007, a adição de 2% de biodiesel ao diesel é permitida; de 2008 a 2012, 2% obrigatórios e permitida a adição de até 5%; e, a partir de 2013, torna-se obrigatória a adição de 5%. (DORNELLES, 2006).

De forma geral, os pesquisadores estudaram o uso de óleos vegetais em motores de ciclo diesel nas seguintes formas:

- *in natura*;
- processados em refinarias (craqueados ou hidroconvertidos);
- transesterificados.

Essa classificação agrupa as principais tecnologias estudadas para substituição total ou parcial do derivado de petróleo, havendo outras como a diluição e microemulsão com etanol ou metanol. Uma análise dos aspectos técnicos, econômicos, ambientais e sociais pode definir a opção ideal entre essas formas de utilização do óleo vegetal como fonte energética.

Os óleos vegetais são produtos extraídos de plantas oleaginosas, constituídos de uma mistura de ésteres de glicerol, cuja cadeia de ácidos graxos contém de 8 a 20

¹⁴ UFC. Universidade Federal do Ceará (Fortaleza, CE). Expedito José de Sá Parente. Processo de produção de combustível a partir de frutos ou sementes oleaginosas. BR n. PI 8007957-1, 05 dez.1980, 06 set.1988. (domínio público por tempo e desuso).

átomos de carbono. Uma série de espécies vegetais foi avaliada para o uso do óleo como combustível, pois a composição química e grau de insaturação das moléculas atribuem características físico-químicas diferentes aos óleos vegetais (BRASIL, 1985). Na seleção de plantas, os estudos consideraram, além do desempenho do óleo vegetal como combustível, o tempo de crescimento das culturas, a produtividade na extração de óleo entre outros. A Tabela 1 lista o nome dos ácidos graxos que podem ser encontrados em óleos vegetais, a quantidade de carbonos e duplas ligações de cada um e suas fórmulas estruturais.

Tabela 1 - Fórmula estrutural de ácidos graxos componentes de óleos vegetais

Nome do ácido graxo	Nº. de carbonos e ligações duplas	Estrutura Química (= denota a posição da dupla ligação)
Caprílico	C8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Cáprico	C10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
Láurico	C12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Mirístico	C14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmítico	C16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Palmitolêico	C16:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Estearico	C18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Oléico	C18:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linolêico	C18:2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linolênico	C18:3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Aracdônico	C20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Eicosenóico	C20:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$
Behênico	C22:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
Erúcico	C22:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$

FONTE: Tyson (2001)

Na Tabela 2, estão descritas as composições típicas do óleo extraído de algumas espécies vegetais em termos de percentagem da massa. Os dados indicam que os óleos vegetais de soja, nabo forrageiro, girassol, mamona e dendê têm densidades semelhantes, porém, acima da faixa especificada ($0,820\text{-}0,880 \text{ g/cm}^3$) pela ANP para o óleo diesel de petróleo (BRASIL, 2001). Os valores de índice de saponificação e índice de iodo ajudam a determinar a classe de um óleo quanto à saturação. Assim, temos os poliinsaturados (altos índices de iodo), os insaturados (índice de iodo entre 50 e 100 e índice de saponificação raramente excede 200) e os saturados (BRASIL, 1985). Assim, na Tabela 2, identificam-se os óleos de soja e de girassol como poliinsaturados, os de mamona e da polpa do dendê como de insaturação intermediária e o da amêndoa do dendê como saturado. O nabo forrageiro pode render óleo de caráter poli ou insaturado. Deve-se ressaltar que uma espécie pode apresentar duas classes de óleo, a exemplo do dendê, cujo óleo da amêndoa tem característica diferente do extraído da polpa do fruto.

Tabela 2 - Composição em ácidos graxos dos óleos de espécies vegetais (% massa)

Ácido graxo		Soja <i>Glycine max</i>	Nabo Forrageiro <i>Raphanus sativus</i>	Girassol <i>Helianthus annuus</i>	Mamona <i>Ricinus communis</i>	Dendê (polpa) <i>Elaeis guineensis</i>	Dendê (amêndoa) <i>Elaeis guineensis</i>
Caprílico	C8:0	--	--	--	--	--	3,3
Cáprico	C10:0	--	--	--	--	--	3,4
Láurico	C12:0	--	--	--	--	--	48,2
Mirístico	C14:0	0,3	--	--	--	1-6	16,2
Palmítico	C16:0	7-11	7	6	1	32-47	8,4
Palmitolêico	C16:1	0-1	--	--	--	--	--
Estearico	C18:0	3-6	2	4,2	1	1-6	2,5
Oléico	C18:1	22-34	22	18,7	3	40-52	15,3
Ricineléico	C18:1	--	--	--	89,5	--	--
Linoléico	C18:2	50-60	15	69,3	4,2	2-11	2,3
Linolênico	C18:3	2-10	12	0,3	0,3	--	--
Aracdônico	C20:0	5-10	1	1,4	--	--	--
Behênico	C22:0	5-10	--	--	--	--	--
Eicosenóico	C20:1	--	10	--	0,3	--	--
Erúcico	C22:1	--	29	--	--	--	--
Lignocérico	C24:0	--	1	--	--	--	--
Densidade a 15°C (g/cm ³)		0,927	0,916-0,918	0,915	0,961	0,912	0,918
Índice de iodo		130,0	93-112	110-143	85,5	98	14-22
Índice de saponificação		190,0	178-182	188-194	180,3	197	248

FONTE: Polito ([200?]); Eckey (1954); Mattson e Volpenhein (1961), Brasil (1985); Peplis¹⁵ (1991 apud Silvestre Filho, 2001) e Rakopoulos et al. (2006).

Na década de 1980, diversos estudos do uso de óleos vegetais *in natura* para substituição do óleo diesel foram realizados no Brasil. Os resultados não recomendavam o seu uso, pois tinha maior custo de produção (TOLMASQUIM, 2003) e o seu uso como combustível resultava na formação excessiva de depósitos de carbono, na obstrução de filtros e bicos injetores, na diluição parcial do óleo lubrificante por combustível e no desgaste prematuro do motor (RAMOS et al., 2003), além, do odor desagradável nos gases de exaustão.

Algumas propriedades físicas dos óleos vegetais limitam a aplicação direta de óleo vegetal nos motores, principalmente, a alta viscosidade, a baixa volatilidade e o caráter poliinsaturado [índice de cetano em torno de 40], que prejudica o funcionamento do motor. (FERRARI, OLIVEIRA e SCABIO, 2005).

Considerou-se a solução mais imediata para o problema, o aperfeiçoamento da mistura óleo diesel - óleo vegetal, nos limites das reações físico-químicas indesejáveis para os motores (ALMEIDA, 1980), ou seja, obter um combustível com propriedades semelhantes ao óleo diesel convencional para dispensar qualquer modificação nos

¹⁵ PEPLIS, A. M. G. *Caracterização térmica e viscoelástica de resina poliuretanas derivadas de óleo de mamona*. 155p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1991.

motores. Segundo Tolmasquim (2003), estudos de vários centros de pesquisa brasileiros indicaram que misturas combustíveis com até 30% de óleo vegetal adicionado ao diesel têm características físico-químicas muito próximas do diesel.

O processamento dos óleos vegetais permite obter um combustível com características mais próximas às do óleo diesel. Para ter modificadas suas propriedades, o óleo vegetal *in natura* sofre um craqueamento térmico e/ou catalítico. Esse processo, também chamado pirólise, consiste na decomposição das moléculas de ácidos graxos em hidrocarbonetos similares aos do craqueamento do petróleo. (CHANG e WAN, 1947).

A utilização de óleos vegetais craqueados apresenta o inconveniente da combustão incompleta, podendo formar acroleína (substância tóxica) pela pirólise da glicerina, além, da maior acidez dos produtos de combustão¹⁶ e do menor poder calorífico. (TOLMASQUIM, 2003).

Outra rota de produção de um biocombustível é a hidroconversão catalítica da mistura de frações de diesel e óleo de origem renovável (Figura 2). Assim, sob condições controladas de alta temperatura e pressão de hidrogênio, o óleo vegetal ou animal é transformado em hidrocarbonetos parafínicos de cadeia aberta, similares aos existentes no óleo diesel de petróleo¹⁷. Esses compostos contribuem para a melhoria da qualidade do óleo diesel final, destacando-se o aumento do número de cetano, que garante melhor qualidade de ignição, e a redução da densidade e do teor de enxofre, ajustando as características do combustível às especificações da ANP. O benefício na qualidade final do produto é proporcional ao volume de óleo vegetal usado no processo. (PETROBRAS, 2006).

¹⁶ Segundo Tolmasquim (2003), a Petrobras resolveu o problema da acidez, demonstrando ser tecnicamente viável o processamento de misturas de óleos vegetais com gasóleo nas unidades de craqueamento fluido-catalítico (FCC).

¹⁷ Segundo Petrobras (2006), para cada 100 litros de óleo de soja processados, são produzidos 96 litros de óleo diesel e 2,2 Nm³ de propano, considerado um alto rendimento (95% v/v).

FONTE: Petrobras (2006)

Figura 2 - Esquema do típico de uma refinaria e o momento de adição do óleo vegetal

A substituição do petróleo pela matéria-prima renovável chegou a 30% nos testes em planta-piloto¹⁸, sem alterar as características do diesel de petróleo. Porém, devido a restrições operacionais (consumo de hidrogênio e limitações de equipamentos), os testes realizados, nas instalações já existentes, permitiram o uso de até 10% de óleo de soja (PETROBRAS, 2006).

Segundo Oliveira (2006), o óleo diesel obtido por esse processo não sofre modificações essenciais na estrutura química. Por isso, os testes complementares em veículos são desnecessários, bastando a aprovação nos testes de laboratório e de planta-piloto para o uso imediato. A Petrobras abastecerá o mercado nacional com esse combustível a partir de 2007.

A transesterificação representa uma forma de vencer os problemas associados com a alta viscosidade dos óleos vegetais *in natura* usados em substituição ao óleo diesel (NWAFOR e RICE, 1995). Entre as alternativas de aproveitamento dos óleos vegetais como combustível, a transesterificação (ou alcoólise) se mostrou um processo relativamente simples para produção de um combustível semelhante ao convencional, o biodiesel. (FERRARI, OLIVEIRA e SCABIO, 2005). No âmbito do Probiobiodiesel, definiu-se biodiesel como um “combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais” conforme a especificação contida no Regulamento Técnico N°. 4/2004, parte integrante da Resolução ANP N°. 42, de 24.11.2004 (BRASIL, 2004).

¹⁸ Testes em planta-piloto servem para identificar as melhores condições do processo. Portanto, não há preocupação com os limites operacionais, tais como a vazão de compressores, bombas e a disponibilidade de hidrogênio. (PETROBRAS, 2006)

Regulamentadas pela ANP, as propriedades dos ésteres (puros ou misturados) são semelhantes¹⁹ às do óleo diesel para não haver prejuízo sensível no funcionamento do motor. Entretanto, os comportamento dos combustíveis durante a combustão são diferentes. Crnkovic, Silva e Santos (2006) analisaram o comportamento de degradação térmica de quatro combustíveis: óleo diesel, biodiesel de soja, biodiesel de soja e nabo forrageiro e de uma mistura B10 do biodiesel de soja com o óleo diesel. Através de análises termogravimétricas - TGA²⁰ - (Figura 4), identificaram que o biodiesel de soja e o de soja e nabo forrageiro se mostraram termicamente estáveis até 150 °C. O óleo diesel, por ser uma mistura complexa de hidrocarbonetos, apresentou perda de massa a partir de 35°C, volatilizando seus compostos mais leves. A mistura B10 teve um comportamento semelhante ao óleo diesel. A presença de 10% de biodiesel não alterou de forma significativa sua volatilidade. Isso indicou que a mistura combustível tem uma volatilidade adequada para não ocorrer diferenças significativas de funcionamento, descartando-se possíveis problemas de partida a frio.

FONTE: Crnkovic, Silva e Santos (2006)

Figura 4 - Curva TGA do óleo diesel, do biodiesel de soja, do biodiesel de soja e nabo forrageiro e da mistura B10 de soja

¹⁹ No entanto, verificou-se que algumas características do biodiesel de óleo de mamona revelaram-se totalmente diferentes daquelas dos demais, particularmente em relação à variação de viscosidade.

²⁰ A sigla utilizada vem do inglês, *thermogravimetric analysis* (TGA).

Na Figura 4, pode-se ainda distinguir três estágios para a degradação térmica das amostras de biodiesel. No 1º estágio, a partir de 150 °C, ocorre a perda de 94% da massa das amostras que representa a degradação térmica dos ésteres. No 2º estágio, a partir dos 314 °C, resíduos de mono, di e triglicerídeos (3% das amostras) volatilizam. E, no 3º estágio, acima de 350°C, os 3% restantes carbonizam no suporte. As curvas do óleo diesel e do B10 mostram uma degradação em um único estágio sem resíduos carbonizados no suporte. (CRNKOVIC, SILVA e SANTOS, 2006).

A volatilização a alta temperatura dos resíduos de mono, di e triglicerídeos e a carbonização no suporte de parte da amostra é um indicativo de que pode ocorrer um aumento formação de depósitos de carbono na câmara de combustão de motores abastecidos com B100 (biodiesel puro).

Crnkovic, Silva e Santos (2006) submeteram os quatro combustíveis à técnica de análise térmica diferencial - DTA²¹ - para complementar a avaliação de degradação térmica. Nesse teste, submetem-se as amostras a uma taxa de aquecimento e se monitora a diferença de temperaturas entre a amostra e o ambiente do forno. Assim, identificam-se eventos endo e exotérmicos que venham a ocorrer com a amostra.

Os resultados da análise térmica diferencial do óleo diesel e da mistura B10 de soja são apresentados na Figura 5. Os ensaios indicaram um comportamento semelhante para o óleo diesel e a mistura com 10% de biodiesel, no qual apareceu uma série de eventos endotérmicos de 37 °C a 170 °C devido à volatilização das frações mais leves do diesel. Acima dos 170 °C, notam-se eventos exotérmicos, provavelmente, devido à pequena quantidade remanescente no suporte. A temperatura inicial dos eventos endotérmicos na análise térmica diferencial coincide com a temperatura na qual iniciou a perda de massa na análise termogravimétrica.

A Figura 6 apresenta os resultados da análise térmica diferencial do biodiesel de soja e do biodiesel de soja e nabo forrageiro. Durante o ensaio, ocorreram eventos exotérmicos predominantes a partir de cerca de 150 °C. Esta temperatura também corresponde ao início de perda de massa nas curvas TGA.

²¹ A sigla vem do inglês, DTA – *diferencial thermic analysis*.

FONTE: Crnkovic, Silva e Santos (2006)

Figura 5 - Curvas DTA das amostras: diesel e mistura B10 de soja

FONTE: Crnkovic, Silva e Santos (2006)

Figura 6 - Curvas DTA do biodiesel de soja e do biodiesel de soja e nabo forrageiro

3.2 Combustão nos motores ICO

Para entender as características de um bom combustível diesel, é necessário compreender os princípios básicos de funcionamento dos motores ICO.

No motor diesel, o ar, diluído por uma pequena fração de gás residual, é comprimido até uma relação de volume de 12 a 20, e o combustível, líquido, é borrifado no cilindro próximo ao ponto morto superior do pistão (TAYLOR, 1988). A massa de combustível atomizado entra na massa de ar em alta velocidade. O contato com ar a alta temperatura vaporiza rapidamente o combustível, formando uma mistura de ar e combustível (Figura 7). Com os elementos fundamentais da combustão presentes, carburante (combustível), comburente (oxigênio do ar) e fonte de ignição (temperatura do ar), desencadeia-se uma série de reações químicas espontâneas sobre a mistura, resultando em sua ignição.

FONTE: Bosch (2005)

Figura 7 - Métodos de injeção de combustível de motores ICO

A Figura 7 mostra os três principais métodos de injeção de combustível de motores ICO, o de injeção direta, o de indireta e o de câmara de turbulência²². Embora a ignição nos motores diesel seja resultante do aquecimento por compressão do próprio fluido de trabalho (chamada auto-ignição por não requerer fonte externa de ignição), motores de injeção indireta e com câmara de turbulência são equipados com velas de aquecimento elétricas para assistir o motor na partida a frio (Figuras 7b e 7c).

²² Behar (1978) distingue os métodos de injeção indireta e de câmara de turbulência, apesar de ambos apresentarem câmara de combustão dividida. Segundo o autor, método de injeção indireta conta com uma câmara de pré-combustão que representa uma fração (cerca de 1/3) do volume total e onde é produzida a pressão de injeção no cilindro a partir da queima instantânea de uma pequena parte da carga injetada e que atravessa a pré-câmara. Uma câmara de turbulência tem quase a totalidade do volume da câmara de combustão e é desenhada para provocar um movimento de turbulência do ar durante a compressão, e permitir mistura “íntima” do combustível com o ar.

A potência gerada no motor é controlada pelo volume de combustível injetado dentro do cilindro. Portanto, o condutor comanda, através do acelerador, a dose de combustível na mistura, variando a relação ar/combustível no funcionamento do motor.

O momento do início da injeção do combustível deve ser precisamente controlado para fornecer alta potência, alta eficiência, baixo nível de emissões e baixo consumo de combustível. Esse momento é determinado pelo atraso de ignição, que é o tempo decorrido entre o início da injeção e o início da auto-ignição (VAN GERPEN, 2004).

O atraso de ignição nos motores de ignição por compressão é o tempo decorrido entre o início da injeção do combustível na câmara de combustão e o início da auto-ignição do óleo combustível. Quanto maior for o retardo de ignição, tanto maior será a quantidade de combustível que se acumula na câmara de combustão. Esse acúmulo de combustível na câmara provoca, no início da combustão, um barulho parecido com a detonação que ocorre nos motores do ciclo Otto (batida de pino). (TAYLOR, 1988)

Nos motores de ignição por compressão, esse barulho, vulgarmente denominado “batida de bico”, será mais freqüente quanto mais baixas forem:

- a temperatura do ar aspirado;
- a temperatura de água de refrigeração;
- a temperatura da câmara de combustão;
- a carga do motor;
- o número de cetano do combustível.

Um combustível com baixo retardo de ignição é um combustível que tem uma “boa capacidade de incendiar-se”, característica esta que proporciona melhor facilidade de partida e aumento da potência.

A capacidade de incendiar-se é função das seguintes características do combustível:

- temperatura de ignição;
- viscosidade;
- calor específico;
- composição química.

Para simplificar este estudo, define-se a seguir alguns dos termos que serão empregados:

- Período de injeção: Período que decorre do início da pulverização no cilindro e o final do escoamento do bocal.
- Ângulo de injeção: Ângulo de manivela entre o início e o fim da injeção.
- Período de atraso: Período entre o início da injeção e o surgimento da primeira chama ou da elevação da pressão.
- Ângulo de atraso: Ângulo de manivela correspondente ao período de atraso.

A Figura 8 reproduz uma série de fotografias mostrando o progresso da pulverização e a formação dos pontos de ignição A (primeiro ponto de chama) e B (segundo núcleo de chama). Nessa figura, o ângulo de atraso é menor do que o ângulo de injeção porque o combustível ainda está sendo admitido no instante em que a ignição torna-se evidente (TAYLOR, 1988).

FONTE: Taylor (1988)

Figura 8 - Processo de injeção e combustão com pequeno atraso de ignição

A Figura 9 mostra uma série de fotografias em que o ângulo de atraso é maior do que o ângulo de injeção. Nela, os números indicam os graus antes do ponto morto superior; a letra A no quadro 14 indica o início da chama 14 graus antes do Ponto Morto Superior (PMS). A injeção termina 24 graus antes do PMS. A primeira chama aparece em A cerca de oito quadros após o combustível parar de escoar do injetor e num instante em que a evaporação do combustível está completa (TAYLOR, 1988).

FONTE: Taylor (1988)

Figura 9 - Processo de injeção e combustão com grande atraso de ignição

A Figura 10 mostra os diagramas de pressão-ângulo de manivela correspondentes às Figuras 8 e 9. Na Figura 10a, o início de injeção acontece exatamente no PMS. Já na Figura 10b o início da injeção acontece 40 graus antes do PMS.

H. R. Ricardo²³ foi o primeiro a explicar que a combustão dos motores diesel ocorre em três fases (Figura 10): primeiro, um período inicial durante o qual não ocorre praticamente nenhuma combustão e o combustível aquece-se até o ponto de auto-ignição (fase 1), logo queima-se rapidamente o combustível que foi injetado durante o primeiro período (fase 2) e, finalmente, inflama-se instantaneamente o restante do combustível à medida que é injetado nos gases inflamados (fase3) (ALMEIDA, 1980).

²³ RICARDO, H. R. *The high-speed internal-combustion engine*. 4.ed. Glasgow: Blackie & Son, 1954.

FONTE: Taylor (1988)

Figura 10 - Diagramas de pressão dos casos de injeção e combustão

Uma das mais importantes propriedades de um combustível diesel está em sua prontidão para a autoignição em temperaturas e pressões presentes no cilindro quando o combustível é injetado. O teste de laboratório usado para medir esta tendência é o teste de número de cetano (ASTM D 613). O teste compara a tendência para autoignição do combustível com uma mistura de dois combustíveis de referência, cetano (hexadecano) e heptametilnonano. Combustíveis com um número de cetano alto têm um atraso de ignição pequeno, que proporciona uma pequena quantidade de combustível injetada e pré-misturada ao ar antes do início da combustão. (VAN GERPEN, 2004).

O índice de cetano dos óleos vegetais e de seus derivados varia conforme o seu grau de insaturação. Tipicamente, os óleos poliinsaturados produzem ésteres de menor índice de cetano (valor em torno de 40), os de insaturação intermediária, cetanagem acima de 50, e os saturados, acima de 60. Segundo a ANP, o óleo diesel e suas misturas com biodiesel devem ter um número de cetano de, no mínimo, 42 (BRASIL, 2001).

O biodiesel sendo um combustível de cadeia saturada maior do que a do óleo diesel, tem um número de cetano maior. O biodiesel de soja é descrito como tendo usualmente um número de cetano de 48 a 52, enquanto o biodiesel contendo mais ésteres saturados está normalmente entre 60 e 65 (VAN GERPEN, 2004).

A mistura heterogênea de ar e do combustível no cilindro durante o processo de combustão de diesel contribui para a formação de partículas de fuligem, um dos maiores desafios dos projetistas de motor diesel. Essas partículas são formadas em regiões de alta temperatura da câmara de combustão, em que a razão ar/combustível é rica em combustível e consiste principalmente de carbono com pouca quantidade de hidrogênio e compostos inorgânicos. Embora o mecanismo ainda não seja conhecido, o biodiesel reduz a quantidade de fuligem produzida e seu aparecimento está associado com o oxigênio presente no combustível. O nível de particulados no escapamento do motor é composto dessas partículas de fuligem. (VAN GERPEN, 2004).

Um segundo desafio para os projetistas de motores ICO é a emissão de óxido de nitrogênio (NO_x). Com alta temperatura na câmara de combustão e condições de misturas pobres, geralmente são observados aumento de emissão de NO_x quando o biodiesel é usado, o que contribui para a formação de *smog*²⁴ e é de difícil controle em motores diesel (idem).

3.2.1 Potencial energético dos combustíveis

Pode-se definir como poder calorífico de um combustível a quantidade de energia nele contida. Quanto mais alto o poder calorífico, maior será a energia contida. Um combustível é constituído, sobretudo, de hidrogênio e carbono, sendo que o hidrogênio tem o poder calorífico de 28.700 kcal/kg, enquanto no carbono este é de 8.140 kcal/kg. Assim, quanto mais rico em hidrogênio for o combustível, maior será seu poder calorífico.

O poder calorífico pode ser especificado em dois tipos: poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI).

O PCS é a quantidade de calor produzido por 1 kg de combustível quando este entra em combustão em excesso de ar e os gases da descarga são resfriados de modo que o vapor de água neles contido seja condensado. A Tabela 3 fornece o PCS medido para várias substâncias.

²⁴ “Neologismo surgido em 1911, na Inglaterra, para designar o fenômeno de poluição atmosférica, no qual os contaminantes se misturam à névoa, dificultando a dispersão”. Usa-se também o termo “*smog* fotoquímico”. A palavra *smog* surge da mistura de duas palavras em inglês – *smoke* (fumaça) e *fog* (névoa). (BERNA, 2006). O *smog* é o resultado da reação fotoquímica entre hidrocarbonetos (HC) e óxidos de nitrogênio (NO_x). (HEYWOOD, 1998).

Tabela 3 - Poder Calorífico Superior (PCS) de vários combustíveis

Combustível	Poder Calorífico Superior (kJ/kg)
Gasolina sem álcool	43.283
Mistura com 24% vv de álcool	37.588
Mistura com 54% vv de álcool	33.593
Mistura com 74% vv de álcool	31.003
Etanol 92,6° INPM	27.015
Óleo Diesel	44.997
Gasolina A (MM 104,637 g/mol)	43.602
Biodiesel 100% (óleo de soja transesterificado)	39.477
Diesel 90%+Biodiesel 10%(óleo de soja transesterificado)	44.220
Diesel 95% + Biodiesel 5%(óleo de soja transesterificado)	44.490
Óleo Combustível OC – 4	43.194
Óleo de mamona	36.433
Óleo de nim	38.501
D-LIMONENO	44.632
85%Etanol 92,6 INPM + 15%D-LIMONENO	28.905

O PCI é a quantidade de calor que pode produzir 1 kg de combustível quando entra em combustão em excesso de ar e os gases de descarga são resfriados até o ponto de ebulição da água, evitando-se assim que a água contida na combustão seja condensada. No caso dos motores endotérmicos, como a temperatura dos gases de combustão é muito elevada, a água neles contida se encontra sempre no estado de vapor. Portanto, nesse caso, o poder calorífico que deve ser considerado é o inferior, e não o superior.

O PCI de um combustível pode ser obtido por aproximação, determinando-se inicialmente o PCS através da bomba calorimétrica e então se aplicando a fórmula abaixo:

$$Q_{PCI} = Q_{PCS} - \left(\frac{m_{H_2O}}{m_c} \right) \cdot h_{fgH_2O} \quad (1)$$

onde:

Q_{PCI} : poder calorífico inferior, kJ/kg;

Q_{PCS} : poder calorífico superior, kJ/kg;

$\left(\frac{m_{H_2O}}{m_c} \right)$: razão da massa de H₂O produzida pela massa de combustível usada;

h_{fgH_2O} : entalpia de formação de H₂O em fase vapor

O biodiesel não contém aromáticos, mas contém ésteres alquílicos com diferentes níveis de saturação. Ésteres insaturados têm menor poder calorífico na base mássica, mas, devido a sua maior densidade, têm poder calorífico por unidade de volume. Por exemplo, o estearato de metila tem um poder calorífico superior de 40,10 MJ/kg, o qual é 0,41% maior que o poder calorífico superior do oleato de metila, de 39,93 MJ/kg. Entretanto, na base de volume (a 40 °C), o estearato de metila tem um conteúdo de energia de 34,07 MJ/L, o qual é 0,7% menor que o poder calorífico superior do oleato de metila, de 34,32 MJ/L (VAN GERPEN, 2004).

A Tabela 4 apresenta um comparativo das características de biodiesel de diversas origens com o combustível derivado do petróleo.

Tabela 4 - Características físico-químicas do biodiesel (ésteres etílicos) de várias espécies vegetais e de óleo diesel.

Características	Origem do biodiesel					Óleo diesel
	mamona	babaçu	dendê	algodão	piqui	
Poder calorífico (kcal/kg)	9046	9440	9530	9520	9590	10824
Ponto de névoa (°C)	-6	-6	6	Nd	8	1
Índice de Cetano	nd	65	nd	57,5	60	45,8
Densidade a 20°C (g/cm ³)	0,919	0,8865	0,8597	0,875	0,865	0,8497
Viscosidade a 37,8°C (cSt)	21,6	3,9	6,4	6	5,2	3,04
Inflamabilidade (°C)	208	nd	nd	184	186	55
Ponto de fluidez (°C)	-30	nd	nd	-3	5	Nd
Destilação a 50% (°C)	301	291	333	340	334	278
Destilação a 90% (°C)	318	333	338	342	346	373
Corrosividade ao cobre	0	0	0	0	0	£2
Teor de cinzas (%)	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,014
Teor de enxofre (%)	0	nd	nd	0	0	0,24
Cor (ASTM)	1	0	0,5	1	1	2
Resíduo de carbono	0,09	0,03	0,02	Nd	0,01	0,35
Conradson* (%)	9046	9440	9530	9520	9590	10824

* Resíduo de carbono Conradson sobre 10 % do resíduo seco (%);

nd = não determinado

Fonte: adaptado de COSTA NETO et al. (2000)

Quando analisado na base mássica, o biodiesel de babaçu tem poder calorífico de 9.440 kcal/kg, enquanto o do óleo diesel é de 10.824 kcal/kg (Tabela 4). Entretanto, se for levado em consideração a densidade de cada um, tem-se 8.369 kcal/L para o babaçu e 9.196 kcal/L para o óleo diesel. Portanto, observa-se que o biodiesel tem poder calorífico com valor 12,8% menor quando comparado na base mássica com o diesel, e tem poder calorífico com valor 8,9 % menor quando comparado na base volumétrica. Como os motores ICO funcionam na base de injeção por deslocamento volumétrico, pode-se esperar uma queda de potência de até 8,9% nos motores ICO operados com

biodiesel quando operam com o mesmo débito volumétrico de combustível. Entretanto, essa perda de potência pode ser recuperada com uma nova regulagem de débito na bomba injetora, visto que o nível de fumaça menor dos motores a biodiesel permite um aumento de débito do combustível.

3.2.2 Corrosão

Muitas das partes no sistema de injeção diesel são feitas de aços de alto carbono e assim estão propensos à corrosão quando no contato com água. Os danos por água são as principais causas de falha prematura de sistemas de injeção do combustível. O óleo diesel que contém a água excessiva que entra no sistema de injeção pode causar os danos irreversíveis em pouco tempo. Muitos motores diesel são equipados com separadores de água, que fazem com que as gotículas de água coalesçam até estarem grandes o bastante para saírem do fluxo do combustível, podendo ser removidas. Há relatos de que esses separadores de água não são eficazes quando usados com biodiesel. (VAN GERPEN, 2004)

A água pode estar presente nos combustíveis como água dissolvida e água livre. O óleo diesel de petróleo pode somente absorver aproximadamente 50 ppm da água dissolvida, enquanto o biodiesel pode absorver cerca de 1500 ppm. Enquanto essa água dissolvida pode afetar a estabilidade do combustível, a água livre está associada mais fortemente com a possibilidade de corrosão. ASTM D 2709 é usado para medir a quantidade total de água e de sedimento livres em uma amostra diesel combustível. O método usa um centrifugador para coletar a água e as especificações para óleo diesel e biodiesel limitam a quantidade de água e o sedimento a 0,05%. (VAN GERPEN, 1997²⁵ apud VAN GERPEN, 2004).

Alguns compostos no óleo diesel, especialmente os de enxofre, podem ser corrosivos. Como os compostos de cobre são particularmente suscetíveis a esse tipo de corrosão, o cobre é usado como um indicador da tendência do combustível em causar a corrosão. Na ASTM D 130, tiras de cobre lustradas são embebidas no combustível para caracterizar a tendência de corroer metais. Alguma opacidade é tipicamente permitida, mas a corrosão leva o combustível a ser reprovado no teste (idem).

²⁵VAN GERPEN, J. H et al. Determining the influence of contaminants on biodiesel properties. *Society of Automotive Engineers Technical Paper Series*. SAE Paper 971685. SAE: Warrendale, 1997.

3.2.3 Viscosidade

A viscosidade do combustível é especificada no padrão para o combustível diesel dentro de uma escala razoavelmente estreita. Os combustíveis de hidrocarboneto na faixa de destilação do diesel atendem facilmente a esta exigência da viscosidade. A maioria dos sistemas de injeção diesel comprime o combustível para a injeção usando uma bomba simples de pistão e cilindro chamados atuador e tambor. A fim de desenvolver as altas pressões necessárias nos sistemas de injeção modernos, os afastamentos entre o atuador e o tambor são aproximadamente um décimo de milésimo a dez milésimos de polegada. Apesar deste afastamento pequeno, uma fração substancial do combustível escapa após o atuador durante a compressão. Se a viscosidade do combustível for baixa, o escapamento corresponderá a uma perda de potência para o motor. Se a viscosidade do combustível for elevada, a bomba de injeção será incapaz de fornecer o combustível suficiente para encher a câmara de bombeamento. Outra vez, o efeito será uma perda na potência. A faixa de viscosidade para combustíveis típicos do biodiesel sobrepõe-se à faixa do óleo diesel, com alguns biodiesel com viscosidades acima do limite (TAT e VAN GERPEN, 1999²⁶ apud VAN GERPEN, 2004). Se a viscosidade do combustível for excessiva, como é o caso dos óleos vegetais, haverá uma degradação do pulverizador no cilindro, causando atomização insuficiente, contaminação, do óleo lubrificante e produção de fumaça preta. (VAN GERPEN, 2004).

3.2.4 Ponto de fulgor

Os operadores do motor diesel costumam tratar o combustível diesel como se fosse não-inflamável. A volatilidade do óleo diesel é baixa o bastante para que a mistura do ar-vapor acima do nível do combustível fique abaixo do limite de inflamação. A propriedade que caracteriza este comportamento é o ponto de fulgor. A temperatura em que o combustível liberará suficiente vapor para produzir uma mistura inflamável é o ponto de fulgor. Essa temperatura vai de 52 °C a 66 °C para o combustível diesel e chega abaixo de -40 °C para a gasolina. Uma vantagem importante do biodiesel é o seu ponto de fulgor muito elevado, 150 °C, que significa que o biodiesel apresenta um perigo de fogo muito baixo. (idem)

²⁶ TAT, M. E. e VAN GERPEN, J. H. The kinematic viscosity of biodiesel and its blends with diesel fuel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. v.76, n. 12, 1999. p.1511-1513.

Os requisitos para um bom combustível diesel não podem ser descritos tão facilmente como os de ciclo Otto. Isso se deve à maior complexidade do motor diesel, devido ao seu processo de combustão heterogênea, que é afetado de maneira primordial pelas características de injeção (ALMEIDA, 1980). A Tabela 5 resume os requisitos fundamentais para um combustível diesel.

Tabela 5 - Resumo dos requisitos para um combustível diesel

Requisitos	Comentários
1. Característica de Batida	Mede-se atualmente pelo número de cetano. O combustível deverá apresentar um número suficientemente alto para evitar batidas indesejáveis.
2. Características de Arranque	Um bom combustível deveria proporcionar um arranque fácil. Este requisito pede uma volatilidade alta, para formar facilmente uma mistura combustível e alta cetanagem, a fim de que a temperatura de auto-ignição seja baixa.
3. Fumaça e Cheiro	O combustível não deveria provocar nem fumaça nem cheiro após sua combustão. Em geral, a boa volatilidade é o principal requisito a fim de assegurar boa mistura e, por conseguinte, uma combustão completa.
4. Corrosão e Desgaste	Um bom combustível não deve provocar corrosão antes da combustão, ou corrosão e desgaste depois da combustão. Estes requisitos parecem estar associados aos conteúdos de enxofre, cinza e resíduos do combustível.
5. Facilidade de Manipulação	O combustível deveria ser um líquido de fluxo fácil em quaisquer condições encontradas. Este requisito é medido pelo ponto de escoamento e a viscosidade do combustível. Este deveria possuir ponto de fulgor alto, visto que, outra das vantagens do motor Diesel é utilizar combustíveis com baixa periculosidade de incêndio.

FONTE: adaptado de Almeida (1980)

3.3 O motor diesel no Brasil

A frota nacional de veículos com motor de ciclo diesel apresenta diferentes tecnologias. Dentre essa diversidade, o efeito da presença de biodiesel na composição do combustível pode ser de magnitude diferente, principalmente no que se refere aos componentes do sistema de injeção de combustível.

O relatório do Grupo de Trabalho Interministerial (GTI) menciona que dentre os quatro tipos de sistemas de injeção, os mais críticos para o uso do biodiesel são os tipos VE e *Common Rail* (BRASIL, 2004). Essas duas tecnologias de sistema de injeção equipam 7 modelos de motores de 3 fabricantes. Sua utilização abrange de *transporters* (furgões para transporte de carga) a caminhões médios e pesados (Tabela 6).

O motor disponível para o ensaio realizado neste estudo utiliza um sistema de injeção composto de bomba injetora rotativa do tipo Bosch VP 37, cuja característica é similar à VE-Mec mencionada na Tabela 6. Essa coincidência valoriza os resultados

obtidos por se tratar de uma tecnologia considerada crítica pelos relatores do GTI para o uso do biodiesel.

Tabela 6 - Tipos de sistemas de injeção considerados na avaliação de viabilidade do biodiesel do Grupo de Trabalho Interministerial, 2004

Sistema de injeção	Exemplos de Veículo	Motor	Utilização
<i>Common Rail</i>	VW Caminhão	Cummins ECHO	Médio / Pesado
	VW Ônibus	MWM 6. 12	Ônibus Urbano
	DC Accello	OM612	Caminhão Leve
	DC Sprinter	OM 611	Transporter
VE-Mec.	Ford F350	Cummins 4BTA	Pick-up
	Ford Cargo 815	Cummins 4BTAA	Médio
	VW 15. 190	Cummins 6BTAA	Pesado
	Volare Agrale	MWM 4. 07TCA	Micro-ônibus
	VW 8. 150	MWM 4. 10TCA	Médio
UPS (Unit Pump System)	DC 1215C	OM904LA	Médio
	DC L1622	OM924LA	Pesado
	DC 2428	OM906	Pesado
	DC 1944S	OM457LA	Extra-pesado
UIS (Unit Injector System)	Scania G	DSC1205	Urbano
	Scania C	DSC1205	Pesado
	Scania L	DC1602	Longa distância
	Volvo FM12	D12C	Industrial
	Volvo NH12	D12C	Rodoviário

FONTE: Brasil (2004b)

3.4 Sistema de lubrificação

São diversas, também, as tecnologias aplicadas e as exigências sobre o sistema de lubrificação, e a presença de biodiesel na composição do combustível pode gerar efeitos de magnitudes diferentes nesse sistema.

Diferentemente de quem adquire um veículo de passeio, o consumidor de veículos comerciais [maior mercado dos motores de ciclo diesel] necessita de um produto confiável e durável, seguido por características de potência de motor e economia de combustível (ODAJIMA, 1994). Diante da introdução do biodiesel na matriz energética, justifica-se a preocupação com os seus efeitos nos níveis de atrito e de desgaste do motor. E, para isso, é necessário validar a efetividade da lubrificação de

todas as partes móveis do motor, nas condições de operação para as quais o motor foi projetado (TUNG e McMILLAN, 2004).

Por definição, lubrificar significa separar com uma camada de material de baixo atrito duas superfícies com movimento relativo entre si. Dessa maneira, a lubrificação consiste em reduzir a resistência ao atrito ou outras formas de deterioração superficial introduzindo-se um lubrificante entre as duas superfícies para mantê-las separadas, possibilitando que estas deslizem ou rolem com um mínimo de atrito, evitando sua destruição (PURQUÉRIO²⁷, 1983 apud BORMIO, 1992). E, obviamente, um lubrificante pode ser definido como um gás, líquido ou sólido capaz de reduzir o atrito, calor e desgaste entre duas superfícies sólidas em movimento relativo. (SCHILLING e BRIGHT, 1977).

O sistema de lubrificação tem as funções de minimizar o atrito e prevenir o desgaste. Tipicamente, esse sistema é composto por reservatório (cárter), bomba de óleo, filtro de óleo, mancais, tubulações, canais, galerias e óleo lubrificante. O óleo, armazenado no cárter, é bombeado, constantemente, desse reservatório para o filtro de óleo (onde fica retida parte das impurezas) e, sequencialmente, para vários pontos no motor.

Para que o motor tenha um bom funcionamento, o contato entre os cames e os tuchos deve ser lubrificado para evitar o desgaste excessivo. Um filme de óleo deve ser formado entre o pistão, os anéis e a parede dos cilindros para prevenir desgaste, confinar os gases da câmara de combustão e minimizar o atrito. Finalmente, uma fina camada de lubrificante deve impedir o contato das superfícies metálicas no mancais (TAYLOR, 2004).

O lubrificante para motor típico é formulado para proteger comando de válvulas, mancais e pistão, apesar das exigências diferentes de lubrificação desses componentes. De fato, é a espessura do filme de óleo que determina o coeficiente de atrito e distingue os regimes de lubrificação.

Taylor (1988) aplicou uma análise dimensional para avaliar o caso de superfícies deslizantes, completamente separadas por uma película de fluido. Em sua análise, relacionou as variáveis que influenciam de forma relevante o coeficiente de

²⁷ PURQUÉRIO, B. M. *Tribologia: lubrificantes e regimes de lubrificação*. 41p. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1983. (Apostila).

atrito: viscosidade do fluido, velocidade relativa das superfícies, carga, dimensão e forma das superfícies.

A Figura 11 mostra o comportamento do coeficiente de atrito em função da espessura do filme de lubrificante ou do número de Summerfield (= viscosidade x velocidade / carga). (TUNG e McMILLAN, 2004).

Figura 11 - Diagrama do coeficiente de atrito em função de variáveis de operação do motor

O diagrama da Figura 11 fornece um exemplo visual da lubrificação de duas superfícies em movimento relativo que são separadas por um película de óleo de espessura d . A linha curva indica o nível de atrito em cada regime de lubrificação, representados por três regiões distintas: lubrificação limite (a), mista (b) e hidrodinâmica (c).

Em condições de lubrificação hidrodinâmica, as superfícies móveis não se tocam, pois são completamente separadas pela película de óleo, ou seja, a espessura do filme é maior que a rugosidade das superfícies ($d > R$). Nesse regime, o único atrito gerado se deve à viscosidade do fluido. (OLIVER, REUTER e SENDRA, 1982).

O regime misto de lubrificação ocorre quando há o contato intermitente das superfícies metálicas, pois a espessura da camada de lubrificante é semelhante à rugosidade das superfícies ($d = R$). (TAYLOR, 2004).

Se a espessura do óleo é muito menor que a rugosidade das superfícies ($d = 0$) e o contato entre elas ocorre repetidamente, denomina-se lubrificação limite. Nesse regime ocorre desgaste das superfícies e os lubrificantes requerem aditivos para reduzir o desgaste a níveis aceitáveis. (OLIVER, REUTER e SENDRA, 1982).

Os mancais geralmente funcionam em regime hidrodinâmico de lubrificação, exceto durante as partidas e paradas, quando suas velocidades estão próximas de zero. O funcionamento dos elementos do comando de válvulas, por outro lado, alternam condições de lubrificação limite e mista. Algumas áreas do motor, como aquelas onde pistões e anéis contatam as paredes dos cilindros, passam alternadamente do regime de lubrificação hidrodinâmico para o limite, no final de cada curso, quando a velocidade do pistão se aproxima de zero. (TAYLOR, 2004)

Os efeitos de redução de atrito, devidos à composição do óleo (pacote de aditivos), somente aparecem nas regiões de lubrificação limite e mista. Durante a lubrificação hidrodinâmica, os aditivos no óleo não têm efeito no atrito, exceto se alterarem a viscosidade do lubrificante. (OLIVER, REUTER e SENDRA, 1982).

3.4.1 Óleo lubrificante

Óleos minerais [também denominados óleos bases ou básicos] são os lubrificantes mais comumente usados e obtido pelo refino do óleo cru [petróleo]. Trata-se de uma mistura complexa de hidrocarbonetos contendo 18-40 átomos de carbono, dentre os quais a maioria com 30 átomos de carbono. Podem-se diferenciar esses óleos pela fonte de óleo cru e pelo processo de refino que lhes originaram. As diferenças fundamentais entre óleos minerais se baseiam: na estrutura química (formados por parafinas, naftenos ou aromáticos), no conteúdo de heteroátomos (enxofre, nitrogênio e oxigênio, que depende da origem do óleo cru e do processo de refino) e na viscosidade (dependente do grau de refinamento). (STACHOWIAK e BATCHELOR, 1993).

Até 1930, os motores utilizavam óleo lubrificantes sem aditivos²⁸, contendo apenas o óleo base. O intervalo de troca de óleo era necessariamente curto (1500km ou menos) para assegurar a lubrificação adequada. E o sistema de classificação existente, pela primeira vez adotado nos Estados Unidos, em 1911, pela SAE (American Society of Automotive Engineers), estava relacionado somente com a viscosidade do óleo e não com o desempenho. (ATC, 1993). Atualmente, a composição do óleo lubrificante consiste de óleo base (75%-95%) e aditivos (TAYLOR, 2004).

Os aditivos para lubrificantes podem se grupados em três principais áreas funcionais: protetores de superfícies, melhoradores de desempenho do lubrificante e

²⁸ O termo “aditivo” é usado para designar materiais adicionados aos lubrificantes para melhorar propriedades desejáveis ou minimizar as prejudiciais. (SCHILLING e BRIGHT, 1977).

protetores do próprio lubrificante. Alguns aditivos podem ser multifuncionais (SCHILLING e BRIGHT, 1977). A variedade de aditivos, tipicamente, inclui: protetores de superfície (antidesgaste e de extrema pressão (EP), inibidor de corrosão e de ferrugem, detergente, dispersante e modificador de atrito), aditivos de desempenho (depressor do ponto de fluidez, agente de expansão de vedadores e melhorador do índice de viscosidade) e protetores do lubrificante (antiespumante, antioxidante e passivador de metais) (TAYLOR, 2004).

De modo geral, a função básica do lubrificante é cumprida pelo óleo básico e as restantes pelo uso de aditivos (BORMIO, 1992). Um lubrificante tem duas funções básicas: evitar danos físicos às superfícies que estão em movimento e, através do fluxo, remover o calor das superfícies (REIN, 1978). Entretanto, há outras funções e fazem parte dessa lista: vedar, limpar, proteger da ferrugem e da corrosão (CARRETEIRO e MOURA, 1998) e permitir que o motor funcione em temperaturas extremas (ATC, 1993). A Tabela 7 resume as funções de um óleo lubrificante de uso automotivo.

Tabela 7 - Lista das funções de um lubrificante de uso automotivo.

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

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

A qualidade de um lubrificante se reflete no desempenho de suas funções no motor. Esse desempenho está ligado à sua composição química resultante da origem do óleo cru, do processo de refino, dos aditivos e do balanceamento da formulação (CARRETEIRO e MOURA, 1998). Essa combinação dá ao óleo lubrificante características físicas e químicas que permitem realizar a lubrificação. As propriedades

físicas determinam a capacidade de um lubrificante em operar sob lubrificação hidrodinâmica. E as propriedades químicas são cruciais para o sucesso da lubrificação limite. Algumas características devem-se à composição química do óleo básico e outras são controladas química dos aditivos. (HSU, 2004)

Stachowiak e Batchelor (1993) listam várias propriedades físicas e químicas que caracterizam óleos lubrificantes: viscosidade, densidade, propriedades térmicas (calor específico, condutividade e difusividade), temperaturas características (ponto de fluidez e de ebulição, ponto de fulgor e de inflamação, volatilidade e evaporação, estabilidade a oxidação, estabilidade térmica, tensão superficial, nº. de neutralização e resíduo de carbono), propriedades óticas (índice de refração), compatibilidade e solubilidade de aditivos, impurezas e contaminantes (conteúdo de água, enxofre, cinzas, cloro), solubilidade de gases em óleo.

Segundo Taylor (2004), a viscosidade é a mais significativa propriedade física de um lubrificante. O modo como essa propriedade varia com a temperatura, a taxa de cisalhamento e a pressão determina seu desempenho no motor [pois a espessura do filme de óleo é normalmente proporcional a ela].

Quanto à qualidade do óleo, outro aspecto importante é sua resistência à degradação em serviço, que está relacionado à sua vida útil, tão importante quanto o desempenho inicial, pois há risco de danificar algum componente mecânico (STACHOWIAK e BATCHELOR, 1993).

Mesmo caracterizando as propriedades físicas e químicas, a qualidade de um lubrificante é comprovada somente após a aplicação e avaliação de seu desempenho em serviço (CARRETEIRO e MOURA, 1998).

Caines e Haycock (1996) descreveram o aprimoramento contínuo da qualidade dos lubrificantes, buscando alcançar os critérios de performance nos testes de motores em laboratório com novas fórmulas de óleos. Mostraram também o desenvolvimento dos padrões de qualidade que serviram para facilitar a especificação de lubrificante e classificam até hoje os produtos comerciais.

Segundo ATC (1993), atualmente, os principais sistemas de classificação de óleos lubrificantes são regulamentadas pela *Society of Automotive Engineers* (SAE) e pelo *American Petroleum Institute* (API). Há outros sistemas significantes como o *USA Military specifications* (MIL), o do *Comité des Constructeurs du Marché Commun*

(CCMC), e de fabricantes automotivos como *Mercedes-Benz* e *Volkswagen* dentre outros.

A classificação mais conhecida de óleos para motor deve-se a SAE, que se baseia única e exclusivamente na viscosidade, não considerando, pois, fatores de qualidade ou desempenho. Nessa classificação, são consideradas faixas de viscosidade, representadas por números, seguidos ou não da letra W²⁹ (CARRETEIRO e MOURA, 1998). Os números SAE seguidos da letra W referem-se à viscosidade dinâmica a baixas temperaturas (entre -30 °C e -5 °C), conforme a classificação SAE J300. Os números sem W descrevem a viscosidade a 100 °C (TAYLOR, 2004).

A classificação API foi regulamentada com base em condições operacionais, porém, era imprecisa e não qualificava os produtos. Consciente das limitações dos seus sistemas de classificação, o API e a SAE se associaram a *American Society for Testing Material* (ASTM) para desenvolver um novo sistema. Coube à SAE efetuar a designação das categorias de óleos para motores de ignição por centelha (*spark ignition*) e para motores de ignição por compressão (*compression ignition*), para as quais adotou as letras S e C, respectivamente, e a sequência alfabética para designar as classes em ordem crescente de complexidade de serviço. A evolução gerou as séries SA, SB... SL e CA, CB... CG. O API incumbiu-se de identificar e descrever o tipo de serviço para cada categoria e a ASTM ficou responsável pela descrição básica do óleo e pelo estabelecimento dos métodos de ensaio e limites de desempenho (CARRETEIRO e MOURA, 1998).

A formulação de um óleo lubrificante leva em consideração que esse deve atender adequadamente suas funções [sob o tipo de serviço designado] em condições extremas de temperatura e de pressão, e tolerar substâncias contaminantes. Devem também manter essas condições todos os dias durante o período recomendado pelo fabricante do veículo (TAYLOR, 2004).

3.4.2 Contaminação do óleo lubrificante

Os óleos têm vidas úteis finitas, embora essas tenham crescido consideravelmente nos últimos anos. Em serviço, um óleo lubrificante sofre um processo de degradação, se torna oxidado e contaminado com combustível, fuligem e outros produtos da combustão e, possivelmente, com o líquido de arrefecimento. Os

²⁹ Letra inicial de *winter*, inverno em inglês.

elementos aditivos podem ser desativados ou esgotados pelo uso no motor ou pela ação de contaminantes (CAINES e HAYCOCK, 1996).

Snook (1968), analisando óleos usados em motores, identificou a degradação e contaminação como as principais causas de prejuízo à eficiência do óleo lubrificante. Estabeleceu um programa básico de ensaios de óleos de motores e descreveu os procedimentos em laboratório, bem como os meios e causas de contaminação e degradação, correlacionando os contaminantes com os prováveis defeitos das máquinas e seus pontos de origem. Essa correlação de causa e efeito é apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 - Causas prováveis de contaminação do óleo de motores

Contaminação por água	1- Condensação: operações a baixa temperatura, ventilação inadequada do cárter, uso excessivo em marcha lenta, períodos curtos em serviços intermitentes. 2- Elevado vazamento de gases: anéis ou camisas gastas, restrições no sistema de escape. 3- Vazamento de refrigerante: juntas do cabeçote vazando, cabeçote apertado com torque indevido, bloco ou cabeçote rachados.
Redução da viscosidade	1- Uso de produto menos viscoso 2- Diluição pelo combustível: alimentação excessiva de combustível, bicos injetores gotejando, alimentação de ar ou sistema de escape obstruído.
Aumento da viscosidade	1- Uso de produto mais viscoso. 2- Contaminação por água e por fuligem do combustível. 3- Degradação: refrigeração inadequada, operação com mistura pobre, períodos de drenagem excessivamente prolongados.
Contaminação por insolúveis	1- Fuligem do combustível: operação com mistura rica, bicos injetores defeituosos, entrada de ar de admissão obstruída. 2- Entrada de poeira: manutenção inadequada do filtro de ar, vazamento de ar no sistema de admissão. 3- Desgaste metálico: geralmente relacionado com quantidade de impurezas aspiradas, manutenção inadequada do filtro de ar.

FONTE: Snook (1968)

O estudo permitiu concluir que são duas as razões principais para se analisarem amostras de óleos de motores: verificar se o óleo lubrificante está em condições de continuar em serviço e revelar problemas de ambiente e operação. Um aspecto positivo que pôde ser destacado é que são necessários poucos ensaios para determinar se o óleo está em condições de uso (SNOOK, 1968).

A Figura 12 apresenta um diagrama dos tipos de contaminantes encontrados no óleo lubrificante do motor usado.

FONTE: Carreteiro e Moura (1998)

Figura 12 - Organograma dos tipos de contaminantes do óleo lubrificante do motor

Em estudo publicado em 1983, Gasparini³⁰ efetuou análises de óleo lubrificante como instrumento de manutenção preventiva, que permitiram verificar a deterioração precoce do óleo e a procedência dos contaminantes metálicos, como indicado na Tabela 9, evitando danos ao mecanismo lubrificado (BORMIO, 1995).

Tabela 9 - Fontes típicas de elementos metálicos encontrados no lubrificante do motor

Elemento		Fontes Típicas
Alumínio	Al	Pistões, mancais e poeira
Antimônio	Sb	Mancais
Cromo	Cr	Cilindros, anéis, refrigerante, virabrequim e engrenagens
Cobre	Cu	Mancais, buchas e peças de bronze
Ferro	Fe	Cilindros, camisas, ferrugem e virabrequim
Chumbo	Pb	Mancais, gasolina, graxa e tinta
Níquel	Ni	Eixos, anéis e válvulas
Silício	Si	Poeira e anti-espumantes
Estanho	Sn	Solda e mancais
Titânio	Ti	Molas, válvulas e componentes de turbinas
Zinco	Zn	Aditivo, mancais e chapas galvanizadas

FONTE: GASPARINI³¹ apud BORMIO (1995)

O *American Petroleum Institute* (API)³², por sua vez, através da publicação *Motor Oil Guide*, de 1988, relacionou as principais fontes de contaminação dos óleos lubrificantes de motores. Entre os contaminantes destacaram-se a poeira, as partículas metálicas provenientes de desgaste das peças e os subprodutos da combustão, tais como água, ácidos, fuligem e a diluição por combustível. (BORMIO, 1995).

Em 1990, Fox et al.³³ investigaram os efeitos da água sobre as propriedades dos óleos lubrificantes novos e usados de motores a combustão interna. Verificaram que quanto mais velho estava o óleo, mais suscetíveis se tornava à degradação pela água (BORMIO, 1995).

Desquibes et al.³⁴, em 1993, avaliaram a aplicação das análises de óleo para revelar alteração da viscosidade, contaminação por elementos sólidos e elementos

³⁰ GASPARINI, C. T. Análises programadas de óleos lubrificantes como instrumento de manutenção preventiva. *Revista da Associação dos Técnicos Açucareiros e Alcooleiros do Brasil*, p.43-47, 1983b.

³¹ GASPARINI, C. T. Análises programadas de óleos lubrificantes como instrumento de manutenção preventiva. *Revista da Associação dos Técnicos Açucareiros e Alcooleiros do Brasil*, p.43-47, 1983b.

³² API. American Petroleum Institute. *Motor Oil Guide*. [S. l.]: [s.n.], 1988. 30p.

³³ FOX, M. F.; PICKEN, J. D.; PAWLAK, Z. The effect of water on the acid-base properties of new and used IC engine lubricating oils. *Tribology International*, v.23, 1990. p.183-187.

³⁴ DESQUIBES, G.; ORIVEL, M.; FRANCE, B. P. L'analyse des huiles au service de la maintenance des machines. *Sitma Liaison*, v.25, 1993. p12-17. Société des Ingénieurs et Techniciens du Machinisme Agricole.

líquidos externos ao motor e diluição do lubrificante pelo combustível. Concluíram que as análises permitem determinar as intervenções necessárias ao bom desempenho da máquina em serviço (BORMIO, 1995).

Os principais fatores que propiciam a formação de sedimentos em motores diesel são o projeto do motor, a composição do combustível, as condições operacionais do motor, a frequência de troca do lubrificante e as características do óleo (CARRETEIRO e MOURA, 1998).

A Figura 13 apresenta um diagrama do mecanismo de formação de sedimentos e depósitos de carbono em motores diesel.

FONTE: Carreteiro e Moura (1998)

Figura 13 - Processo de formação de sedimentos e depósitos no motor

Uma proporção significativa dos gases produzidos na combustão vaza através dos anéis do pistão, contaminando o óleo do câter e causando outros efeitos adversos. Esse vazamento dos produtos da combustão é conhecido como blowby. São eles o dióxido de carbono, os óxidos de nitrogênio, a água, componentes ácidos e resíduos de hidrocarbonetos (CAINES e HAYCOCK, 1996).

O dióxido de carbono dá origem a um ácido fraco prejudicial ao motor e lubrificante. Entretanto, os combustíveis contêm impurezas que podem causar problemas mais sérios de formação de ácidos. Petróleo cru contém quantidades significantes de enxofre, que não é todo removido nos processos de refino. Particularmente, no caso do óleo diesel, enxofre residual queima na câmara de combustão para produzir ácidos sulfuroso e sulfúrico. Esses ácidos podem causar

corrosão e desgaste corrosivo no motor, e atuar como catalisador tanto na degradação do óleo quanto na formação de gomas e vernizes (CAINES e HAYCOCK, 1996). Considera-se o biodiesel um combustível isento de enxofre e sua lubricidade permite adicioná-lo ao óleo diesel com baixo teor para melhorar essa característica (ANASTAPOULOS et al., 2001)

O vapor d'água pode se alocar em várias partes dos mecanismos do motor e causar ferrugem, ou pode se misturar com o lubrificante para formar borra. Os aditivos dispersantes previnem esse efeito misturando a água intimamente no óleo, que ao ser carregada para partes mais quentes do motor, evapora e é expulsa pelo sistema de ventilação do cárter. Um equilíbrio é ajustado onde a proporção de água misturada ao óleo do cárter depende muito da temperatura do motor e do seu projeto (CAINES e HAYCOCK, 1996).

3.4.3 Estudos de desgaste do motor e de degradação do óleo em função do uso de biodiesel

A maior parte das pesquisas publicadas sobre biodiesel abordam aspectos ligados à composição e propriedades físicas e químicas desse combustível. Outras tratam aspectos de desempenho, consumo e emissões do seu uso em motores do ciclo diesel. Esses estudos necessitam de ensaios e testes de curta duração. A maior complexidade e custo de ensaios de longa duração como o de durabilidade tornam escassas as publicações de tais resultados.

Nwafor e Rice (1995) fizeram um teste comparativo do uso de éster metílico de colza (cujos dados indicavam uma viscosidade elevada de 55,2 cP frente aos 4,5 cP do óleo diesel) em substituição ao óleo diesel um motor sem modificações. Relataram que o uso do biodiesel resultou em maior diluição do óleo lubrificante por combustível em função de sua baixa volatilidade.

Schumacher; Peterson e Van Gerpen (2001) conduziram uma pesquisa com uma frota de picapes com um mesmo modelo de motor diesel com quilometragens diferentes. Esses veículos foram abastecidos com óleo diesel puro e com misturas B1, B2, B20, B50 e B100 de ésteres metílico e etílicos de soja, canola e colza. As análises do óleo lubrificante mostraram que o uso do biodiesel e suas misturas com óleo diesel não modificaram a taxa de desgaste dos motores.

Agarwal, Bijwe e Das (2003a) estudaram o uso de uma mistura B20 de ésteres metílicos de óleo de linhaça em substituição ao diesel convencional e seus efeitos no desgaste de componentes vitais do motor. Utilizando dois motores idênticos (um para cada combustível), avaliaram o consumo, o desempenho e as emissões de cada um. Uma segunda etapa consistiu de um teste de longa duração, que totalizou 512 horas. As amostras de lubrificante foram coletadas a cada 128 horas. Ambos os motores passaram por análise dimensional de seus principais componentes. Concluíram que o uso 20% de biodiesel no combustível reduziu em pelo menos 30% o desgaste dos componentes vitais do motor resultado confirmado na análise de metais efetuado nas amostras de lubrificante.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Ensaio dinamométrico

4.1.1 Descrição da bancada de ensaio

Figura 14 - Diagrama esquemático da bancada dinamométrica de ensaio

O Laboratório de Motores da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo conta com três bancadas de ensaio de motores que permitem

realizar diversos tipos de teste para motores de combustão interna, sob regimes de operação controlados. A Figura 14 ilustra o esquema da bancada utilizada nesse ensaio, composta de um motor diesel acoplado a um dinamômetro hidráulico que, controlado por computador, permite variar as condições de rotação e carga do ensaio. Os dados do dinamômetro utilizado estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Dados básicos do dinamômetro

Características	Descrição
Marca	Schenck
Modelo	Dynabar D360
Tipo	Hidráulico
Célula de carga	Sim

FONTE: Dados de placa do equipamento.

Esse dinamômetro teve seu sistema de controle original da válvula de comando de carga substituído. Para ocupar seu lugar, foi desenvolvido um controle computadorizado³⁵ constituído por um motor elétrico de passo e um par de polias para multiplicar seu torque. O microcomputador adotado para o controle da bancada dinamométrica tem a configuração descrita no Tabela 11.

Tabela 11 - Dados básicos do microcomputador utilizado na bancada dinamométrica

Características do sistema	Descrição
Microprocessador	Pentium II, 233 MHz
Memória RAM	64 MB
Disco rígido	1,2 GB
Vídeo	VGA (640 × 480)
Sistema operacional	IBM DOS v6.3
Mouse	Sim
Portas de comunicação	2 portas seriais (COM), 1 porta paralela (LPT)

O uso do programa Workbench, desenvolvido pelo fabricante das placas de aquisição de dados Strawberry Tree, permitiu elaborar o programa para o controle, manual ou automático, da carga do dinamômetro e para a aquisição e registro dos dados de rotação, de posição da válvula de comando e de temperaturas. O registro dos dados resultou um arquivo de monitoramento.

Para obter os dados de temperatura do motor, termopares do tipo K (cromel/alumel) foram instalados no motor para o monitoramento das temperaturas do óleo lubrificante no cárter e do fluido de arrefecimento na entrada e na saída do trocador de calor (radiador do motor).

³⁵ Ver Anexo I sobre o projeto do controle computadorizado que substituiu o controle original, apenas motorizado.

4.1.2 Descrição do motor, combustíveis e óleo lubrificante utilizados

Foi ensaiado um motor de ignição por compressão, cujas características estão descritas na Tabela 12. Esse motor foi acompanhado de perto pelo pesquisador no Laboratório de Motores da EESC/USP, no que diz respeito ao desempenho e consumo de óleo lubrificante e ocorrências mecânicas. As etapas do ensaio transcorreram em períodos distintos, de julho de 2005 a janeiro de 2006.

Tabela 12 - Dados básicos do motor ICO

Características	Unidade	Descrição
Tipo de projeto		Motor de 4 cilindros em linha, diesel aspirado
Cilindrada	cm ³	1896
Potência máxima líquida	kW/cv	50/68 (a 4200 rpm)
Torque máximo líquido	N m/m kgf	133/13,59 (a 2200 rpm)
Diâmetro dos cilindros	mm	79,5
Curso do êmbolo	mm	95,5
Razão de compressão		22,5:1
Combustível		Óleo diesel, CZ 49, no mínimo
Filtro de combustível		Tecfil AG68 (aplic. motores alc./gás carburados)
Filtro de óleo		Tecfil PSL900 (aplic. VW Kombi 1,6 L diesel)
Preparação da mistura		Bomba injetora rotativa Bosch VP37, método de câmara de turbulência para a injeção
Regime de marcha lenta	rpm	920 ± 30
Regime máximo de limitação de regulação	rpm	5050 ± 100 (sem carga)

FONTE: Dados do fabricante do motor

Características dos combustíveis utilizados nos ensaios

Foram utilizados: óleo diesel B³⁶ (ou tipo interior), éster etílico (biodiesel) de óleo de soja (*Glycine max*) e éster etílico (biodiesel) de óleo de soja (*Glycine max*) e nabo forrageiro (*Raphanus sativus*).

Consideraram-se para os combustíveis utilizados (tanto óleo diesel quanto biodiesel) as propriedades especificadas na Resolução ANP N°. 42, de 24 de novembro de 2004.

Características do óleo lubrificante utilizado nos ensaios

Segundo especificação do fabricante do motor, selecionou-se um óleo lubrificante para motores diesel, de origem mineral e classificação SAE 15W40 e categoria de serviço API CG-4, cujas características estão reunidas na Tabela 14.

³⁶ Esse produto não continha percentual algum de biodiesel na sua composição.

Tabela 13 - Dados básicos do óleo lubrificante usado nos testes

Característica	Descrição
Classificações	SAE 15W-40, API CG-4
Designação	Óleo lubrificante para motores diesel
Aparência	Cor marrom, translúcido
Odor	Odor de petróleo
Densidade a 20 °C	0,88 g/cm ³
Viscosidade, a 40 °C	14,3 mm ² /s (100 °C)
Ponto de fluidez	-33 °C
Ponto de fulgor (vaso aberto Cleveland)	210 °C
Solubilidade	Solúvel em hidrocarboneto; insolúvel em água
Composição	Óleo mineral altamente refinado (70-100% peso) Alquil-ditiofosfato de zinco (1-5% peso)

FONTE: Dados do fabricante

4.1.3 Procedimento do ensaio dinamométrico

O ensaio realizado consistiu no acionamento do motor sob condições de regime estacionário. As condições de operação estabelecidas estão descritas na Tabela 14.

Tabela 14 - Condições de operação para ensaio do motor

Itens	Descrição
Combustível	B10 de soja e nabo forrageiro, óleo diesel B, B10 de soja.
Velocidade angular	2500 rpm
Carga de frenagem	Média

O programa de controle foi usado no modo manual (controle de carga do dinamômetro).

Estabeleceram-se três etapas de 30 horas para o ensaio do motor com cada combustível. A sequência realizada está descrita na Tabela 15.

Tabela 15 - Descrição da duração e dos combustíveis das etapas do ensaio

Etapas	Duração	Combustível
1	30 h	B10 – óleo diesel (tipo interior) e biodiesel (de soja e nabo forrageiro)
2	30 h	Óleo diesel (tipo interior)
3	30 h	B10 – óleo diesel (tipo interior) e biodiesel ultra puro (de soja)

A etapa 1 foi estabelecida como teste para verificar o comportamento do motor abastecido com B10, em teste de partida a frio e de partida a quente do motor, e também para verificação do funcionamento dos sistemas de controle e de aquisição de dados da bancada dinamométrica.

Coleta de amostras

O monitoramento do motor ensaiado foi iniciado com a troca da carga de óleo lubrificante. A previsão de consumo durante o ensaio foi de 10,5 L (três cargas) de óleo lubrificante, incluído o volume de óleo adicional devido à substituição do filtro a cada etapa. Foram também utilizados seis filtros de óleo lubrificante.

Ao final de cada etapa, o sistema de alimentação de combustível foi esvaziado e seus filtros substituídos. Drenou-se também toda a carga de óleo lubrificante³⁷ pelo cárter após 10 min de funcionamento do motor.

O óleo drenado do cárter foi armazenado em garrações de vidro de 4 L, devidamente rotulados, para que não houvesse reações químicas indesejáveis. O filtro de óleo também foi substituído e o volume de óleo contido no filtro foi armazenado em uma garrafa de vidro menor, de 500 mL. Procurou-se não misturá-lo com o óleo retirado do cárter, pois as impurezas retidas no filtro durante o funcionamento do motor poderiam contaminar o óleo.

Depois de substituídos os filtros de óleo do motor e de combustível, uma nova carga de óleo lubrificante abasteceu o motor e o sistema de alimentação de combustível foi novamente reabastecido conforme a seqüência do ensaio.

Antes de todas as coletas dos volumes necessários aos testes, realizou-se a homogeneização de todo o conteúdo de óleo armazenado, de modo a obterem-se amostras representativas da carga de lubrificante.

4.2 *Análise do óleo lubrificante*

A análise de propriedades da amostra de óleo de uma etapa foi realizada simultaneamente ao ensaio dinamométrico da etapa seguinte.

4.2.1 **Propriedades a serem analisadas**

A ANP recomenda para a análise de óleos lubrificantes e de óleo diesel os métodos listados na Tabela 16.

³⁷ Procurou-se proceder a drenagem da mesma forma que na prática de manutenção de um veículo comum. Apenas, esperando-se o fim do escoamento do óleo.

Tabela 16 - Testes e métodos ASTM para caracterização do óleo lubrificante

Determinação	Método ASTM
Água	D 95 / D 1744
Densidade relativa	D1217 / 1480
Destilação	D 86
Índice de acidez	D 664
Basicidade total	D 2896 / D 4739
Insolúveis em pentano e em tolueno com coagulante	D 893
Ponto de fulgor (vaso aberto Cleveland)	D 92
Viscosidade cinemática a 40 °C	D 445

4.2.2 Densidade

A densidade do fluido e sua variação são fatores importantes para determinar a degradação do óleo lubrificante. O procedimento consistiu em medir a massa de um volume conhecido das amostras de óleo lubrificante.

Os materiais utilizados no experimento foram:

- amostra de óleo lubrificante;
- amostra de biodiesel etílico de soja;
- amostra de óleo diesel;
- amostra de mistura B10 (de biodiesel etílico de óleo de soja);
- balança semi-analítica OHAUS Precision Standard, escala de 0 a 2000 g, resolução de 0,01 g;
- termômetro eletrônico Minipa, resolução de 0,1 °C;
- pipeta Pyrex n.º 20 TD, escala de 0 a 19,5 mL, resolução de 0,1 mL, temperatura de precisão 20 °C;
- recipientes de vidro com tampa, com volume de 100 mL.

O método consistiu em realizar as seguintes etapas para cada amostra:

- tarar a balança para compensar o peso do recipiente;
- medir a massa de 10 mL do produto;
- medir a temperatura da amostra;
- anotar os dados de volume, de massa e de temperatura em uma planilha;
- retornar a amostra e limpar o recipiente;
- repetir o método por duas vezes.

4.2.3 Viscosidade (viscosímetro capilar)

O teste de viscosidade cinemática demandou a montagem de uma bancada utilizando o aparato disponível e desenvolvendo outros, de modo a atender ao

procedimento descrito no método de teste padronizado ASTM D 445. Foram testadas as amostras do óleo lubrificante novo e dos usados a cada etapa do ensaio.

Para fazer as medidas, foi montado o aparato descrito na norma, utilizando-se para isso o seguinte material:

- viscosímetro³⁸ da marca Comecta, série 200;
- sistema de banho termostatzado MLW – tipo U4.

Os testes de viscosidade cinemática obedeceram à norma ASTM D 445 (Método padrão de teste de viscosidade cinemática de líquido transparente e opaco - cálculo da viscosidade dinâmica), consistindo na medida do tempo que um volume de líquido leva para atravessar um tubo capilar calibrado sob a ação da gravidade. O teste é realizado sob temperatura controlada e constante de 40 °C.

Esse teste presta-se aos fluidos de comportamento newtoniano³⁹. Quanto menor a aproximação ao comportamento dos fluidos newtonianos, maior o erro de medida.

A viscosidade cinemática é média aritmética do produto do tempo de escoamento medido e da constante de calibração para cada bulbo do viscosímetro a uma dada temperatura. O cálculo da viscosidade dinâmica consiste no produto dos valores de viscosidade cinemática e de massa específica medidos à mesma temperatura:

$$n = C \cdot t \quad (2)$$

onde:

n = viscosidade cinemática, mm² s⁻¹;

C = constante de calibração do viscosímetro, (mm² s⁻¹) s⁻¹;

t = tempo de escoamento medido, s.

4.2.4 Viscosidade (reômetro)

Determinou-se a viscosidade dinâmica das amostras usando-se um reômetro rotativo de cilindros concêntricos para medir a resistência do fluido ao cisalhamento. O fluido, quando submetido a tensões cisalhantes provocadas pelo movimento rotativo de um sensor cilíndrico justaposto em um recipiente também cilíndrico, oferece resistência medida por meio de um transdutor de torque conectado ao eixo do sensor de viscosidade e ao motor elétrico do reômetro. A tensão de cisalhamento e a viscosidade são

³⁸ Alguns autores utilizam a denominação viscosímetro.

³⁹ Os fluidos de Newton caracterizam-se por apresentarem tensão cisalhante proporcional à taxa de cisalhamento.

calculadas a partir da medida do transdutor. O programa apresenta os resultados medidos e calculados em forma de planilha, a partir da qual pode-se analisar graficamente o comportamento do fluido.

O reômetro foi utilizado no modo de controle externo, usando-se um computador (Tabela 17) que permite elaborar uma rotina para o teste no ambiente de programação do Rheocalc, o programa de controle do equipamento.

Tabela 17 - Dados básicos do microcomputador

Requisitos do sistema	Descrição
Microprocessador	Pentium, 100 MHz
Memória RAM	16 MB
Disco rígido	365 MB
Vídeo	VGA (640 × 480)
Sistema operacional	Microsoft Windows 98
Mouse	Sim
Portas de comunicação	2 portas seriais (COM), 1 porta paralela (LPT)

Na seleção do sensor, considera-se sua faixa de viscosidade e de rotação operacionais nesse equipamento. A partir de valores de referência da viscosidade dos fluidos a serem testados, consulta-se o catálogo eletrônico existente no próprio programa de controle.

Os materiais utilizados no experimento foram:

- Reômetro Brookfield Digital mod. DV - III+;
- sensor SC4-18;
- microcomputador (Tabela 17);
- banho termostatzado TE-2000;
- pipeta Pyrex n.º 20 TD, escala de 0 a 19,5 mL, resolução de 0,1 mL, temperatura de precisão 20 °C.

4.2.5 Contaminação por água

Para determinar a quantidade de água contaminando a amostra de óleo lubrificante usado em cada etapa do ensaio do motor, utilizou-se uma adaptação do método ASTM D 95. Esse método padronizado consiste na separação por destilação do volume de água presente nas amostras de lubrificante.

Os materiais utilizados no experimento foram (conforme ASTM D 95 e E 123):

- Balão de vidro de 400 mL;
- condensador de refluxo de 400 mm de comprimento;

- manta de aquecimento;
- suporte universal
- *trap*;
- termômetro;
- mangueiras para circuito de água do condensador;
- capela.

O método consistiu em adicionar 100 mL de solvente volátil (xileno) aos 200 mL da amostra de lubrificante usado, no balão volumétrico. Em seguida, encaixou-se o balão ao *trap* e este ao condensador. Iniciou-se o fluxo de água na jaqueta do condensador. Usando uma manta de aquecimento, em baixa potência, aqueceu-se a mistura até cerca de 100 °C.

Ao final da destilação, fez-se a leitura na escala do tubo graduado do volume de água que contaminava cada amostra de óleo lubrificante.

A adaptação idealizada para procedimento-padrão deveu-se a uma dificuldade ocorrida durante os testes preliminares com as amostras contaminadas manualmente. O volume de água destilado deve formar uma única fase no fundo do tubo graduado, por ser mais denso do que o solvente. No entanto, ao se iniciar o processo de destilação, gotas de água aderiram à parede do tubo graduado, fracionando o volume de água e impossibilitando a medição do volume de água destilada. A solução consistiu em preencher previamente o tubo com o próprio solvente, de modo a impedir que gotículas de água aderissem a sua parede e formassem um único volume no fundo do tubo.

4.2.6 Análise de elementos

A análise de elementos das amostras do óleo lubrificante usado foi realizada através de espectrometria de emissão atômica (EEA) baseada na técnica de disco rotativo de grafite (em inglês, *rotating disc electrode*, ou RDE).

As amostras de 100 mL de óleo lubrificante utilizado em cada etapa são colocadas no espectrômetro sem necessidade de qualquer preparação. Para viabilizar a análise comparativa dos lubrificantes, devem-se identificar também os elementos presentes em uma amostra de óleo sem uso.

Os materiais utilizados no experimento foram:

- Spectroil M/C (versão comercial), espectrômetro para análise de óleo;
- Recipientes para coleta de amostra de óleo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Condições do ensaio

Estabeleceu-se, inicialmente, um ensaio composto de três etapas (uma para cada combustível) com durações de 30 h cada uma, equivalentes, nas condições do teste, a períodos de troca de óleo lubrificante de 3.000 km, períodos estes comuns em motores de tecnologia semelhante à do motor utilizado neste estudo. No entanto, os resultados da análise do óleo lubrificante usado na primeira etapa decretaram o fim precoce da vida útil do óleo.

Esse fato fez com que fosse levantada a hipótese de que, ao iniciar a primeira etapa do ensaio, o motor, por ter poucas horas de funcionamento e peças com montagens ainda muito justas (motor não-amaciado), tenha exercido um grande esforço sobre o lubrificante, impondo a esse uma alta taxa de degradação. No entanto, 30 h de funcionamento revelaram-se suficientes para proporcionar amaciamento ao motor. Portanto, com o motor impondo um esforço menor (motor amaciado), a taxa de degradação do óleo lubrificante seria menor. Com isso, a vida útil do óleo lubrificante seria suficiente para atender aos requisitos de lubrificação nas 30 h de cada etapa. Realizou-se a etapa 2, como uma réplica da etapa 1, com o mesmo combustível e mesmas condições de ensaio (Tabela 18).

Para investigar as conseqüências de um período maior de ensaio sobre as propriedades do lubrificante, realizou-se, após as quatro etapas, uma etapa adicional (etapa 5) com o mesmo combustível e uma condição de ensaio semelhante à da etapa 2,

mas com duração de 60 h. A sequência de etapas realizadas no ensaio dinamométrico do motor está descrita no Tabela 18.

Tabela 18 - Descrição da duração e dos combustíveis das etapas do ensaio

Etapa	Duração	Combustível
1	30 h	B10 – óleo diesel (tipo interior) e biodiesel (de soja e nabo forrageiro)
2	30 h	B10 – óleo diesel (tipo interior) e biodiesel (de soja e nabo forrageiro)
3	30 h	Óleo diesel (tipo interior)
4	30 h	B10 – óleo diesel (tipo interior) e biodiesel ultra puro (de soja)
5	60 h	B10 – óleo diesel (tipo interior) e biodiesel (de soja e nabo forrageiro)

Em função do grande número de dados obtidos no monitoramento do motor, foram calculadas as médias desses valores para cada etapa do ensaio dinamométrico. Coletaram-se dados de rotação do motor, de carga de frenagem, de consumo de combustível, de temperatura da água e temperatura do óleo lubrificante, além de temperatura, pressão e umidade relativa do ar atmosférico. Isso possibilitou delinear sob quais condições de ensaio foi realizada cada etapa. Os valores médios registrados estão na Tabela 19 e na Figura 15. Devido à maior semelhança entre as condições de ensaio, os combustíveis serão comparados com base nos resultados das etapas 2, 3 e 4.

Tabela 19 - Delineamento das condições de ensaio do motor

Dados monitorados	Unidade	Etapas do ensaio dinamométrico				
		Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5
Rotação do motor	Rpm	2.487	2.476	2.500	2.500	2.506
Carga de frenagem	N.m	40	40	40	40	44
Consumo horário	g/h	3.166	3.090	3.157	3.236	3.326
Temperatura da água	°C	73	76	76	79	74
Temperatura do óleo	°C	92	94	94	95	90

Figura 15 - Delineamento das condições de ensaio do motor

5.2 Contaminações simuladas

No intuito de se obter uma referência do efeito do uso de biodiesel como combustível sobre as propriedades do óleo lubrificante, adicionou-se B10 (óleo diesel com 10% biodiesel ultra puro de soja) e água às amostras de óleo lubrificante sem uso, para avaliar o efeito individual de cada um na aparência, odor, viscosidade e ponto de fulgor. A Tabela 20 reúne o conjunto dessas amostras e os testes aplicados para determinar suas propriedades.

Tabela 20 - Testes aplicados para avaliar propriedades físico-químicas das amostras de óleo lubrificante de contaminação simulada por água e combustível B10

Teste	Método	Amostras de contaminação simulada							
		Água	B10 (soja)						
		1,0%	0,5%	1,0%	2,0%	3,0%	4,0%	5,0%	10%
Aparência	Visual	X	X	X	X	X	X	X	X
Odor	Olfato	X	X	X	X	X	X	X	X
Água (destilação)	ASTM* D 95	X							
Viscosidade a 40 °C	Reometria	X	X	X	X	X	X	X	X
Ponto de fulgor	ASTM D 92		X	X	X	X	X	X	

*American Society for Testing and Materials (ASTM)

** "X" indica que o teste foi aplicado à amostra

Constatou-se que a amostra de lubrificante contaminada com 1% de água não apresentou alteração no odor. Quanto à aparência, inicialmente verificou-se uma

separação em duas fases. Isso se deve ao fato de que a contaminação por presença de até 400 ppm de água causa sua dissolução e o turvamento da amostra de óleo e que quantidades maiores provocam sua aglutinação e assentamento (SNOOK, 1968).

Após a agitação com um bastão de vidro, o óleo permaneceu translúcido e o volume de água se distribuiu em bolhas por toda a mistura. Decorridos 7 dias, a mistura se tornou opaca e observou-se uma camada branca no fundo do recipiente (Figura 16). Essa aparência evidenciou a presença de água e não seria possível visualizá-la tão bem em uma amostra de óleo usado em um motor diesel, que rapidamente adquiriria uma coloração preta devido à fuligem da queima do combustível.

Figura 16 - Fotografias da aparência da amostra de óleo lubrificante com contaminação de 1% de água e do depósito de sedimentos no fundo do recipiente, após 7 dias.

Constatou-se, por destilação, a presença de 1% de volume de água contaminante dessa amostra de óleo lubrificante (Figura 17). Adotou-se o método padronizado ASTM D 95. Havia a possibilidade de utilizar o método Karl Fischer (ASTM D 1744), com o qual se poderiam determinar distintamente as quantidades de água livre e de água dissolvida. Tal método, porém, não se aplica a amostras de óleo usado no motor, mas apenas a óleos relativamente limpos (ERICKSON e TAYLOR Jr., 1986).

Figura 17 - Fotografias do teste do aparato de destilação e detalhe do volume de água destilado da amostra de óleo lubrificante contaminado com 1% de água

As amostras com ambas as fontes de contaminação (água e combustível) foram submetidas a testes de reometria a fim de avaliar os efeitos de cada contaminante sobre a viscosidade. Como resultado, foram obtidos valores de tensão e taxa de cisalhamento, indicadores das características reológicas dos fluidos.

Tabela 21 - Dados de viscosidade dinâmica das amostras de contaminação simulada do óleo lubrificante

Amostra de óleo lubrificante contaminada com	Viscosidade dinâmica (mPa.s)	Variação (%)
1% água (7dias)	97,6	+2,95
1% água	95,0	+0,21
Lubrificante puro	94,8	
0,5% B10 (soja)	91,9	-3,06
1% B10 (soja)	89,8	-5,27
2% B10 (soja)	87,2	-8,02
3% B10 (soja)	83,8	-11,60
4% B10 (soja)	81,5	-14,03
5% B10 (soja)	77,7	-18,03
10% B10 (soja)	54,2	-42,83

A partir dos dados de tensão e taxa de cisalhamento, construíram-se suas curvas de fluxo ou reogramas (Figuras 18 e 19), nos quais se constata a relação quase linear entre tensão e taxa de cisalhamento, que lhe confere um comportamento próximo do de um fluido newtoniano. Assim, a inclinação da reta representa a viscosidade do fluido newtoniano. Os dados de viscosidade dinâmica e a sua variação percentual devido à contaminação são apresentados na Tabela 21. As Figuras 18 e 19 mostram a variação da viscosidade das amostras de lubrificante em função do grau de contaminação.

Aponta-se, na Figura 18, a superposição das curvas de escoamento da amostra recém-contaminada por água (referida como “Lub 1% Água”) e do óleo lubrificante sem uso (referida como “Lub puro”), o que indica que não há diferença significativa de viscosidade entre as amostras. De fato, são valores próximos, 94,8 mPa.s para o óleo puro e 95,0 mPa.s para o óleo recém-contaminado com 1% de água. Destaca-se, ainda, o aumento da viscosidade para 97,6 mPa.s (< 3%) da mesma amostra contaminada decorridos 7 dias (referida como “Lub 1% Água (7 dias)”), ilustrado pela maior inclinação da curva. Esses resultados caracterizam como lenta a ação isolada da água no processo de degradação do lubrificante, e indicam que a contaminação por água aumenta sua viscosidade.

Figura 18 - Reogramas das amostras de óleo lubrificante contaminadas com 1% de água.

Figura 19 - Reogramas das amostras de óleo lubrificante contaminadas por B10 de soja.

O experimento com amostras de diversos graus de diluição por B10 mostrou que o óleo lubrificante tem sua viscosidade diminuída em função disso (Figura 19). Quanto maior o grau de diluição, maior a redução da viscosidade. A ação do combustível foi imediata sobre a viscosidade do lubrificante.

O teste do ponto de fulgor, se usado em combinação com um teste de viscosidade, pode constituir um método indireto de se detectar a contaminação por combustível de uma amostra de óleo lubrificante (SNOOK, 1968). Assim, em amostras com viscosidade baixa, um ponto de fulgor também muito baixo pode indicar a presença de combustível na amostra. A Figura 20 ilustra o abaixamento do ponto de fulgor provocado pela presença de combustível diluente da amostra de óleo lubrificante.

Figura 20 - Abaixamento do ponto de fulgor em função do grau de diluição por combustível de amostras simuladas de óleo lubrificante

Conforme Tabela 20 (p. 57), não se aplicou o teste do fulgor à amostra com 10% em massa de combustível. Limita-se a 5% o grau de diluição do lubrificante para que não ocorram problemas operacionais e recomenda-se a troca da carga de óleo se tal limite for ultrapassado (SNOOK, 1968).

Descartou-se, entretanto, a partir dessa simulação, o uso do método em vaso aberto tipo Cleveland para determinar a quantidade de combustível diluente, pois os resultados não permitiram identificar, de forma precisa, a quantidade de combustível que contaminava o lubrificante. Identificou-se, na Figura 20, que as amostras com concentrações de 1% a 3% entraram em ignição aproximadamente à mesma temperatura. Para amostras contaminadas com água, tal teste não se aplica.

5.3 *Análise das propriedades do óleo coletado no ensaio do motor*

Procedeu-se, ao final de cada etapa, à coleta de toda a carga de óleo lubrificante usado, após um mínimo de 10 min de funcionamento, com o motor ainda à temperatura de operação. Efetuou-se a drenagem através do cárter e armazenou-se o lubrificante em recipientes de vidro limpos, devidamente rotulados. Tal procedimento está de acordo com o preconizado por Erickson e Taylor Jr. (1986).

Antes de se retirar os volumes, necessários aos testes, do recipiente de armazenamento, realizou-se a homogeneização do seu conteúdo, de modo a se obterem amostras representativas da carga de lubrificante.

Na Tabela 22, listam-se os métodos analíticos utilizados para a análise das propriedades do óleo lubrificante coletado ao final de cada etapa do ensaio dinamométrico.

Tabela 22 - Testes aplicados para avaliar propriedades físico-químicas do óleo lubrificante sem uso e do coletado em cada etapa

Teste	Método	Amostras de óleo lubrificante usado nas etapas					
		sem uso	etapa 1	etapa 2	etapa 3	etapa 4	etapa 5
Aparência	Visual	X	X	X	X	X	X
Odor	Olfativo	X	X	X	X	X	X
Água (destilação)	ASTM D 95		X	X	X	X	X
Viscosidade a 40°C	ASTM D 445	X	X	X	X	X	X
	Reometria	X	X	X	X	X	X
Análise de elementos	EEA – RDE	X	X	X	X	X	X

Foram realizados os exames sensoriais, de aparência e odor, para cada amostra de óleo lubrificante. A amostra de óleo sem uso teve aparência límpida e transparente, com cor castanho-amarelada e odor característico de óleo novo. As amostras de óleo lubrificante usado no ensaio do motor exibiram o mesmo odor de “queimado” e aspecto opaco, de coloração preta, devido à fuligem do combustível dispersada.

5.3.1 Massa específica (ou densidade)

Os resultados da medição de massa e os valores calculados de massa específica das amostras de óleo lubrificante e de combustíveis utilizados nesse estudo são apresentados na Tabela 23, juntamente com valores especificados para tais produtos pela ANP e pelo Departamento Nacional de Combustíveis (DNC).

Tabela 23 - Comparativo dos valores de massa específica do óleo lubrificante sem uso e dos combustíveis utilizados

Amostra de substâncias	Temperatura (°C)	Massa (g)	Volume (cm ³)	Massa específica (10 ³ kg/m ³)	Massa específica de referência* (10 ³ kg/m ³)
Óleo lubrificante	26,1	8,7	10,0	0,87	0,88 (20 °C)*
Óleo diesel	25,5	4,25	5,0	0,85	0,82-0,88 (20 °C/4 °C)**
Biodiesel (de soja)	25,6	4,35	5,0	0,87	0,82-0,88 (20 °C/4 °C)***
B10 (de soja)	24,9	4,25	5,0	0,85	0,82-0,88 (20 °C/4 °C)***

* Fabricante do óleo lubrificante. **Portaria do DNC 032/97. ***Resolução ANP 42/04.

Constata-se, na Tabela 23, que os valores obtidos de massa específica tiveram um desvio em relação ao valor de referência, devido, principalmente, por terem sido apurados em temperaturas diferentes.

Destaca-se a diferença dos valores de massa específica do óleo diesel e do biodiesel. Como o sistema de injeção de motores diesel dosa volumetricamente o combustível, a maior densidade do biodiesel pode, segundo Van Gerpen (2004), compensar seu poder calorífico superior (PCS), tipicamente, menor do que o do óleo diesel. No entanto, a mistura B10 não mostrou diferença sensível de massa específica e de poder calorífico superior, comparada ao óleo diesel (Tabela 24).

Tabela 24 - Comparativo dos valores de poder calorífico e de massa específica

Amostra de combustível	Poder Calorífico Superior* (kJ/kg)	Massa específica (kg/L)	Poder Calorífico Superior (kJ/L)
Óleo diesel	44997,3	0,85	38247,7
Biodiesel (de soja)	39477,3	0,87	34345,3
B10 (de soja)	44220	0,85	37587

5.3.2 Viscosidade

Optou-se por determinar a viscosidade das amostras de óleo lubrificante empregando os métodos de viscosimetria capilar e de reometria. O teste com viscosímetros capilares é mais usual e foi padronizado pela ASTM (D 445) para testes com líquidos transparentes e opacos. O teste com um reômetro pode, entretanto, trazer mais informações sobre o comportamento das amostras de lubrificante e dos outros produtos usados neste experimento. Ambos os testes foram realizados para determinar a viscosidade à 40°C.

O teste de viscosimetria capilar demandou a montagem de uma bancada utilizando o aparato disponível (viscosímetro capilar, termômetro e banho termostatzado) e desenvolvendo outros (dedo-frio e suportes da bancada), de forma a atender ao aparato descrito no método padronizado.

Os resultados do teste das amostras do óleo lubrificante sem uso e dos usados a cada etapa do ensaio estão descritos na Tabela 25. Calculou-se a viscosidade cinemática determinando-se a média aritmética do produto do tempo de escoamento medido e da constante de calibração para cada bulbo do viscosímetro a uma dada temperatura. O método ASTM D 445 estabelece, também, o procedimento para o cálculo da

viscosidade dinâmica pelo produto dos valores de viscosidade cinemática e de massa específica medidos à mesma temperatura. Comparando-se os valores de viscosidade, verifica-se que os tempos de escoamento das amostras de lubrificante usado no ensaio diminuíram em relação ao do óleo sem uso. Isso significa que suas viscosidades diminuíram, permitindo ao fluido escoar mais facilmente pelo tubo capilar, devido à menor tensão de cisalhamento.

Tabela 25 - Comparativo de viscosidade cinemática, massa específica e viscosidade dinâmica das amostras de óleo lubrificante usado em cada etapa e de óleo sem uso

Amostra de óleo lubrificante	Temperatura (°C)	Tempo		Viscosidade cinemática* (mm ² /s ou cSt)	Massa específica (kg/m ³)	Viscosidade dinâmica (mPa.s ou cP)
		Bulbo 1 (s)	Bulbo 2 (s)			
Sem uso	41,1	920,71	1089,00	108,66	870	94,53
Etapa 1	41,9	621,98	733,16	79,82	850	67,85
Etapa 2	41,5	810,69	954,85	95,48	850	81,16
Etapa 3	43,5	807,46	937,33	94,41	840	79,30
Etapa 4	40,6	883,83	1040,00	104,04	860	89,47

*Para o cálculo da viscosidade cinemática foram utilizadas constantes de calibração a 40 °C do viscosímetro capilar: constante do bulbo 1 = 0,11764; constante do bulbo 2 = 0,10010.

Os experimentos de reometria permitiram identificar alterações do comportamento viscoso do óleo lubrificante. Comparando-se os resultados das amostras com o padrão verificado no óleo novo, constatou-se que todas as amostras ofereceram resistências menores ao movimento giratório do sensor, devido às menores tensões de cisalhamento dos fluidos, isto é, valores menores de viscosidade. Os dados de viscosidade dinâmica das amostras de óleo usado, obtidos por ambos os métodos, estão descritos na Tabela 26.

Tabela 26 - Comparativo dos valores viscosidade dinâmica das amostras de óleo usado e sua variação em relação ao óleo sem uso, obtidos por reometria e viscosimetria capilar

Amostras de óleo Lubrificante	Temperatura (°C)	Reometria	Temperatura (°C)	Viscosimetria capilar
		Viscosidade Dinâmica (mPa.s ou cP)		Viscosidade Dinâmica (mPa.s ou cP)
Sem uso	40,02	94,8	41,1	94,53
Etapa 1	39,94	66,6	41,9	67,85
Etapa 2	39,98	87,0	41,5	81,16
Etapa 3	39,86	89,0	43,5	79,3
Etapa 4	40,00	90,7	40,6	89,47
Etapa 5	39,96	88,6		

Foram obtidos resultados diferentes para a viscosidade dinâmica através dos dois métodos (Tabela 26 e Figura 21). O desvio dos valores foi devido, principalmente, à diferença de temperaturas dos testes, visto que, a viscosidade varia inversamente à temperatura. O teste de reometria foi realizado com as amostras a uma temperatura média de 39,96°C com desvio padrão de 0,057°C, e na viscosimetria, com as amostras a uma média de 41,72°C e 1,105°C de desvio padrão. O controle de temperatura do reômetro se mostrou, portanto, mais preciso e fácil de ajustar. Assim, para comparar a variação da viscosidade entre as etapas, consideraram-se os valores obtidos através da reometria.

Figura 21 - Comparativo dos valores de viscosidade dinâmica obtidos por reometria e viscosimetria capilar

Observa-se, na Figura 22, o decréscimo da viscosidade das amostras de óleo usado em relação ao óleo sem uso. A maior queda da viscosidade ocorreu com a amostra da etapa 1, atingindo uma redução de 30% em relação ao óleo sem uso. Esse percentual ultrapassa os 25% estabelecidos como limite de redução da viscosidade de um óleo lubrificante usado e decreta o fim precoce da vida útil do óleo (SNOOK, 1968). Entretanto, todas as outras amostras das etapas continuavam em condições de uso.

Figura 22 - Comparativo da viscosidade dinâmica das amostras de óleo lubrificante

Entre os combustíveis avaliados, verificou-se que, sob condições semelhantes de teste, a redução da viscosidade atingiu 6% quando utilizado o diesel na etapa 3, enquanto que se limitou a 4% com a mistura B10 feita de biodiesel ultra puro de soja na etapa 4. O resultado da etapa 2 com o biodiesel de soja e nabo forrageiro foi ligeiramente pior, alcançando 8% de redução da viscosidade. Portanto, não houve diferença significativa na degradação do lubrificante, utilizando-se o B10 como combustível (Figura 22).

5.3.3 Contaminação por água

A destilação de cada amostra durou cerca de 40 min. Ao final do teste, todo o volume de água presente na amostra de óleo usado estava separado no tubo graduado. As quantidades de água encontradas nos 200 mL de amostra de cada etapa estão listadas na Tabela 27.

Tabela 27 - Comparativo do conteúdo de água em amostras de 200 mL de óleo lubrificante usado de cada etapa e de óleo lubrificante sem uso

Amostra de óleo Lubrificante (200 mL)	Quantidade de água (mL)	Porcentagem (%)
Sem uso	-	-
Etapa 1	3,000	1,500%
Etapa 2	0,200	0,100%
Etapa 3	0,225	0,113%
Etapa 4	0,455	0,228%

Verifica-se, na Tabela 27, que o teor de água na amostra de lubrificante usado na etapa 1 atingiu 1,5% do volume. Esse percentual excede o limite de 1% de água para óleos de uso automotivo (SOLOTEST, 2002). Contudo, os resultados das etapas 2, 3 e 4 revelaram que o óleo lubrificante poderia ser usado por um período de tempo ainda maior. Segundo Snook (1968), deve-se, porém, ficar alerta para as concentrações acima de 0,1%. Assim, verificou-se que o uso do B10 derivado de soja e nabo forrageiro levou a um resultado ligeiramente positivo em relação ao diesel; e que, apesar do conteúdo de água no óleo lubrificante ter sido maior com B10 de soja ultra puro como combustível, o valor não excedeu o limite estabelecido.

5.3.4 Análise de elementos

O instrumento usado nesse teste identificou, nas amostras de óleo lubrificante, traços de 17 elementos de origens diferentes – aditivos, contaminantes e partículas de desgaste – cujas concentrações indicam o estado de degradação do óleo. Os resultados obtidos na espectrometria das amostras estão apresentados na Tabela 28.

Os resultados do teste das amostras de óleo usado foram comparados com o do óleo novo, cujos elementos são aditivos e contaminantes. Assim, ficaram evidentes as partículas de desgaste que têm sua concentração elevadas nas amostras de óleo usado, principalmente em condições severas de serviço e de motor não-amaciado.

Tabela 28 - Comparativo do conteúdo de partículas nas amostras de óleo lubrificante, ordenados decrescentemente pelos resultados do óleo sem uso.

Grupo	Origem	Elemento	Amostras de óleo lubrificante					
			Sem uso	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5
1	A, C	Cálcio (Ca)	2830,5	2745	2557	2832	2759,5	3022
	A, D	Zinco (Zn)	1354	1429	1466	1448,5	1406,5	1570
	A, C	Fósforo (P)	1249,5	1055	1037	1277,5	1199,5	1181
2	A	Molibdênio (Mo)	78,7	36,2	45,3	75,2	59,6	67
	A	Bário (Ba)	36,5	8,2	0	6,05	10,4	5,6
	A, C	Silício (Si)	12,25	9,3	7,7	10,95	8,5	10,1
	A, C	Magnésio (Mg)	10,65	15	7,4	9,35	7,7	8,7
3	A, C	Boro (B)	3,35	6,8	1,9	2,7	2,9	2,9
	C	Sódio (Na)	3,2	10,1	6,3	5,65	3,9	5,5
4	C, D	Ferro (Fe)	1,45	164	29,9	22,3	12,3	43,4
	C, D	Alumínio (Al)	1	13,6	3,3	2,75	1,9	4,1
	C, D	Vanádio (V)	0,6	1,3	0,6	0,6	0,7	0,1
	C	Estanho (Sn)	0,35	0	0	0	0	0
	C, D	Chumbo (Pb)	0,25	19,4	3,5	2,25	1,4	2,4
	D	Níquel (Ni)	0,05	1	0,5	0,35	0,2	0,6
	D	Cobre (Cu)	0,05	37	10,3	5,6	3,2	14,4
	D	Cromo (Cr)	0	8,5	2	1,2	0,8	1,7

*Classificação dos elementos: A - aditivo; C - contaminante; D - desgaste.

Inicialmente, fez-se a análise da amostra do produto sem uso, arranjando seus elementos em ordem decrescente de quantidade (Tabela 28). Ficaram evidenciados quatro grupos distintos, segundo a ordem de grandeza da concentração de partículas.

O primeiro grupo, classificado na Tabela 28, reúne os elementos Zn, P e Ca, os quais se apresentam nas maiores concentrações no óleo sem uso. A composição química evidencia que Zn e P estão presentes no óleo lubrificante, no aditivo alquil-ditiofosfato de zinco, aditivo esse contido em concentração de 1% a 5% na composição química do óleo lubrificante selecionado para o ensaio (Tabela 13, p.48). Segundo Barnes (2005), o Ca é encontrado em aditivos detergentes e fontes de contaminação como pó de cimento dentre outras. Destaca-se que o Ca é uma das substâncias limitadas na composição do biodiesel pela ANP (BRASIL, 2004).

Observa-se que o segundo grupo é formado pelos elementos Mo, Ba, Si e Mg, presentes em quantidade ainda significativa, com grande probabilidade de que sejam aditivos e não contaminantes. Segundo Barnes (2005), Mo e Ba se apresentam, respectivamente, em aditivos de extrema pressão e aditivos detergentes; Si pode ser um contaminante vindo da poeira do ar e/ou estar em um aditivo anti-espuma; e o Mg está presente em aditivos detergentes e na água do mar. Juntamente com o Ca, o Mg é limitado pela ANP na composição do biodiesel (BRASIL, 2004).

Os elementos do terceiro grupo são B e Na, presentes em quantidades não muito grandes na amostra de óleo sem uso. O boro faz parte da formulação de aditivos detergentes e de extrema pressão; o sódio é considerado um contaminante e está presente em aditivos de radiador, água do mar e processos químicos cáusticos (BARNES, 2005). A ANP também limita o Na, que é usado na forma de hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador no processo de transesterificação do biodiesel.

O quarto grupo é formado pelos elementos Fe, Al, V, Sn, Pb, Ni, Cu e Cr. Não foram encontrados traços de cromo na amostra de lubrificante sem uso. Foram detectadas quantidades ínfimas de cobre e de níquel. Fe, Al, V, Sn e Pb, elementos típicos de partículas de desgaste, se apresentaram em concentrações de até 1,45 ppm e podem ser considerados contaminantes na amostra de óleo sem uso.

Para analisar as amostras de lubrificante coletado nas cinco etapas, rearranjaram-se, em ordem decrescente, as concentrações encontradas na amostra da etapa 1 (Tabela 29). O uso do óleo lubrificante no motor, de modo geral, fez surgir

partículas de desgaste dos componentes do motor e contaminantes externos – do ar atmosférico e do combustível.

Tabela 29 - Comparativo do conteúdo de partículas nas amostras de óleo lubrificante

Origem	Elemento	Sem uso	Amostras de óleo lubrificante				
			Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5
A, C	Cálcio (Ca)	2830,5	2745	2557	2832	2759,5	3022
A, D	Zinco (Zn)	1354	1429	1466	1448,5	1406,5	1570
A, C	Fósforo (P)	1249,5	1055	1037	1277,5	1199,5	1181
C, D	Molibdênio (Mo)	1,45	164	29,9	22,3	12,3	43,4
D	Bário (Ba)	0,05	37	10,3	5,6	3,2	14,4
A	Silício (Si)	78,7	36,2	45,3	75,2	59,6	67
C, D	Magnésio (Mg)	0,25	19,4	3,5	2,25	1,4	2,4
A, C	Boro (B)	10,65	15	7,4	9,35	7,7	8,7
C, D	Sódio (Na)	1	13,6	3,3	2,75	1,9	4,1
C	Ferro (Fe)	3,2	10,1	6,3	5,65	3,9	5,5
A, C	Alumínio (Al)	12,25	9,3	7,7	10,95	8,5	10,1
D	Vanádio (V)	0	8,5	2	1,2	0,8	1,7
A	Estanho (Sn)	36,5	8,2	0	6,05	10,4	5,6
A, C	Chumbo (Pb)	3,35	6,8	1,9	2,7	2,9	2,9
C, D	Níquel (Ni)	0,6	1,3	0,6	0,6	0,7	0,1
D	Cobre (Cu)	0,05	1	0,5	0,35	0,2	0,6
C	Cromo (Cr)	0,35	0	0	0	0	0

As amostras de óleo, usado no motor, apresentaram maiores concentrações dos elementos Fe, Pb, Cr, Ni, V, Al, Zn e Cu em relação ao óleo sem uso. Tais elementos são oriundos de partículas de desgaste dos componentes do motor (BARNES, 2005). As maiores concentrações foram encontradas na etapa 1, seguida pela etapa 5. Nessas etapas, as condições de serviço foram as mais severas, como observado nos resultados de viscosidade. Comparando os combustíveis pelas etapas 2, 3 e 4, nota-se que, de forma geral, os resultados de concentração desses elementos foram semelhantes, dessa forma, o desgaste não foi afetado pelo tipo de combustível usado (Figura 23).

Figura 23 - Concentrações dos elementos de desgaste nas amostras coletadas nas etapas do ensaio dinamométrico

Figura 24 - Concentrações dos elementos de aditivos e de contaminantes nas amostras coletadas nas etapas do ensaio dinamométrico

A Figura 24 apresenta as concentrações de elementos Ca, Zn, P, Mo, Mg, Na, Si, Ba e B. Observa-se que as concentrações dos traços de Mo e Ba, típicos de aditivos, tiveram o mesmo comportamento a cada etapa. As concentrações de Ca, Zn, P, Mg, Na,

Si e B tiveram um comportamento misto, pois têm origem em aditivos e contaminantes. Verifica-se que quanto maior o esforço exercido sobre o lubrificante, maior a redução dos aditivos e a contaminação por agentes externos. Assim, as menores concentrações de aditivos e as maiores de contaminantes foram encontradas na etapa 1, seguida pela etapa 5.

Comparando os combustíveis pelas etapas 2, 3 e 4, nota-se que não houve diferenças significativas entre os resultados de concentração desses elementos, dessa forma, o conteúdo de aditivos e de contaminantes não foi afetado pelo tipo de combustível usado (Figura 24).

6 CONCLUSÕES

Com os resultados deste experimento, pôde-se identificar que o uso de biodiesel diluído no óleo diesel na proporção de 10%, sob as condições do teste realizado, não teve efeito significativo sobre as propriedades físico-químicas do óleo lubrificante.

A degradação do lubrificante, quando o motor foi abastecido com B10, mostrou-se semelhante à verificada quando o abastecimento foi feito com óleo diesel. Não houve diferença nos resultados, tampouco, entre os dois tipos de biodiesel utilizados nos ensaios. Apesar de serem diferentes as origens vegetais – soja e mistura de soja e nabo forrageiro – dos combustíveis, ambos os tipos de biodiesel atendiam às especificações da ANP, as quais se mostraram suficientes para prevenir prejuízos na durabilidade do motor.

A simulação dinamométrica permitiu criar uma base única para a comparação dos combustíveis em termos de seus efeitos na degradação do lubrificante do motor. Observou-se que, em cada etapa, não houve dificuldades na partida a frio e a quente do motor, nem no funcionamento dos sistemas de controle e de aquisição de dados da bancada dinamométrica.

O motor não amaciado impôs, inicialmente, uma alta taxa de degradação ao óleo lubrificante. Essa condição de serviço foi tão severa que o óleo não resistiu às 30 h de funcionamento da etapa 1. Ao longo do ensaio, ficou evidente uma tendência de redução da taxa de degradação do óleo lubrificante e de desgaste dos componentes do motor em função do seu amaciamento.

A contaminação simulada do óleo lubrificante serviu para determinar os efeitos da água e do combustível isolados de variáveis presentes no sistema do motor. Constatou-se que a água age lentamente na degradação do óleo, o que foi verificado pela maior viscosidade da mistura após sete dias. A contaminação manual com combustível permitiu avaliar o uso dos valores de ponto de fulgor (em vaso aberto tipo Cleveland) e de viscosidade como um método indireto de determinação do grau de diluição da amostra. Não foi possível quantificar, de forma precisa, a diluição das amostras pelo teste do ponto de fulgor em vaso aberto Cleveland.

A análise das amostras de óleo lubrificante de cada etapa do ensaio dinamométrico permitiu avaliar suas propriedades de massa específica, viscosidade, contaminação por água e presença de elementos.

A mistura B10 não mostrou diferença sensível de massa específica em relação ao óleo diesel puro.

Verificou-se que a viscosidade das amostras de lubrificante usado diminuiu em relação à do óleo sem uso. A maior redução de viscosidade foi obtida na etapa 1, na qual o óleo trabalhou sob a condição de serviço mais severa. O uso de misturas B10 de ambas as origens vegetais teve resultados semelhantes ao do óleo diesel puro quanto à viscosidade.

Os resultados da destilação, para avaliar a condição do óleo quanto à contaminação por água, demonstraram que, nas etapas 2, 3 e 4, o óleo lubrificante poderia ser usado por mais tempo, requerendo-se, porém, maior atenção quanto à concentração desse contaminante. O lubrificante coletado na etapa 1, tinha quantidade excessiva de água, o que decretou o fim de sua vida útil.

A presença de elementos revelou que as condições de ensaio do motor mais severas, na etapa 1, determinaram a maior quantidade de elementos contaminantes e de desgaste dos componentes do motor. Pôde-se observar que o uso de B10 como combustível não ocasionou concentrações significativamente diferentes das resultantes do uso de diesel convencional.

Os resultados, obtidos neste estudo, enquadram-se em campos de interesse do Governo brasileiro, da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), de centros de pesquisa do biodiesel, fabricantes de combustíveis e lubrificantes, fabricantes de motores e autopeças e órgãos de defesa do consumidor – enfim, de todos

os setores envolvidos com o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PROBIODIESEL).

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As exigências advindas do tema deste trabalho nos levaram a explorar e aplicar as técnicas de análise de óleo e os ensaios de longa duração para avaliar a durabilidade do conjunto de elementos mecânicos de um motor. Consideramos, portanto, que a seqüência natural desse tipo de ensaio conduzirá a um estudo mais abrangente, que exigirá englobar conhecimentos de outras áreas, como a de materiais e a química.

São por isso oferecidas as sugestões seguintes para que, a partir do que foi aqui desenvolvido, se possam prosseguir, incrementar e refinar ensaios que permitam ampliar a participação do biodiesel na matriz energética brasileira.

- Estender a duração dos ensaios dinamométricos para cada tipo de combustível e verificar o efeito na degradação das propriedades do óleo lubrificante usado.
- Analisar um maior número de propriedades e verificar como essas se comportam, bem como acumular horas de ensaio e verificar o desgaste dos componentes vitais do motor.
- Coletar pequenas amostras durante cada etapa, de forma a permitir identificar a curva característica de variação das propriedades em função do tempo de uso do lubrificante. Isso possibilitaria prever um problema de funcionamento quando detectado um desvio em relação ao comportamento normal.
- Estudar o uso de misturas combustíveis com maiores proporções de biodiesel.
- Melhorar o sistema programável de controle de rotação e adotar uma seqüência padronizada para ensaio em regime transiente.

- Realizar ensaios dinamométricos simultâneos com dois motores idênticos, um deles abastecido com misturas de biodiesel e outro com óleo diesel puro.
- Avaliar os efeitos do biodiesel em motores com diferentes tecnologias de injeção.
- Avaliar os efeitos do biodiesel em componentes acessórios do motor, tais como filtros de combustível, separador de água, filtro de óleo e bomba injetora, entre outros.
- Complementar a avaliação com testes em veículos de frota.

8 BIBLIOGRAFIA

ALMEIDA, S. J. de. *Fonte alternativa de energia pelo aproveitamento dos óleos vegetais nos motores de ignição por compressão*. 115p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1980.

ANASTAPOULOS, G. et al. Lubrication properties of low-sulfur diesel fuels in the presence of specific types of fatty acid derivatives. *Energy & Fuels*, v.15, 2001, p.106-112.

API. American Petroleum Institute. *Motor Oil Guide*. [S. l.]: [s.n.], 1988. 30p.

AGARWAL, A. K.; BIJWE, J.; DAS, L. M. Wear assessment in a biodiesel fueled compression ignition engine. *Transactions of the ASME*, v.125, p.604-611, apr.2003

ATC. Technical Committee of Petroleum Additives Manufacturers in Europe. *Lubricant additives and the environment*. Leicester: European Chemical Industry Council, 1993. Disponível em: <http://www.atc-europe.org/showdoc.asp?doc_id=102>. Acesso em: 22 set.2005. (ATC document 49).

BEHAR, M. (Ed.). *Motores diesel*. Tradução de Joshuah de Bragança Soares et al. 4.ed. São Paulo: Hemus, 1978.

BERNA, V. S. D. (Ed.). Dicionário do Ambiente, *Jornal, Revista e Portal do Meio Ambiente*, Niterói, 2006. Disponível em: <http://www.jornaldomeioambiente.com.br/dicionario_ambiente/s.asp>. Acesso em: 16 ago.2006.

BEZERRA, A. C. N. *Proposta para implementação de uma bancada dinamométrica automatizada para ensaios em tempo real de motores de combustão interna do ciclo Otto*. 90p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2000.

BORGES, G. P. Aproveitamento de óleos vegetais brasileiros como combustíveis. *Anais da Associação Brasileira de Química*, v.3, 1944. p.206-209. (Chem. Abstr. 39: 50678).

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

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

BOSCH, R. *Manual de tecnologia automotiva*. 25.ed. Tradução de Helga Madjderey et al. São Paulo: Edgard Blücher, 2005.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuário estatístico. 2006. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/dados_estatisticos.asp>. Acesso em: 21 abr.2006.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP Nº. 42, de 24 de novembro de 2004a. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 9 dez. (ret. 19. 4.2005).

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP Nº. 310, de 27 de dezembro de 2001. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 28 dez.

BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia. “Proposta” de programa de testes/ensaios em motores no âmbito do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel: versão 2. Brasília: MCT/RCT, 2004b. (Documento). Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/PropostaProgTestes_Ensaios_Biodiesel18jan04_2.pdf>. Acesso em: 16 mar.2005.

BRASIL. Ministério da Indústria e do Comércio. Secretaria de Tecnologia Industrial. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais. Brasília: STI/CIT, 1985. 364p. (Série Documentos, 16).

BRAZIL uses of vegetable oil. *Chemical & Metallurgical Engineering*, [S. l.], v.50, may.1943. p.225.

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

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

CHANG, C.C.; WAN, S.W. China's motor fuels from tung oil. *Industrial and Engineering Chemistry*, 39, 1947. ACS Publications. p.1543-1548. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/cgi-bin/archive.cgi/iechad/1947/39/i12/pdf/ie50456a011.pdf>>. Acesso em: 5.out.2005

COSTA NETO, P. R. ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, jul/ago.2000, v.23, n.4, p.531-537.

CRNKOVIC, P. M.; SANTOS, A. M. O biodiesel e o canavieiro. *Canavieiro Paulista*, v.94, 29 abr.2005. p.11-12.

CRNKOVIC, P. M.; SILVA, M. V. I.; SANTOS, A. M. Análise térmica de biodiesel, diesel e mistura B10 para caracterização e avaliação do uso destes combustíveis em motores de ignição por compressão. *Simpósio do agronegócio de plantas oleaginosas, II*. Piracicaba, 2006.

DABDOUB, M. J. *Uso de novos combustíveis permitirá a redução das importações de diesel em no mínimo 33%* São Paulo, 2003. 4p. Disponível em: < http://www.dabdoub-labs.com.br/artigo_agencia_multi.htm>. Acesso em: 5 out.2003.

DESQUIBES, G.; ORIVEL, M.; FRANCE, B. P. L'analyse des huiles au service de la maintenance des machines. *Sitma Liaison.*, v.25, 1993. p12-17. Société des Ingénieurs et Technicien du Machinisme Agricole.

DORNELLES, R. *Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel*. Apresentado à 1ª Reunião do Grupo de Trabalho. Ministério das Minas e Energia: Rio de Janeiro, 2006.

ECKEY, E. W. *Vegetable fats and oils*. New York: Reinhold, 1954. (American Chemical Monograph Series)

ERICKSON, R. W. e TAYLOR Jr, W. V. Análise rápida de óleo. *Lubrificação*, n.2, 1986. Texaco do Brasil: Rio de Janeiro, 1986. p.13-24.

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

FERGUSON, C. R. *Internal combustion engines: applied thermosciences*. New York: John Willey, 1986.

FOX, M. F.; PICKEN, J. D.; PAWLAK, Z. The effect of water on the acid-base properties of new and used IC engine lubricating oils. *Tribology International*, v.23, 1990. p.183-187.

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

GASPARINI, C. T. Análises programadas de óleos lubrificantes como instrumento de manutenção preventiva. *Revista da Associação dos Técnicos Açucareiros e Alcooleiros do Brasil*, p.43-47, 1983b.

- HEYWOOD, J. B. Motor vehicle emissions control. In: SHER, E (Ed.). *Handbook of air pollution from internal combustion engines: pollutant formation and control*. San Diego: Academic Press, 1998. Parte 1.
- HSU, S. M. Molecular basis of lubrication. *Tribology International*, v.37, 2004, p.553-559.
- ITOKAZU, T. Agora o Brasil tem todo o petróleo que precisa. *Engenharia Automotiva e Aeroespacial*: ano 6, jan2006, n.25. p.12-15.
- ITOKAZU, T. Biodiesel: uma alternativa para o diesel. *Engenharia Automotiva e Aeroespacial*: ano 4, set2004, n.19. p.6-9.
- INT/FUNAT. Óleos vegetais – uma alternativa energética para o Brasil. Palestra apresentada no I SINERGE. Brasília: [s. n.], 1986.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource technology*, v.70. Elsevier, 1999.
- MARQUES NETO, J. A. *Avaliação da utilização do atual diesel (combustível) comercial brasileiro (ano de referência 2003-2004) para motores com gerenciamento eletrônico de combustível e sistema de recirculação de gases de escape (EGR), certificados pela legislação EPA 2004*. 125p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. 2003.
- MATTSON, F. H. e VOLPENHEIN, R. A. The specific distribution of fatty acids in the glycerides of vegetable fats. *Journal of Biological Chemistry*, jul.1961, n.236. p.1891-1894.
- NASTARI, A. Petrobras, 50 anos de inovação. *Scientific American Brasil*. ed. especial. n.3, dez.2003.
- NBB. Biodiesel basics. *The official site of the National Biodiesel Board*. Disponível em: <http://www.nbb.org/resources/biodiesel_basics/default.shtm>. Acesso em: 05 out.2005.
- NWAFOR, O. M. I.; RICE, G. Performance of rapessed methyl estes in diesel engine. *Renewable Energy*, v.6, n.3, p.335-342, 1995.
- OBERT, E. F. *Motores de combustão interna*. Tradução de Fernando Luiz Carraro. 2.ed. Porto Alegre: Globo, 1971.
- ODAJIMA, M. Trends in diesel exhaust gas control and engineers' expectations from tribology. *Tribology International*, v.27, n.1, Feb.1994. (Special issue "tribology for automobiles in Japan).
- OLIVEIRA, M. Soja na refinaria. *Revista Pesquisa Fapesp*, n.124, jun.2006. Disponível em: <<http://www.revistapesquisa.fapesp.br/?art=2983&bd=1&pg=1&lg=>>>. Acesso em: 01 jun.2006.

OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O. Biodiesel: uma experiência de desenvolvimento sustentável. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENERGIA, 9., 2002, Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro, Sociedade Brasileira de Energia. 2002. v.1, p.445-453.

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

OTTO, R. B. Gasolina derivada dos óleos vegetais. *Boletim de Divulgação do Instituto de Óleos Vegetais*, v.3, 1945. p.91-99. (Chem. Abstr. 41: 6690f.).

PARENTE, E. J. S. *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Tecnologias Bioenergéticas (Tecbio):* Fortaleza, 2003. Disponível em: <<http://www.redebaianadebiocombustiveis.ba.gov.br/index.php?id=94&prefixo=det&menu=biblioteca>>. Acesso em: 05 out.2005.

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

PEPLIS, A. M. G. *Caracterização térmica e viscoelástica de resina poliuretanas derivadas de óleo de mamona*. 155p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1991.

PENIDO FILHO, P. *Os motores de combustão interna*. Belo Horizonte: Hemi, 1983.

PETROBRAS. *Processo H-BIO: tecnologia* Petrobras para produção de óleo diesel renovável. Disponível em: <<http://www2.petrobras.com.br/tecnologia/port/hbio.asp>>. Acesso em: 15 abr.2006.

PIANOVSKI Jr., G. e VELÁSQUEZ, J. A. Perspectivas de utilização de biodiesel como substituto parcial do óleo diesel em motores automotivos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS TÉRMICAS, 9., 2002, *Proceedings of the ENCIT 2002*, Caxambú, MG: ABCM, 2002. (Paper CIT 02-0053)

POLITO, W. L. *Química dos materiais de revestimento: introdução*. [S. l.: s. n.], [200?].

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

RAKOPOULOS, C. D. et al. 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, nov.2006, p.3272-3287.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. *Biotechnologia, Ciência e Desenvolvimento*, ed.31, jul/dez.2003.

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

RICARDO, H. R. *The high-speed internal-combustion engine*. 4.ed. Glasgow: Blackie & Son, 1954.

RIFKIN, J. *A economia do hidrogênio*. Tradução de Roger Maioli dos Santos. São Paulo: M. Books do Brasil, 2003.

SANTOS, E. M. *Edmilson Moutinho dos Santos*: depoimento [17 mar.2005]. USP notícias 1ª edição. Rádio USP FM 93,7, São Paulo, 17 mar.2005. Disponível em: <<http://www.radio.usp.br/programa.php?id=27&edicao=050317>>. Acesso em: 25 mar.2005.

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

SCHUMACHER, L. G.; PETERSON, C. L.; VAN GERPEN, J. Engine oil analysis of diesel engines fueled with biodiesel blends. In: ANNUAL INTERNATIONAL MEETING, 2001, Sacramento. *Paper n. 01-6053*. Sacramento, ASAE, 2001.

SILVESTRE FILHO, G. D. *Comportamento mecânico do poliuretano derivado de óleo de mamona reforçado por fibra de carbono: contribuição para o projeto de hastes de implante de quadril*. 136p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2001.

SNOOK, W. A. Análise de óleos usados de motores. *Lubrificação*, v. 54, n. 9, 1968. Texaco do Brasil: Rio de Janeiro, 1978. p. 97-116.

SOLOTEST (2002). Solotest oil kit – vídeo de treinamento. Solotest Aparelhos para Mecânica do Solo Ltda., São Paulo, 2002

SOUZA, G R de. *Avaliação experimental da transferência de calor em fornalha flamotubular utilizando como combustível o biodiesel e o óleo diesel*. 87p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2005.

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

SUAREZ, P. A. Z. *Contribuições do Laboratório de Materiais e Combustíveis da Universidade de Brasília no desenvolvimento de processos para obtenção de combustíveis alternativos a partir de óleos vegetais*. Brasília: UnB, 2004. (Candidatura ao Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia – ano 2004, Área de Energia). Disponível em: <<http://www.recyt.org/files/PremioMercosul/PremioJovemPesquisador/TrabalhoJP07.pdf>>. Acesso em: 19 ago.2005.

TAT, M. E. e VAN GERPEN, J. H. The kinematic viscosity of biodiesel and its blends with diesel fuel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. v.76, n. 12, 1999. p.1511-1513.

TAYLOR, C. F. *Análise dos motores de combustão interna*. v.1 e 2. Tradução de Mauro Ormeu Cardoso Amorelli. São Paulo: Edgard Blücher, 1988.

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

TOLMASQUIM, M. T. (Org.). *Fontes renováveis de energia no Brasil*. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

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

TYSON, K. S. Biodiesel handling and use guidelines. Disponível em: [http: <http://www.eere.energy.gov/cleancities/blends/pdfs/5845.pdf>](http://www.eere.energy.gov/cleancities/blends/pdfs/5845.pdf). Acesso em: 05 out.2005

VAN GERPEN, J. H et al. Determining the influence of contaminants on biodiesel properties. *Society of Automotive Engineers Technical Paper Series*. SAE: Warrendale, 1997. (SAE Paper 971685)

VAN GERPEN, J. H. (2004). *The basics of engines and diesel fuels*. Disponível em: [http: <http://www.uidaho.edu/bioenergy/BiodieselEd/publication/03.pdf>](http://www.uidaho.edu/bioenergy/BiodieselEd/publication/03.pdf). Acesso em: 16 mar.2005.

**ANEXO - Desenvolvimento e implementação do
interfaceamento e do sistema de aquisição de dados e controle
de um dinamômetro hidráulico Schenk**

ANEXO - Desenvolvimento e implementação do interfaceamento e do sistema de aquisição de dados e controle de um dinamômetro hidráulico Schenk

* Trata-se da cópia do item 5.9 do relatório de atuação do funcionário Jorge Nicolau dos Santos, contratado para a função de Especialista em Laboratório do NETeF/EESC/USP.

Foi desenvolvido e implementado um novo interfaceamento e um sistema de aquisição de dados e controle digital para um dinamômetro hidráulico marca Schenk modelo Dynabar D3601E, cujo sistema original de controle e atuação analógico se encontrava danificado.

O interfaceamento desenvolvido constou inicialmente de duas unidades: uma interface opto-isolada de leitura do sensor de rotação do eixo do dinamômetro e uma interface digital de atuação sobre o motor de passo que substituiu o motor analógico original no controle da borboleta de acionamento do freio hidráulico.

A interface opto-isolada de leitura do sensor de rotação do eixo do dinamômetro foi desenvolvida para compatibilizar o sinal do sensor de rotação, uma senóide cuja amplitude era variável, com a entrada do leitor digital de frequência, que necessitava sinal digital com tensão compatível com a lógica TTL (0volts para o bit “0” e 5volts para o bit “1”). A interface conversora, cujo diagrama esquemático é mostrado no Diagrama 1, era composta por uma etapa de *clipagem* do sinal, uma etapa de amplificação saturada para conversão da senóide em onda quadrada, e uma etapa de isolamento ótica com a dupla função de normalizar a saída nos níveis de tensão TTL e garantir proteção aos circuitos digitais de leitura de frequência.

A interface digital de atuação sobre o motor de passo que substituiu o motor analógico de acionamento do freio hidráulico era composta de uma etapa digital e uma etapa de potência. A etapa digital compunha a lógica de acionamento *full-step* com duplo torque (sempre duas bobinas excitadas no passo), com apenas dois bits de entrada, segundo a tabela verdade do Diagrama 2. A etapa de potência constituía-se de transistores de potência trabalhando em corte e saturação, fornecendo a corrente de trabalho das bobinas do motor. O diagrama esquemático da interface do motor de passo está representado no Diagrama 3.

Diagrama 1 – Diagrama esquemático da interface opto-isolada de leitura do sensor de rotação do eixo do dinamômetro.

ENTRADAS		SAÍDAS (BOBINAS)			
CLOCK	DIREÇÃO	A	B	C	D
INICIALIZAÇÃO		1	1	0	0
0	X	A _{ant}	B _{ant}	C _{ant}	D _{ant}
1	X	A _{ant}	B _{ant}	C _{ant}	D _{ant}
0	B _{ant}	C _{ant}	D _{ant}	A _{ant}
1	D _{ant}	A _{ant}	B _{ant}	C _{ant}

Diagrama 2 – Tabela verdade da interface digital de atuação sobre o motor de passo.

Diagrama 3 – Diagrama esquemático da interface digital de atuação sobre o motor de passo.

O motor de passo utilizado possuía um passo de $1,8^\circ$, que era mantido pela excitação *full-step* da interface projetada. Uma redução de 3,6 vezes era provida por polias e correia dentada, resultando numa precisão de $0,5^\circ$ junto à borboleta de acionamento do freio hidráulico.

Foi realizado um estudo de resposta a degrau do sistema, produzindo degraus de diferentes passos e em várias rotações. Utilizando o método de Zigler-Nichols para cálculo dos parâmetros de um controle PID, chegou-se às constantes de controle proporcional, integral e derivativo. O resultado do estudo e do cálculo está exibido no Diagrama 4.

Foi desenvolvido um programa de aquisição e controle utilizando o programa Strawberry-Tree Workbench PC, executando o controle PID desde a aquisição da frequência de rotação do eixo do dinamômetro, processamento e comando digital do motor de passo através dos terminais de *CLOCK* e *DIREÇÃO* da interface do mesmo, e tendo como única variável de ajuste o *set-point* escolhido para a rotação. O diagrama deste programa pode ser visualizado nas Figuras 1 e 2.

O sistema de aquisição de dados e controle digital do dinamômetro hidráulico está atualmente na fase de sintonia dos parâmetros do controle PID, com o objetivo de encontrar constantes únicas que sejam satisfatórias para a maioria das situações de operação do dinamômetro.

Diagrama 4 – Resultado do estudo utilizando o método de Zigler-Nichols para cálculo dos parâmetros do controle PID para o dinamômetro.

Figura 1 - Controles e indicadores do software de aquisição e controle do dinamômetro utilizando o programa Strawberry-Tree Workbench PC.

Figura 2 - Diagrama do programa de aquisição e controle do dinamômetro utilizando o programa Strawberry-Tree Workbench PC.

Está também previsto como próxima fase do projeto, a ampliação da etapa de aquisição para monitorar também a resposta temporal do sinal da célula de carga, e subsequentemente o estudo do controle a torque constante também por controlador PID.