

CELSO RICARDO DE OLIVEIRA JOAQUIM

**VERIFICAÇÃO DO COMPORTAMENTO DA LUBRICIDADE DO ÓLEO
DIESEL VEICULAR COM ADIÇÃO DE ETANOL.**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia**

São Paulo

2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

CELSO RICARDO DE OLIVEIRA JOAQUIM

**VERIFICAÇÃO DO COMPORTAMENTO DA LUBRICIDADE DO ÓLEO
DIESEL VEICULAR COM ADIÇÃO DE ETANOL.**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia**

**Área de concentração:
Engenharia Mecânica**

**Orientadora:
Profa. Dra. Izabel Fernanda Machado**

São Paulo

2007

FICHA CATALOGRÁFICA

Joaquim, Celso Ricardo de Oliveira

Verificação do comportamento da lubricidade do óleo diesel veicular com a adição de etanol / C.R.O. Joaquim. -- São Paulo, 2007.

102 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica.

1.Engenharia mecânica 2.Combustíveis 3.Desgaste I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecânica II.t.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Maurício Assumpção Trielli pelas idéias que deram rumo ao trabalho, críticas que o tornaram sólido e auxílio quando os muros pareciam intransponíveis.

À Profa. Dra. Izabel Fernanda Machado pela orientação durante a etapa de finalização deste trabalho, dando à sua estrutura o rigor necessário para tornar-se uma dissertação.

Aos professores Dr. Amilton Sinatora, Dr. Deniol Tanaka e todos os membros do Laboratório de Fenômenos de Superfície, que me encaminharam nos estudos de Tribologia antes mesmo que este trabalho fosse iniciado.

Aos amigos e já Mestres Samantha Uehara e Fernando Fusco Rovai por terem me impulsionado nos momentos em que a dúvida fazia o caminho parecer mais comprido.

A toda a equipe do Laboratório de Motores do IPT, pelo apoio durante a realização do trabalho e pela convivência que cunhou aquela etapa da minha vida profissional.

À amiga Dra. Márcia Marie Maru por sempre compartilhar suas idéias e opiniões, que direta ou indiretamente auxiliaram na elaboração deste trabalho.

E à minha família e todos os amigos, que sempre me apoiaram na concretização de minhas aspirações.

RESUMO

Este trabalho verifica a lubricidade de misturas de álcool anidro em óleo diesel por meio do método de ensaio HFRR (*High Frequency Reciprocating Rig*), utilizado para prever o desgaste que o sistema de injeção de um veículo movido a óleo diesel pode sofrer em razão da capacidade lubrificante do combustível. A adição de álcool anidro ao óleo diesel veicular vem ao encontro das necessidades atuais de substituição completa ou parcial do uso de combustíveis de origem fóssil pelos provenientes da biomassa e, como em todas as pesquisas com combustíveis, deve-se haver um amplo trabalho em laboratório para verificação e validação dos combustíveis ou misturas formulados antes que estes sejam comercializados ou utilizados em grande quantidade, sendo que a lubricidade do combustível é um destes importantes parâmetros a serem avaliados.

Durante a execução dos primeiros ensaios de lubricidade com as misturas de álcool anidro em óleo diesel notou-se incoerência nos resultados de desgaste obtidos em relação àqueles que inicialmente esperava-se em função da composição dos combustíveis constituintes da mistura. Foram, então, realizados estudos do mecanismo de desgaste, do comportamento do combustível e do método de ensaio, sendo que uma modificação no equipamento e no procedimento de teste foi proposta, executada e validada para que, assim, fosse possível realizar os ensaios de lubricidade com as misturas dos combustíveis citados obtendo-se resultados confiáveis.

Palavras-chave: Lubricidade. Desgaste. Misturas álcool-diesel. Combustíveis.

ABSTRACT

A study in the lubricity behavior of blends of anhydrous ethanol in diesel fuel was carried on using the High Frequency Reciprocating Rig method, which is usually employed for predicting the wear that the fuel injection system of a diesel powered vehicle is subjected due to the degree of lubrication provided by the fuel. The addition of anhydrous ethanol to vehicular diesel fuel meets the present needs for the complete or partial replacement of the use of mineral origin fuels by fuels originating from biomass and, as occurs in all energetic researches, there must be a wide verification and validation work inside the laboratories prior to the introduction of these fuels or mixtures in the market. The lubricity of the resulting mixture is one of these important parameters.

During the initial batch of lubricity tests performed with the mixtures of anhydrous ethanol in diesel fuel it was noticed a contradictory behavior in the results of wear for this fuel when comparing to the results that were expected based on the lubricity of the constituents of the mixture tested individually. Due to this fact studies of the fuel composition, wear mechanism and test method were carried out and modifications in the test apparatus and test procedure were proposed, executed and validated, making possible to run the lubricity tests with the ethanol-diesel mixtures and obtain reliable results.

Keywords: Lubricity. Wear. Ethanol-diesel blends. Fuels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Variação do número cetano em função da quantidade de álcool anidro adicionada a um óleo diesel comercial (CARO et al., 2001). 21
Figura 2.2	Curva de destilação para um combustível diesel e para uma mistura com 15% de álcool e 2% de aditivo multifuncional (CARO et al., 2001).....23
Figura 2.3	Efeito da adição de álcool anidro na viscosidade cinemática do óleo diesel (HANSEN; ZHANG; LYNE, 2004).....24
Figura 2.4	Variação da tensão superficial de misturas álcool-diesel em função da concentração de álcool em suas composições (LI et al., 2004) .26
Figura 2.5	Exemplos de hidrocarbonetos parafínicos (a), olefínicos (b) e aromáticos (c) (SOLOMONS, 1996).28
Figura 2.6	Exemplos de produtos obtidos por meio da destilação de petróleo (EIA, 2007).....29
Figura 2.7	Sistema de injeção com bomba injetora em linha (CHALLEN e BARANESCU, 1999).....31
Figura 2.8	Bomba injetora em linha (ROBERT BOSCH LTDA., 2000).32
Figura 2.9	Principais componentes do sistema de injeção por pressão modulada (ROBERT BOSCH LTDA., 2000).33
Figura 2.10	Bomba injetora rotativa (ROBERT BOSCH LTDA., 2000).34
Figura 2.11	Grupos funcionais de uma bomba injetora rotativa (ROBERT BOSCH LTDA., 2000).....35
Figura 2.12	Principais pontos de desgaste observados em bombas injetoras rotativas (WAHNFRIED; BOLDO; DABAGUE, 2003).....35
Figura 2.13	Injetor com porta-injetor (ROBERT BOSCH LTDA., 2000).36
Figura 2.14	Proporcionalidade do coeficiente de atrito em um deslizamento lubrificado em função dos parâmetros combinados de viscosidade, velocidade de deslizamento e carga normal aplicada (HUTCHINGS, 1992).....39
Figura 2.15	Representação do regime de lubrificação por camada limite mostrando os grupos polares das moléculas adsorvidos na superfície do metal (STACHOWIAK, 2001).41

Figura 2.16	Processo de desgaste oxidativo causado por velocidades de deslizamento altas e falta de camada lubrificante (STACHOWIAK, 2001).....	42
Figura 2.17	Diagrama de transição IRG (HUTCHINGS, 1992).	43
Figura 2.18	Mecanismo de desgaste por adesão entre dois materiais com níveis de coesão molecular diferentes (STACHOWIAK, 2001).	44
Figura 2.19	Representação do aumento da zona de escorregamento de uma área de contato sujeita a forças tangenciais cíclicas crescentes (HUTCHINGS, 1992).	46
Figura 2.20	Garra do eixo de comando e roletes de uma bomba injetora rotativa submetida a teste de 1000 horas com diesel de teor de enxofre inferior a 5 ppm (WAHNFRIED; BOLDO; DABAGUE, 2003).	47
Figura 2.21	Diagrama esquemático dos ensaios BOTS e BOCLE (OWEN; COLEY, 1995).....	49
Figura 2.22	Diagrama esquemático do ensaio HFRR (OWEN; COLEY, 1995). ..	50
Figura 2.23	Representação do desgaste no corpo de prova do ensaio HFRR e orientação para efetuar as leituras no microscópio, segundo norma ISO 12156-1:1997.....	51
Figura 2.24	Influência da umidade na lubricidade de um óleo diesel (WEI; SPIKES; KORCEK, 1998).....	52
Figura 2.25	Correlação entre os resultados de testes em bancadas de durabilidade de bombas e em bancada HFRR (WAHNFRIED; BOLDO; DABAGUE, 2003).....	53
Figura 2.26	Lubricidade das frações individuais obtidas por fracionamento cromatográfico de óleo diesel comercial (1000 ppm de teor de enxofre) e de suas misturas (BARBOUR; RICKEART; ELLIOT, 2000).....	55
Figura 2.27	Lubricidade em função da viscosidade de misturas de frações apolares de óleos diesel de origens diversas (BARBOUR; RICKEART; ELLIOT, 2000).	56
Figura 2.28	Comportamento da lubricidade em função da concentração de componentes polares no combustível, mantendo-se fixa a viscosidade (BARBOUR; RICKEART; ELLIOT, 2000).....	57
Figura 2.29	Influência do aumento da concentração de componentes aromáticos na lubricidade do hexadecano (WEI; SPIKES, 1986).	59
Figura 2.30	Influência dos componentes nitrogenados e sulfurados na lubricidade do diesel base (WEI; SPIKES, 1986).....	59

Figura 2.31	Aumento de lubrificidade de um óleo diesel com a adição de compostos oxigenados (WEI; SPIKES, 2003).	60
Figura 3.1	Configuração esquemática do dispositivo de teste HFRR (PCS INSTRUMENTS LTD., 2003).....	62
Figura 3.2	Suporte do corpo-de-prova (a) e recipiente (b) normalizados para testes de combustíveis diesel (esq.) e sua montagem na máquina (dir.).....	63
Figura 3.3	Suporte do corpo-de-prova (a) e recipiente (b) para testes de combustíveis voláteis (esq.) e sua montagem na máquina (dir.), com a tampa.	63
Figura 3.4	Microscópio (esq.) e detalhe da guia do suporte e micrômetro, com sua direção de deslocamento indicada pela seta (dir.).	64
Figura 3.5	Desgaste no corpo-de-prova observado no microscópio (esq.), e os detalhes das linhas de referência do visor ocular do microscópio e da localização dos eixos x e y para a determinação do desgaste (dir.).	67
Figura 3.6	Recipiente de 25ml após usinagem e soldagem dos tubos para entrada (a) e saída (b) de combustível.	71
Figura 3.7	Bancada HFRR após as modificações para testes com renovação de combustível.....	73
Figura 3.8	Sistema de dosagem de combustível para os ensaios modificados.	74
Figura 4.1	Comparativo dos desgastes WSD e WS1,4 obtidos com o uso dos diferentes recipientes de combustível (métodos “ASTM” e “VOL”) ..	79
Figura 4.2	Comparativo dos desgastes WSD e WS1,4 obtidos com diferentes temperaturas de ensaio.	81
Figura 4.3	Gráfico dos resultados dos ensaios das misturas álcool-diesel	84
Figura 4.4	Gráficos dos resultados dos ensaios com os componentes individuais das misturas álcool-diesel.	85
Figura 4.5	Comparativo de resultados entre os métodos ASTM e MOD.	89
Figura 4.6	Gráfico dos resultados com as misturas álcool-diesel.	91
Figura 4.7	Escala de polaridade dos grupos orgânicos (ELMHURST COLLEGE, 2007).....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Composição típica de um óleo diesel comercial (WEI; SPIKES, 1986).....	29
Tabela 3.1	Características e faixas de operação do equipamento de ensaio....	61
Tabela 3.2	Condições de ensaio dadas pelas normas ASTM D6079-99 e ISO 12156-1:1997.....	62
Tabela 4.1	Resultados dos ensaios de repetitividade com o combustível de referência de baixa lubricidade	77
Tabela 4.2	Resultados dos ensaios de repetitividade com o combustível de referência de alta lubricidade	77
Tabela 4.3	Resultados dos ensaios de repetitividade com um diesel de 1300 ppm de enxofre	78
Tabela 4.4	Resultados dos ensaios de repetitividade com um querosene de 100 ppm de enxofre	78
Tabela 4.5	Desgastes WSD e WS1,4 obtidos quando do uso de recipientes de combustível diferentes.	79
Tabela 4.6	Desgaste WSD e WS1,4 obtidos em ensaios com temperaturas de 25°C e 60°C.	80
Tabela 4.7	Resultados dos ensaios com misturas álcool-diesel.....	83
Tabela 4.8	Resultados dos ensaios com os componentes individuais das misturas álcool-diesel.....	85
Tabela 4.9	Resultados da análise do teor de álcool após ensaios com renovação de combustível.	86
Tabela 4.10	Resultados dos ensaios de verificação de repetitividade pelo método ASTM.....	88
Tabela 4.11	Resultados dos ensaios de verificação de repetitividade do método MOD.....	89
Tabela 4.12	Resultados dos ensaios com misturas álcool-diesel.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEAC	Álcool Etílico Anidro Combustível
AEHC	Álcool Etílico Hidratado Combustível
ANP	Agência Nacional do Petróleo
ASTM	American Society for Testing and Materials
BOCLE	Ball Over Cylinder Load Evaluator
BOTS	Ball Over Three Seats
CIMA	Comitê Interministerial do Açúcar e do Álcool
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EHD	Elasto-hidrodinâmico
EHN	Etilexil Nitrato
GT	Grupo Técnico
HCF	Humidity Correction Factor
HD	Hidrodinâmico
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
HFRR	High Frequency Reciprocating Rig
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
IRG	International Research Group
ISO	International Organization For Standardization
LVDT	Linear Variable Differential Transformer
MOD	Método modificado
OECD	Organization for Economic Co-operation and Development
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
PWR	Pump Wear Rating
RVP	Reid Vapour Pressure
SLBOCLE	Scuffing Load Ball Over Cylinder Load Evaluator
VOL	Método VOL
WSD	Wear Scar Diameter

LISTA DE SÍMBOLOS

T_{10}	Temperatura para destilação de 10% do volume do fluido
U	Velocidade de deslizamento
W	Carga normal aplicada por unidade de comprimento
η	Viscosidade dinâmica
μ	Coefficiente de atrito
h	Espessura do filme de fluido
R	Rugosidade superficial
x	Diâmetro maior da superfície desgastada
y	Diâmetro menor da superfície desgastada
$WS_{1,4}$	Diâmetro de desgaste corrigido

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1. Misturas álcool-diesel.....	17
2.1.1. Características de uma mistura álcool-diesel.....	18
2.1.1.1. Miscibilidade.....	18
2.1.1.2. Mudança das características do diesel	19
2.1.1.3. Aditivação.....	26
2.1.1.4. Componentes do diesel.....	27
2.1.1.5. Hidrotratamento.....	30
2.2. Sistemas de injeção de combustível	31
2.2.1. Bombas injetoras em linha.....	32
2.2.2. Sistemas de injeção de pressão modulada	33
2.2.3. Bombas injetoras rotativas.....	33
2.2.4. Bicos injetores.....	36
2.3. Lubricidade	38
2.3.1. Tópicos gerais de desgaste	38
2.3.1.1. Regimes de lubrificação	38
2.3.1.2. Tipos de desgaste	42
2.3.2. Estudo da lubricidade	46
2.3.2.1. Histórico	46
2.3.2.2. Ensaio HFRR	49
2.3.2.3. Correlação do ensaio HFRR com o desgaste em bombas injetoras.....	52
2.3.2.4. Estudos preliminares de lubricidade diesel	54
2.3.2.5. Influência da viscosidade	54
2.3.2.6. Influência dos componentes.....	57
3. MATERIAIS E MÉTODOS DE ENSAIOS.....	61
3.1. Equipamento utilizado.....	61
3.1.1. Bancada HFRR.....	61
3.1.2. Microscópio óptico	64
3.2. Normas e procedimento de ensaio	65
3.3. Métodos de ENSAIOS.....	68
3.3.1. Determinação da repetitividade do método	68
3.3.2. Comportamento dos resultados em função do volume.....	68
3.3.3. Comportamento dos resultados em função da temperatura	69
3.3.4. Ensaio com as misturas álcool-diesel	69
3.3.5. Modificação do método de teste	70

3.3.6.	Verificação da eficácia da modificação	72
3.3.7.	Ensaios com misturas álcool-diesel pelo método modificado	74
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	76
4.1.	Testes de verificação do equipamento.....	76
4.1.1.	Repetitividade	76
4.1.2.	Volume de combustível testado	78
4.1.3.	Temperatura de ensaio.....	80
4.2.	Misturas álcool-diesel.....	83
4.3.	Comprovação do método de ensaio modificado	86
4.3.1.	Retenção de álcool	86
4.3.2.	Comportamento da modificação	87
4.4.	Ensaios com misturas álcool-diesel	90
5.	CONCLUSÕES	93
6.	TRABALHO FUTUROS.....	95
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96
	APÊNDICE A - CÁLCULOS ISO	100
A.1.	Condições do ambiente para ensaio.....	100
A.2.	Diâmetro médio de desgaste não corrigido.....	100
A.3.	Pressão absoluta de vapor inicial	101
A.4.	Pressão absoluta de vapor final.....	101
A.5.	Pressão absoluta de vapor média.....	102
A.6.	Diâmetro de desgaste corrigido	102

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de motores de combustão interna é guiado por diversas diretrizes, dentre as quais pode-se destacar a preocupação com o aumento de sua eficiência de funcionamento, o aumento de sua durabilidade e a diminuição do nível de emissão de poluentes gerados durante a queima do combustível, sendo este último o item que tem demandado mais preocupação nas últimas décadas.

Para motores Diesel, em particular, a preocupação com o nível de poluição gerado determinou importantes mudanças no formato de suas câmaras de combustão e em seu sistema de injeção de combustível. Sistemas mecânicos de alimentação do motor estão gradativamente dando lugar a sistemas eletrônicos, superiores na capacidade de dosar o combustível na quantidade e tempo corretos para uma queima mais eficaz e menos nociva ao meio ambiente (GOMES et al., 2003).

Parte desta necessidade de uma queima mais limpa nos motores é devida às legislações ambientais vigentes que, periodicamente, determinam metas de redução de poluentes a serem cumpridas pelos fabricantes de motores e veículos. No Brasil, tais regulamentações são dadas pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) que estabeleceu os patamares de emissão de poluentes que entraram em vigor no início de 2006 e os que ainda entrarão em vigor no início de 2009, programas estes chamados, respectivamente, de PROCONVE P-5 e PROCONVE P-6 (PROCONVE, resolução 315 de 29/10/2002).

Mesmo com todos os avanços feitos pelos fabricantes de motores, é sabido que o cumprimento das metas de redução de poluentes somente será totalmente possível com alterações, também, no combustível utilizado. Nesta linha de desenvolvimento de combustível, já existem formulações de óleo diesel que são capazes de fazer com que os motores novos atendam às legislações que entrarão em vigor. A maior diferença na formulação destes combustíveis, em relação aos atuais, está na quantidade de enxofre contida em sua composição (geralmente inferior a 50 ppm,

contra 2000 ppm dos combustíveis atuais¹). A diminuição do teor de enxofre no diesel faz com que se reduza o teor de dióxido de enxofre (SO₂) emitido pelo motor durante a queima, além de baixar os níveis de formação de material particulado. Pelo fato de menos partículas sólidas serem geradas e transportadas pelo escapamento em razão desta redução no material particulado, torna-se possível o uso de sistemas de pós-tratamento do gás de escape baseados em oxidação catalítica, que reduzem a emissão de poluentes gasosos como os óxidos de nitrogênio (NOx).

No entanto, o processo de hidrotreatamento pelo qual o óleo diesel deve passar para ter o seu teor de enxofre reduzido também é responsável pela remoção de alguns componentes polares e aromáticos policíclicos de sua composição (SPIKES; MEYER, 1994). Tais componentes desempenham um papel fundamental na lubricidade do óleo diesel, uma característica importante visto que a maior parte dos sistemas de injeção mecânicos para motores diesel tem o próprio combustível como agente de lubrificação.

Além da diminuição da quantidade de enxofre no diesel, uma outra alternativa para reduzir os níveis dos poluentes descritos anteriormente é o uso de combustíveis com uma maior quantidade de elementos oxigenados em sua composição. Durante a queima em condições de excesso de combustível na câmara de combustão, o carbono, que antes iria dar início à formação de material particulado, poderá unir-se ao oxigênio presente no combustível, formando óxidos de carbono (HANSEN; ZHANG; LYNE, 2004). O álcool etílico, devido à sua grande disponibilidade no mercado e ao seu preço, é um combustível oxigenado com grande potencial econômico e estratégico para adição ao óleo diesel. No entanto, devido a algumas de suas características físico-químicas, sua adição ao óleo diesel não pode ser feita sem uma devida aditivação, de modo que a mistura resultante não perca as propriedades fundamentais do óleo diesel, especificadas pela Agência Nacional do

1 De acordo com a resolução ANP n. 15, de 17/07/2006, o óleo diesel comercializado nas regiões metropolitanas do Brasil deve possuir um teor máximo de 500 ppm de enxofre, enquanto que, nas demais regiões, o teor pode ser de 2000 ppm, no máximo. Estuda-se a viabilidade de estabelecer o limite de 50 ppm de enxofre para o ano de 2009, no entanto ainda não há portaria legal determinando esta especificação.

Petróleo (ANP) e cuja mais recente resolução que regulamenta tais propriedades é a número 15, de 17/07/2006.

O uso de misturas álcool-diesel, em um primeiro momento, é focado para o consumo de grandes frotas de veículos de transporte de carga ou público e não para o usuário final, pois sua elaboração requer o uso de álcool anidro (não disponível em postos de combustível) e dosagem correta da quantidade de aditivo para evitar sua separação do óleo diesel. Outro fator que direciona ainda mais este combustível a este mercado é que, pelo fato de as misturas, quando produzidas, serem feitas em grandes lotes, torna-se mais fácil o controle da origem dos combustíveis que a compõem, eliminando o risco de utilização de combustíveis adulterados, o que comprometeria as características físico-químicas necessárias para o uso das misturas em motores.

Este trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento da lubricidade de misturas álcool-diesel feitas a partir de óleos diesel com diferentes teores de enxofre e com a utilização de aditivo para manutenção das propriedades originais do óleo diesel. Os ensaios do trabalho são baseados no uso de um equipamento para medir lubricidade denominado HFRR (*High Frequency Reciprocating Rig*), porém modificado dada a necessidade de execução de testes com misturas de combustíveis com diferentes graus de volatilidade sem que haja a evaporação de um dos componentes durante o teste.

O estudo preliminar da lubricidade de misturas álcool-diesel antes de sua aplicação em larga escala deve ser mandatório, visto que diversas tecnologias de sistemas de injeção co-existem nos dias atuais e qualquer alteração no combustível deve ser feita sempre mantendo-o compatível com os sistemas mais antigos. Fatos que corroboram a necessidade de estudos preliminares de combustíveis modificados são os episódios ocorridos em países europeus no início dos anos 90, quando a adoção de combustíveis diesel com baixos teores de enxofre sem uma análise mais aprofundada em campo ou em laboratório provocou falhas em curto prazo nos componentes do sistema de injeção dos veículos devido a desgaste prematuro, causando prejuízos de ordem econômica visto que os principais prejudicados foram os veículos de transporte rodoviário de cargas (SPIKES; MEYER, 1994).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O estudo de lubricidade de misturas de álcool em diesel advém da necessidade de se conhecer o comportamento final das características de lubrificação do diesel depois de misturado com uma pequena quantidade de álcool. Dada a importância ambiental e econômica desta mistura de combustíveis, estudos devem ser feitos previamente à utilização em larga escala pois, sendo conhecida a ineficácia do etanol em proteger do desgaste as superfícies com a qual mantém contato, pode-se prever, então, que a adição do álcool ao diesel ocorrerá com detrimento da lubricidade deste último.

Para um estudo mais aprofundado do assunto, faz-se necessário um conhecimento prévio das características da mistura de combustíveis, dos mecanismos de desgaste atuantes no sistema de injeção do veículo que utilizará este combustível, dos agentes que, de fato, provêm a lubricidade, e do método de ensaio, conforme discutidos nos tópicos a seguir.

2.1. MISTURAS ÁLCOOL-DIESEL

A principal motivação técnica para o uso de etanol misturado ao óleo diesel como combustível de motores veiculares está na diminuição dos níveis de poluentes gerados durante a queima do combustível quando comparados com aqueles produzidos pelo motor operando com óleo diesel apenas, nas mesmas condições de funcionamento. Tais reduções ocorrem mais significativamente nas emissões de fuligem (fumaça negra) e material particulado, havendo também diminuições pequenas nos níveis de óxidos de nitrogênio (NOx) gerados (NIGRO, 1998).

Estudos para a substituição parcial do uso de óleo diesel por mistura de etanol a este combustível vêm sendo feitos desde o final da década de 70, quando a crise do petróleo alavancou a utilização do etanol como combustível automotivo no âmbito nacional (SANTOS; VALLE; GIANNINI, 2000). Em 1997 foi criado pelo Comitê

Interministerial do Açúcar e do Álcool, CIMA, o grupo técnico GT-2 “Viabilidade Técnica da Mistura Álcool-Diesel”, coordenado pelo Ministério da Ciência e Tecnologia, para o estudo deste assunto. O grupo era composto de órgãos de Governo Federal, Estadual e Municipal, instituições de pesquisa e empresas privadas envolvidas no assunto, tais como produtores de cana, químicas, montadoras e fabricantes de autopeças, sendo que seus primeiros estudos foram focados na formulação das misturas e na avaliação de desempenho, emissões de poluentes e durabilidade de motores utilizando estes novos combustíveis (NIGRO, 1998; SANTOS; VALLE; GIANNINI, 2000).

2.1.1. Características de uma mistura álcool-diesel

2.1.1.1. Miscibilidade

Segundo o relatório de Nigro (1998) e os trabalhos de Gerdes e Suppes (2001), a utilização de álcool como combustível total ou parcial em motores do ciclo Diesel pode ser efetuada das seguintes maneiras: (1) na forma pura, sendo necessária a adição de promovedor de cetano para melhorar sua capacidade de ignição por compressão; (2) por processo de fumigação, onde o álcool é pulverizado diretamente no coletor de admissão do motor já em funcionamento com uma pequena quantidade de óleo diesel; (3) por meio de injetor adicional para o álcool na câmara de combustão (dupla-injeção de combustível); (4) na forma de soluções instáveis de álcool hidratado e diesel misturados por meio de agitação; (5) na forma de soluções de álcool anidro e diesel e (6) na forma de emulsões estabilizadas por co-solvente. A diferenciação entre solução e emulsão está no fato de que a primeira caracteriza-se basicamente pela adição de álcool ao diesel em uma faixa de concentrações na qual não haja separação de fases e, a segunda, depende da utilização de um agente externo (co-solvente) para que ocorra a mistura. Das seis possibilidades apresentadas, somente as três últimas se encaixam no escopo dos trabalhos de lubricidade, visto que nas demais o diesel e o álcool não interagem diretamente até o momento da injeção na câmara de combustão e, portanto, sem o álcool entrar em contato com o sistema de injeção de diesel.

De acordo com Nigro (1998), as soluções de álcool em diesel são limitadas ao uso do álcool anidro em uma faixa restrita de proporções (normalmente entre 5 e 20% de volume de álcool em relação ao volume total da mistura), que depende da composição de hidrocarbonetos do diesel, de seu conteúdo de componentes parafínicos e aromáticos e também da temperatura. Estas soluções são muito sensíveis à presença de água em sua composição, sendo que quantidades de água próximas a 0,5% em volume já começam a provocar separação do álcool do diesel (motivo pelo qual as misturas com álcool hidratado² não são estáveis). No caso de haver separação devido à presença de água, o comportamento da fase água+álcool dependerá da quantidade de água absorvida pelo álcool (altamente higroscópico): ou haverá flutuação na superfície do diesel armazenado, ou depósito no fundo do reservatório.

Com a adição de um co-solvente, estas soluções tornam-se emulsões, que têm maior tolerância à presença de água. A função do co-solvente é agir como uma interface entre a solução álcool-água e o óleo diesel. A emulsão é considerada uma microemulsão caso a mistura formada seja translúcida, assemelhando-se a uma solução simples. Quando é possível perceber as gotículas da emulsão, esta é chamada de macroemulsão. Em relação à sua estabilidade termodinâmica, as microemulsões são mais estáveis que as macroemulsões, que costumam apresentar separação de fases quando armazenadas por longos períodos de tempo (NIGRO; 1998).

2.1.1.2. Mudança das características do diesel

A simples adição de álcool ao óleo diesel, em uma quantidade que seja miscível na forma de solução, ou mesmo utilizando-se aditivos para obter-se uma emulsão, não habilita o combustível resultante a ser prontamente comercializado. De acordo com a resolução ANP número 19, de 22/06/2007, uma mistura de combustíveis deve, em função da quantidade comercializada, ser submetida a testes para aprovação e,

2 Segundo a portaria ANP n. 2 de 16/01/2002, o álcool etílico anidro combustível (AEAC) deve conter um mínimo de 99,3% de álcool em sua composição, enquanto o álcool hidratado (AEHC) deve possuir um teor entre 92,6 e 93,8%.

como normalmente a mistura álcool-diesel tem a finalidade de substituir o óleo diesel puro, as especificações desta mistura devem seguir as especificações deste último.

Diversas características físico-químicas do óleo diesel sofrem mudanças quando da adição de álcool, sendo que dentre elas pode-se citar o poder calorífico, número cetano, volatilidade, tensão superficial e viscosidade (GERDES; SUPPES, 2001). As características que produzem algum impacto direto ou indireto na lubricidade da mistura estão descritas com maior detalhamento a seguir:

2.1.1.2.1 Número cetano

O número cetano de um combustível diesel quantifica a sua capacidade de auto-ignição quando injetado na câmara de combustão do motor, ou seja, seu atraso (tempo) entre o momento da injeção e a sua ignição. Apesar de não ser um indicativo direto da qualidade do combustível, dentro de uma determinada faixa (número cetano³ entre 40 e 55) um óleo diesel com maior número cetano, ao entrar em ignição mais rapidamente, tem mais tempo para queima durante o ciclo de expansão do motor, o que leva a menores níveis de emissão de gases poluentes, em especial de óxidos de nitrogênio (NOx), e de formação de material particulado (CHEVRON, 1998). Os combustíveis diesel vendidos no Brasil têm o número cetano variando entre 45 e 51, sendo que o valor mínimo especificado pela resolução ANP n. 15, de 17/07/2006, é de 42 e, dada esta restrição, este parâmetro do combustível diesel deve ser mantido ou aumentado quando da adição do álcool à sua composição.

O álcool, por ter uma menor cadeia molecular, é mais resistente à quebra de suas moléculas em radicais livres do que o óleo diesel, fator este que retarda a sua auto-ignição. Aliada à alta entalpia de vaporização do álcool, que faz com que o jato de combustível seja resfriado durante a injeção, a adição de álcool ao óleo diesel reduz o número cetano da mistura final (GERDES; SUPPES, 2001). A diminuição do

3 O número cetano de um combustível diesel é determinado por meio de um método especial de ensaio, em conformidade com a norma ASTM D-613 (CHEVRON, 1998), que utiliza como pontos de sua escala de referência o hexadecano (conhecido também como cetano), de fórmula molecular $C_{16}H_{34}$, ao qual estabeleceu-se o número cetano de 100, e o 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano (isocetano), um isômero do hexadecano, que referencia o número 15 na escala cetano.

número cetano da mistura é linearmente proporcional à quantidade de álcool adicionada ao óleo diesel, conforme mostraram as análises feitas por Caro et al. (2001), apresentadas na Figura 2.1, onde pode-se ver que o número cetano da mistura álcool-diesel pode ficar abaixo dos limites mínimos para comercialização caso o óleo diesel base não tenha originalmente um número cetano alto.

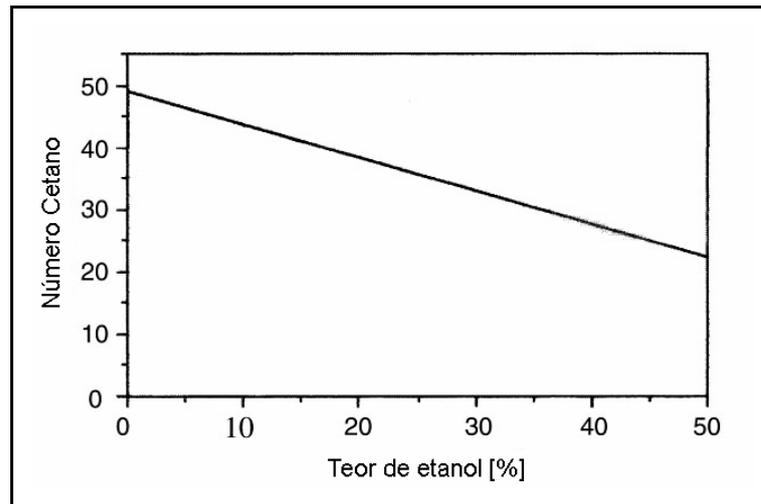


Figura 2.1 - Variação do número cetano em função da quantidade de álcool anidro adicionada a um óleo diesel comercial (CARO et al., 2001).

Na impossibilidade de utilizar-se um óleo diesel base com número de cetano mais alto (fato que é comum comercialmente), esta diminuição do número cetano pode ser facilmente compensada colocando-se aditivos promovedores de cetano na mistura. Estes aditivos são baseados em nitratos, sendo o mais comum deles o 2-Etilexil nitrato (EHN), que é termicamente instável e se decompõe rapidamente na câmara de combustão, ajudando o processo de combustão ao diminuir o atraso de ignição do combustível (CHEVRON, 1998). A adição deste composto ao óleo diesel em quantidades entre 0,05% a 0,4% em massa leva a um aumento de 3 a 8 unidades no número cetano.

2.1.1.2.2 Volatilidade

Como a volatilidade relativa do álcool quando comparado ao óleo diesel é maior (o álcool tem ponto de ebulição de 78°C e pressão de vapor Reid⁴ de 15,9 kPa, enquanto o óleo diesel inicia sua volatilização em temperaturas que variam de 170 a 200°C e tem uma pressão de vapor Reid de 1,4kPa), a volatilidade da mistura álcool-diesel formada será sempre maior que a do óleo diesel base. Esta mudança na volatilidade manifesta-se principalmente no ponto de destilação T10 (temperatura para que haja a evaporação de 10% do volume do combustível) da mistura álcool-diesel, devido à contribuição do álcool (CARO et al., 2001). A Figura 2.2 apresenta as curvas de destilação obtidas por estes autores para o óleo diesel comum e para uma mistura de 15% de álcool neste mesmo óleo diesel e com a adição de 2% de aditivo multifuncional à base de propanol⁵. Observando-se as curvas de destilação pode-se notar o efeito da maior volatilidade do álcool onde, para a faixa de temperatura que vai de aproximadamente 75°C até 175°C, a mistura álcool-diesel já teve cerca de 15% de seu volume evaporado, enquanto que o óleo diesel ainda não começou seu processo de evaporação.

Este comportamento da volatilidade da mistura álcool-diesel em relação ao óleo diesel traz efeitos desejáveis e indesejáveis ao funcionamento do motor e de seus sistemas agregados. No caso do sistema de injeção, a vaporização da fração álcool do combustível não injetado pelo bico injetor pode levar ao travamento deste caso o vapor gere uma pressão excessiva na linha de retorno de combustível. Este problema pode ser resolvido com o uso de válvulas de alívio nesta parte da tubulação de combustível (GERDES; SUPPES, 2001). Além disso, o ponto de fulgor do combustível também sofre uma queda, fazendo com que os cuidados de segurança durante seu manuseio e armazenagem tenham que ser revistos. O ponto de fulgor de um combustível indica a menor temperatura na qual um líquido é capaz de liberar uma quantidade de vapor suficiente para que, misturado ao ar atmosférico, seja inflamável se em contato com uma chama. O óleo diesel tem um ponto de fulgor

4 Pressão de vapor Reid (RVP) é a pressão de vapor de um combustível quando à temperatura de 37,8°C (100°F). A pressão de vapor de um líquido indica sua tendência em volatilizar-se, sendo que, para dois líquidos diferentes a uma mesma temperatura, aquele que possui uma maior pressão de vapor é o mais volátil a esta temperatura (CHEVRON, 1998).

5 1-octilamina-3-octiloxila-2-propanol, aditivo multifuncional com a finalidade de restaurar o número cetano da mistura álcool-diesel, aumentar sua viscosidade e estabilizá-la quando da presença de água (CARO et al., 2001).

de 64°C e o álcool de 13°C e, quando misturados em proporções tais como 10%, 15% ou 20% de álcool em óleo diesel, o ponto de fulgor da mistura é sempre próximo ao do álcool puro, conforme mostraram as investigações de Hansen; Zhang e Lyne (2004).

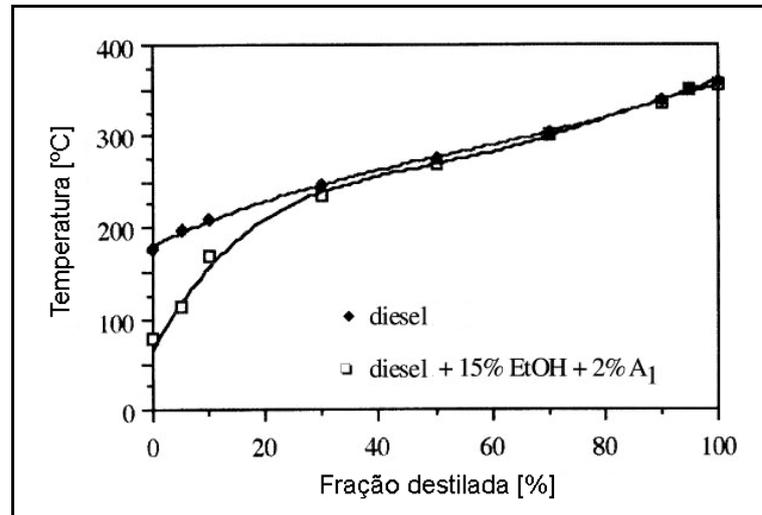


Figura 2.2 - Curva de destilação para um combustível diesel e para uma mistura com 15% de álcool e 2% de aditivo multifuncional (CARO et al., 2001).

Por outro lado, o aumento da volatilidade do combustível é um efeito benéfico do ponto de vista de emissão de poluentes. A maior volatilidade de um combustível diesel faz com que ele seja capaz de se misturar mais rapidamente com o ar em baixas temperaturas dentro da câmara de combustão do motor, levando a uma mistura mais homogênea. O fato de haver menos regiões na mistura onde há excesso de combustível minimiza a formação de fuligem e material particulado durante a queima dentro da câmara de combustão.

2.1.1.2.3 Viscosidade

A viscosidade quantifica a resistência de um fluido ao cisalhamento ou ao movimento, sendo considerada como o equivalente ao atrito interno de um dado fluido. A adição de álcool ao óleo diesel resulta em uma diminuição da viscosidade do combustível final em relação ao combustível base, efeito que pode comprometer o bom funcionamento do sistema de injeção já que as pressões de bombeamento do combustível serão menores e, portanto, menor será o diferencial de pressão através

do orifício do bico injetor, o que afeta a atomização do combustível durante a injeção.

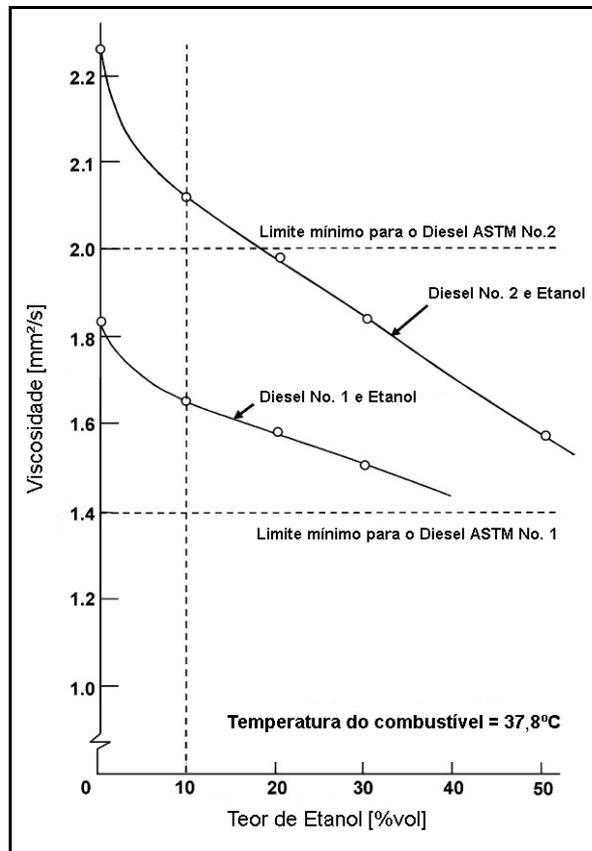


Figura 2.3 - Efeito da adição de álcool anidro na viscosidade cinemática do óleo diesel⁶ (HANSEN; ZHANG; LYNE, 2004).

Ensaio de viscosidade cinemática relatado por Hansen; Zhang e Lyne (2004) com dois tipos de óleo diesel padrão ASTM acrescidos de diferentes concentrações de álcool anidro (cujo gráfico com os resultados pode ser visto na Figura 2.3), mostraram que esta sempre decai com o aumento da quantidade de álcool na mistura. O gráfico mostra, além das curvas, o limite de viscosidade cinemática mínimo para cada tipo de óleo diesel, deixando claro que, se o óleo diesel de origem possuir uma viscosidade muito próxima do limite mínimo, a adição de etanol certamente fará com que a viscosidade da mistura seja inferior à permitida.

⁶ Óleo diesel segundo especificações ASTM. O óleo diesel ASTM No. 1 é composto pelas frações leve e intermediária dos hidrocarbonetos encontrados na faixa de destilação do óleo diesel, sendo recomendado para uso em motores de veículos. Já o diesel com especificação ASTM No. 2 é composto pelas frações intermediária e pesada da destilação anterior e é utilizado em motores estacionários, sujeitos a altas cargas e que não requerem viscosidades tão baixas como os motores veiculares.

Autores como Hansen; Zhang e Line (2004) e Caro et al. (2001) citam a viscosidade como um fator correlacionável com a lubricidade. No entanto, mais adiante, no tópico relacionado à lubricidade, será mostrado que tal afirmação deve ser considerada com ressalvas.

2.1.1.2.4 Tensão superficial

As mesmas forças intermoleculares que dão origem às forças que caracterizam a viscosidade também são responsáveis por definir a tensão superficial de um líquido. A tensão superficial quantifica a energia necessária para romper estas forças intermoleculares e mover uma molécula do interior de um líquido até a sua interface, que é a superfície de separação entre dois líquidos imiscíveis ou entre o líquido e o ar, sendo que este parâmetro, tal como a viscosidade, também influencia no tamanho das gotículas de um fluido durante sua aspersão: quanto maior a tensão superficial deste, maior será o diâmetro das gotículas aspergidas (BUSH, 2007).

Tal como a viscosidade, um combustível com uma menor tensão superficial apresenta uma melhor queima dentro da câmara de combustão do motor devido ao tamanho menor de suas gotículas após a injeção e, no caso de misturas álcool-diesel este processo é beneficiado visto que o álcool, quando adicionado ao óleo diesel, diminui a tensão superficial da mistura em função de sua concentração, como pode ser visto no gráfico da Figura 2.4, traçado a partir dos dados dos estudos de Li et al. (2004) e que mostra uma diminuição superior a 11% na tensão superficial de uma mistura de 10% de álcool em óleo diesel em relação ao óleo diesel base.

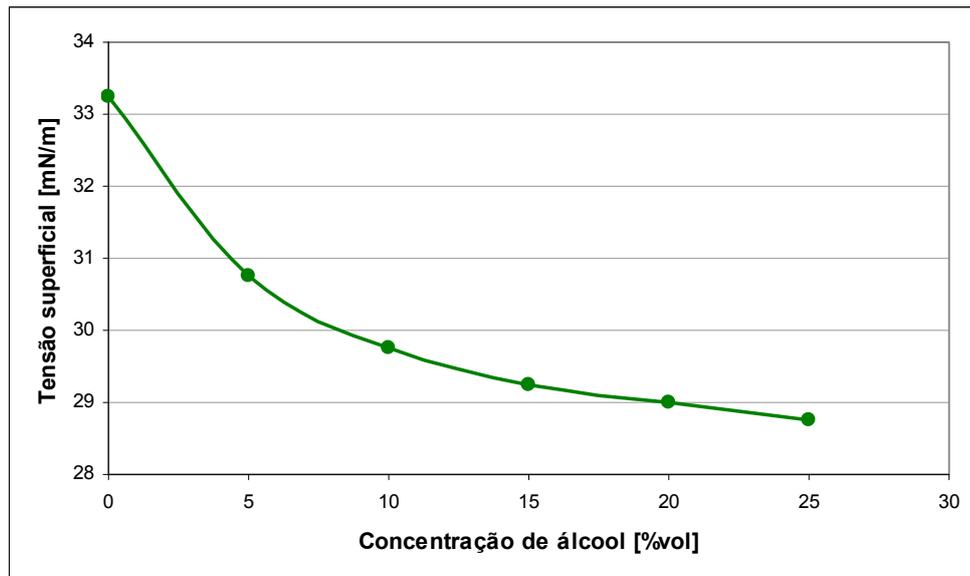


Figura 2.4 - Variação da tensão superficial de misturas álcool-diesel em função da concentração de álcool em suas composições (LI et al., 2004).

2.1.1.3. Aditivação

Como visto nos tópicos anteriores, para um mesmo tipo de óleo diesel, a solubilidade do álcool neste combustível depende da temperatura e também do conteúdo de água na mistura final. Quando a composição do óleo diesel varia (conteúdo de componentes aromáticos, parafínicos e olefínicos), o comportamento da mistura em função da temperatura e umidade absorvida torna-se difícil de prever. Para tornar a mistura passível de comercialização utilizando os combustíveis disponíveis no mercado na faixa de composição em que são oferecidos, a adição de emulsificantes ou co-solventes faz-se necessária para que não haja separação da fração álcool da mistura (NIGRO; 1998).

Os emulsificantes agem fazendo a suspensão de pequenas gotículas do álcool no óleo diesel e normalmente requerem processos de aquecimento e adição parcial até que a mistura álcool-diesel final possa ser obtida. A revisão de Hansen; Zhang e Line (2004) cita trabalhos onde foram testados o comportamento de emulsões de álcool hidratado em diesel comercial utilizando surfactantes comerciais como agentes emulsificadores. Em um dos trabalhos (MOSES; RYAN; LIKOS, 1980 apud HANSEN; ZHANG; LINE, 2004) foi possível a obtenção de uma micro-emulsão de álcool hidratado em diesel, sendo que nenhum processo especial de mistura foi necessário, apenas pequena agitação. Pelo aspecto transparente da mistura obtida

foi possível afirmar que esta era termodinamicamente estável, ou seja, não apresentou nenhum grau de separação mesmo após meses armazenada.

Os surfactantes, citados anteriormente, atuam na diminuição da tensão superficial na interface entre dois líquidos (óleo diesel e álcool hidratado, no caso), adsorvendo-se nesta interface e permitindo o surgimento de micro-emulsões entre a água absorvida pelo etanol e a fase orgânica composta pelo óleo diesel. Isto é possível devido à natureza anfifílica dos compostos surfactantes: possuem uma extremidade hidrofóbica, que tem afinidade com os hidrocarbonetos do óleo diesel, e outra, hidrófila, que se alinha com a fase álcool-água.

Os co-solventes, por sua vez, atuam como agentes de ligação entre as moléculas de modo a produzir uma mistura homogênea e precisam apenas ser adicionados ao óleo diesel e álcool para formarem prontamente uma mistura (HANSEN; ZHANG; LINE, 2004).

A solubilidade do álcool no óleo diesel também é afetada pela composição do próprio óleo diesel. Devido à natureza polar do álcool, suas moléculas induzem a formação de um dipolo nas moléculas dos componentes aromáticos do óleo diesel, criando uma interação muito forte (GERDES; SUPPES, 2001) e, deste modo, os próprios componentes aromáticos do óleo diesel são capazes de agir como co-solventes em um certo grau. Portanto, combustíveis diesel com uma fração maior de componentes aromáticos são capazes de solubilizar melhor o álcool e, como consequência, essas misturas irão requerer menor quantidade de co-solventes para tornarem-se estáveis. No entanto, comercialmente, este tipo de mistura que é dependente de um óleo diesel com altos teores de componentes aromáticos é pouco factível, visto que, devido à toxicidade dos compostos gerados pela queima destes componentes, o desenvolvimento de combustíveis caminha no sentido de baixar os níveis de hidrocarbonetos aromáticos presentes no óleo diesel.

2.1.1.4. Componentes do diesel

As moléculas dos hidrocarbonetos que compõem o óleo diesel têm número de átomos de carbono variando entre 6 e 30 sendo que suas cadeias moleculares

podem ser do tipo **parafínicas** (compostas de hidrocarbonetos saturados, ou seja, apenas com ligações simples entre os átomos de carbono e também chamados de alcanos); **olefínicas** (com cadeias insaturadas, pois possuem uma ou mais ligações duplas entre seus carbonos, sendo também chamados de alcenos); e **aromáticas** (hidrocarbonetos que têm sua composição baseada em um ou mais anéis cíclicos, tal como o benzeno C_6H_6) (SOLOMONS, 1996). A Figura 2.5 mostra exemplos destes hidrocarbonetos: octano (a), buteno (b) e benzeno (c).

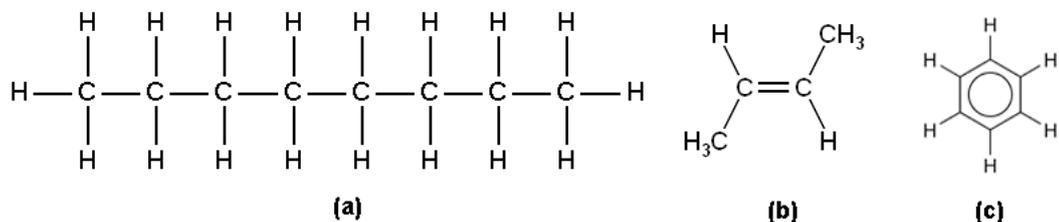


Figura 2.5 - Exemplos de hidrocarbonetos parafínicos (a), olefínicos (b) e aromáticos (c) (SOLOMONS, 1996).

Para a obtenção do óleo diesel a partir do petróleo bruto existem basicamente dois processos: a **destilação simples**, na qual os hidrocarbonetos na faixa do diesel são recuperados por ponto de ebulição após passarem pela coluna de destilação; e **craqueamento**, no qual frações do petróleo que são mais pesadas que o óleo diesel têm suas cadeias quebradas de modo que seus tamanhos resultantes enquadrem-se na faixa das cadeias do óleo diesel. O produto final a ser comercializado costuma ser uma mistura de ambas as frações de modo que as especificações do óleo diesel sejam alcançadas mantendo, ao mesmo tempo, um equilíbrio econômico visando-se obter aproveitamento e lucros máximos em cada barril de petróleo que é destilado (EIA, 2007). A Figura 2.6 mostra os componentes recuperados a partir de um processo de destilação simples, juntamente com suas temperaturas de obtenção.

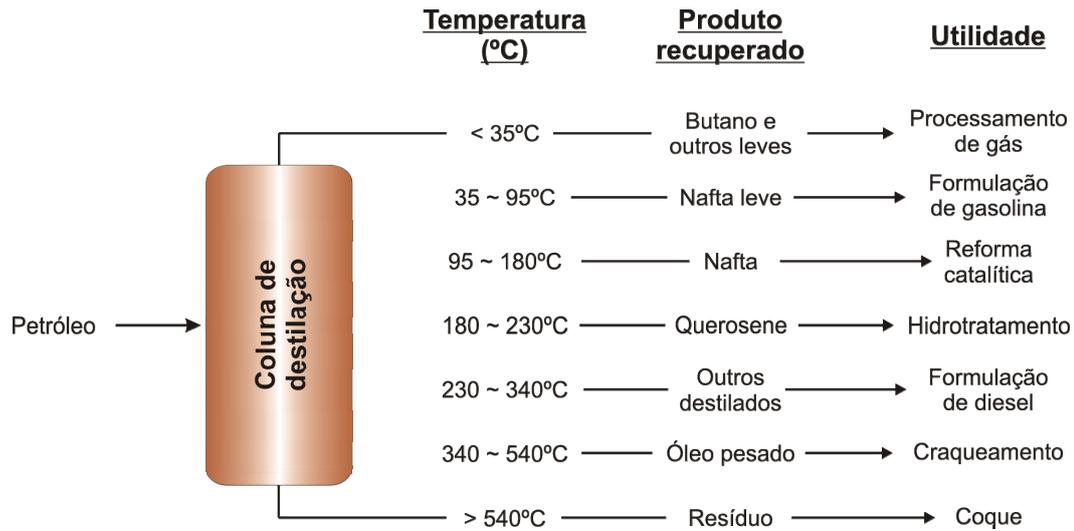


Figura 2.6 - Exemplos de produtos obtidos por meio da destilação de petróleo (EIA, 2007).

As frações provenientes do craqueamento, seja ele térmico (quando são utilizadas altas temperaturas, de cerca de 500°C, para quebrar as cadeias dos hidrocarbonetos pesados) ou catalítico (onde, além das altas temperaturas, faz-se necessário o uso de catalisadores químicos para auxiliar na quebra dos hidrocarbonetos) contêm mais impurezas em sua composição e também uma quantidade maior de hidrocarbonetos aromáticos quando comparadas às obtidas por destilação simples. Estas, juntamente com as frações obtidas por destilação simples, precisam ser submetidas a tratamentos para remoção dos componentes indesejáveis (WEI; SPIKES, 1986). A Tabela 2.1 mostra a composição típica de um óleo diesel obtido pelo processo de craqueamento, onde pode-se perceber a distribuição dos hidrocarbonetos e das principais impurezas.

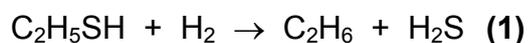
Tabela 2.1 - Composição típica de um óleo diesel comercial (WEI; SPIKES, 1986).

Componente	% em massa
Parafínicos	39
Naftênicos (cicloparafínicos)	35
Aromáticos	25
Enxofre	0,5
Nitrogênio	0,02
Oxigênio	0,01

Dentre tais concentrações, destaca-se a de enxofre que, para um óleo diesel com a finalidade descrita, é considerada alta demais para possibilitar sua comercialização (5000 ppm). Neste caso é necessário submeter este óleo diesel a um pós-tratamento para a remoção deste tipo de impureza pois, além das altas emissões de dióxido de enxofre (SO₂) na atmosfera que um combustível com este teor de enxofre pode gerar ao ser queimado, o enxofre também contamina o metal nobre dos catalisadores automotivos, diminuindo ou anulando a eficiência de conversão dos gases tóxicos de escape em gases menos poluentes (WAHNFRIED; BOLDO; DABAGUE, 2003).

2.1.1.5. Hidrotratamento

Para reduzir o teor de enxofre naturalmente existente em combustíveis como o gás natural e aqueles provenientes do refino do petróleo (gasolina, querosene e óleo diesel), é necessário submetê-los ao processo de hidrodessulfurização (HDS), também conhecido como hidrotratamento (HDT) (YAMAGUCHI, 2003) Este processo é catalítico e atua adicionando hidrogênio (H₂) ao combustível presente em um reator (unidade de hidrotratamento) e, com o auxílio do catalisador químico constituído de um substrato de alumínio impregnado com molibdênio ou cobalto, o átomo de enxofre desprende-se da molécula de combustível, ligando-se ao hidrogênio e formando o sulfeto de hidrogênio (H₂S), que é removido do reator. A eq. (1) exemplifica esta reação utilizando como exemplo o etanotiol (um componente presente naturalmente no petróleo), que é convertido em etano e gás sulfídrico após a adição de hidrogênio no reator, onde o catalisador está presente:



A quebra da ligação entre o átomo de enxofre e o de carbono do etanotiol para dar lugar ao átomo de hidrogênio é chamada de hidrogenólise e ocorre para todas as ligações C-X dos componentes do combustível presentes no reator, sendo que X representa um átomo de enxofre, nitrogênio ou oxigênio (YAMAGUCHI, 2003). Por este motivo o processo de hidrotratamento, ao remover o enxofre do combustível, também remove outros compostos nitrogenados e oxigenados presentes no combustível.

2.2. SISTEMAS DE INJEÇÃO DE COMBUSTÍVEL

Os sistemas para a injeção de combustível em motores diesel podem possuir diferentes características construtivas em função de sua aplicação (motores veiculares, grupos geradores, locomotivas, navios ou outras mais específicas).

Para as aplicações veiculares os sistemas mais comuns são constituídos de uma bomba injetora, responsável por fazer a dosagem da quantidade de combustível necessária para uma dada condição do motor; e de bicos injetores, que injetam nas câmaras de combustão do motor a quantidade de combustível recebida da bomba. O processo de bombeamento se dá em altas pressões (500 a 2000 bar, dependendo da aplicação) para que o combustível possa ser nebulizado durante sua passagem pelo bico injetor, tornando-o capaz de misturar-se ao ar existente na câmara de combustão da maneira mais homogênea possível (ROBERT BOSCH LTDA., 2000). A Figura 2.7 mostra o posicionamento da bomba e dos bicos injetores no sistema de injeção de um veículo, além dos demais componentes necessários ao seu funcionamento.

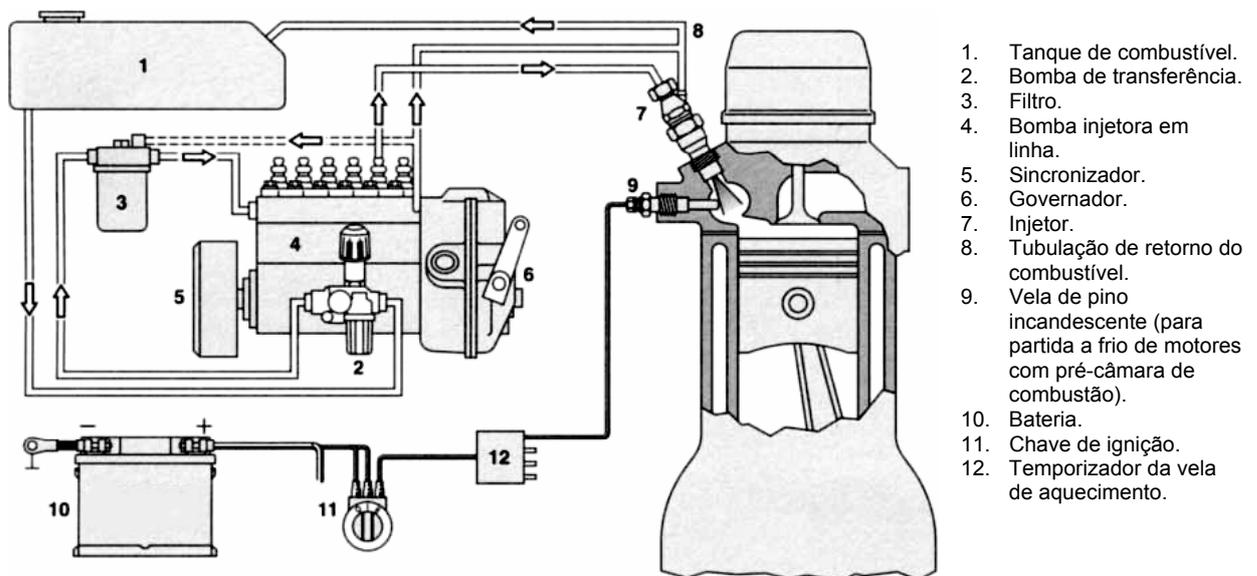


Figura 2.7 - Sistema de injeção com bomba injetora em linha (CHALLEN e BARANESCU, 1999).

Para veículos leves e pesados as bombas injetoras mais comumente utilizadas são as bombas em **linha**, cujos elementos de bomba estão dispostos em linha e consistem de um cilindro e um êmbolo para cada injetor do motor; bombas **distribuidoras** ou **rotativas**, que têm apenas um elemento de bomba para todos os cilindros; e sistemas de **injeção de pressão modulada** (*common rail*), onde o combustível é pressurizado dentro de uma galeria e depois injetado no motor por meio de injetores controlados eletronicamente (ROBERT BOSCH LTDA., 2000).

2.2.1. Bombas injetoras em linha

A Figura 2.8 mostra uma bomba injetora em linha e o detalhe do êmbolo dosador. Neste tipo de bomba todo o sistema de comando e dosagem do combustível (eixo de comando, tuchos, cames de comando) é lubrificado por óleo lubrificante específico que se acumula no cárter da bomba. O contato do combustível com este tipo de bomba injetora se dá nas regiões internas ao conjunto cilindro-êmbolo e na válvula de distribuição de combustível sendo que, por este motivo, os danos por baixa lubricidade do combustível não são tão noticiados em dispositivos deste tipo, quando comparados com os demais tipos de bomba (CHALLEN e BARANESCU, 1999).

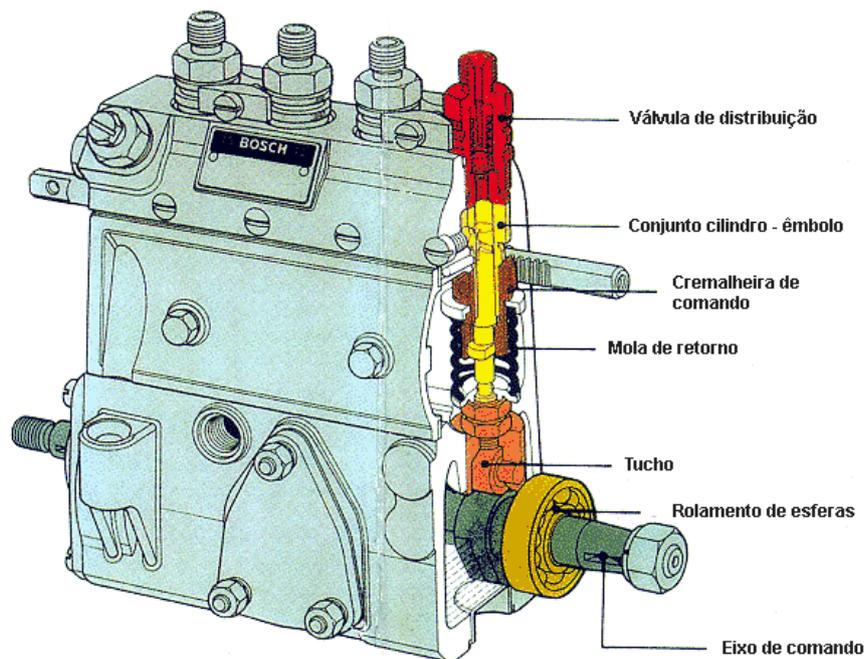


Figura 2.8 - Bomba injetora em linha (ROBERT BOSCH LTDA., 2000).

2.2.2. Sistemas de injeção de pressão modulada

Os sistemas de injeção de pressão modulada (*common rail*) diferem dos sistemas com bombas injetoras mecânicas pois neles a elevação de pressão do combustível e a sua dosagem se dão em dispositivos diferentes, todos eles controlados por uma central eletrônica. A Figura 2.9 mostra este sistema em conjunto, destacando seus principais componentes (exceto a central eletrônica). Como estes sistemas costumam ser menores que os sistemas mecânicos e seus componentes, principalmente os bicos injetores eletromagnéticos, possuem tolerâncias dimensionais mais restritas que os demais, a lubricidade do combustível desempenha um papel importante no funcionamento e durabilidade do sistema todo, não somente na bomba de combustível (PROJAHN et al., 2001).

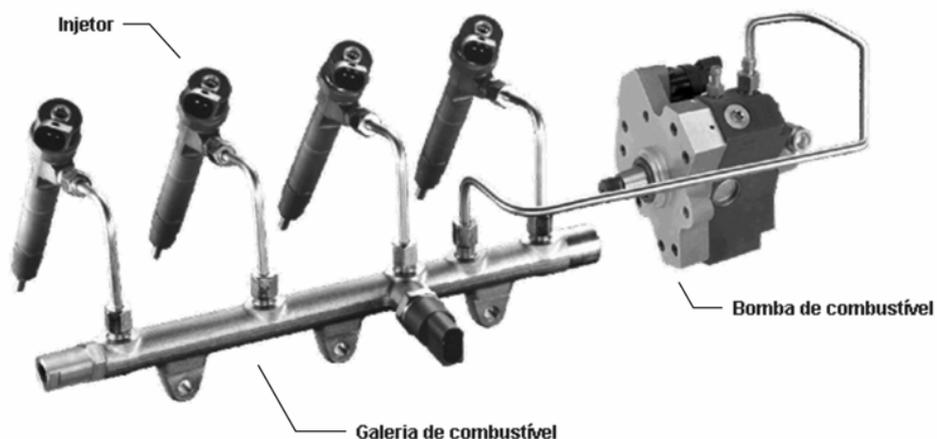


Figura 2.9 - Principais componentes do sistema de injeção por pressão modulada (ROBERT BOSCH LTDA., 2000).

2.2.3. Bombas injetoras rotativas

As bombas injetoras distribuidoras (ou rotativas) representam a maior parte das bombas instaladas em sistemas de injeção de veículos leves e, dada sua longa existência no mercado e suas condições de lubrificação, foram os equipamentos que mais apresentaram falhas de funcionamento quando da introdução no mercado dos primeiros programas de utilização de combustíveis com baixo teor de enxofre (WAHNFRIED; BOLDO; DABAGUE, 2003).

A Figura 2.10 mostra este tipo de equipamento e também destaca seus principais componentes. Como a lubrificação deste tipo de bomba depende do próprio combustível, pode-se perceber que peças que trabalham deslizando em alta velocidade tais como o eixo e came de comando estão mais propensas ao desgaste quando do uso de combustíveis com baixa lubrificidade. A Figura 2.11 descreve este mesmo equipamento subdividindo-o em grupos de componentes de acordo com suas funções no sistema e a Figura 2.12 mostra os pontos de desgaste usualmente observados neste equipamento após ensaios de 1000 horas em bancada de teste (os mecanismos de desgaste citados nesta figura serão explicados mais adiante, no tópico relativo a desgaste).

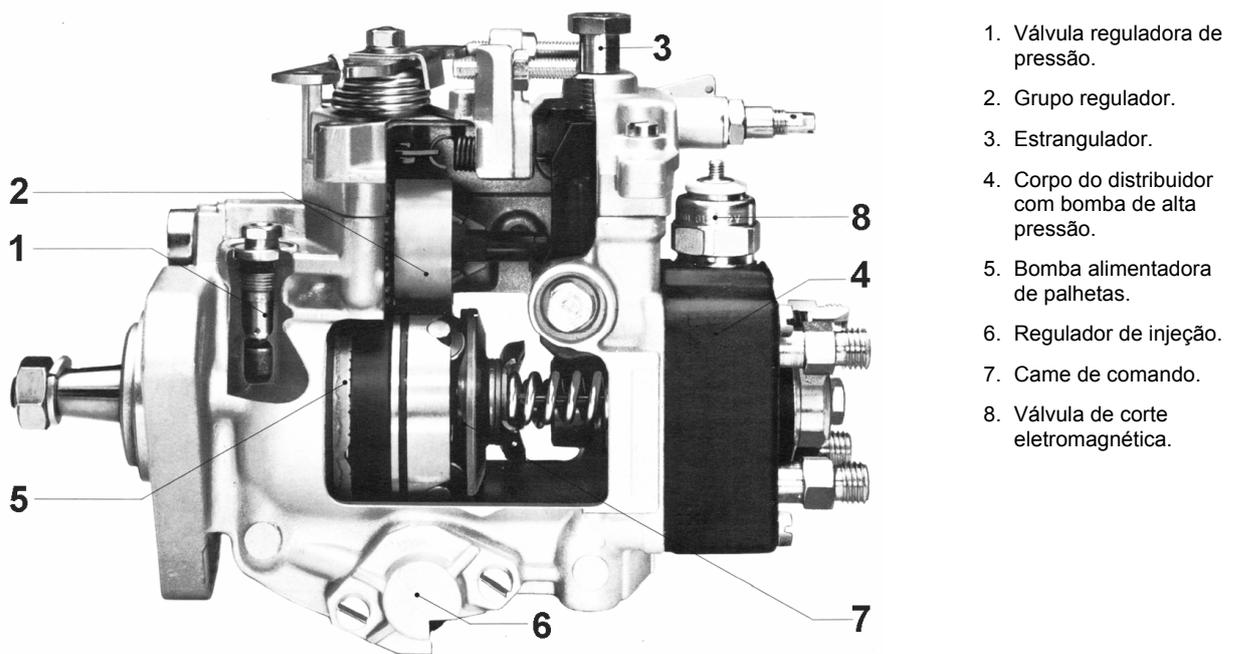
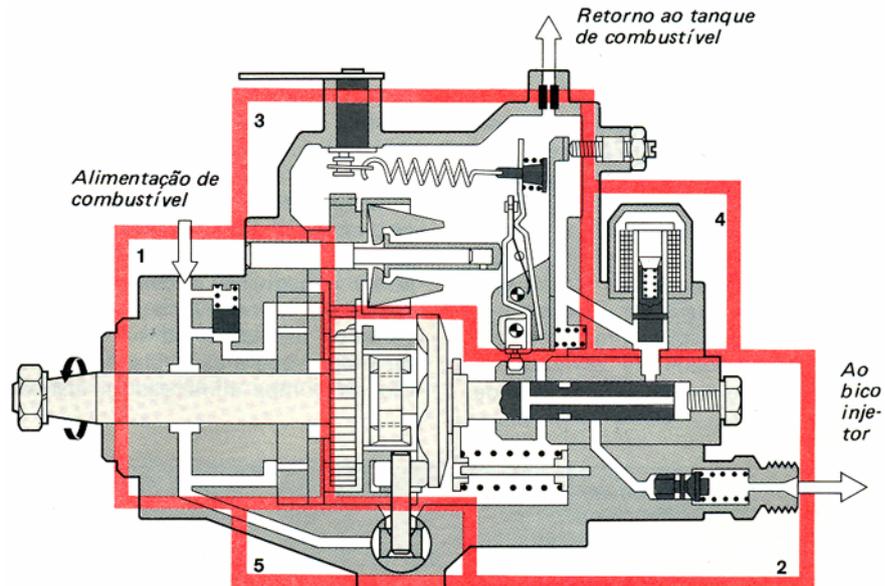


Figura 2.10 - Bomba injetora rotativa (ROBERT BOSCH LTDA., 2000).



Grupos: 1. Bomba alimentadora de palhetas com válvula reguladora de pressão (função de aspirar combustível e produzir pressão na câmara interna da bomba); 2. Bomba de alta pressão com distribuidor (função de produzir pressão de injeção, alimentar e distribuir combustível); 3. Regulador mecânico de rotação (faz o ajuste de rotação, modificando o volume de combustível debitado); 4. Válvula eletromagnética de parada (interrompe o débito de combustível); 5. Avanço de injeção (regula o início da injeção em função da velocidade e da carga).

Figura 2.11 - Grupos funcionais de uma bomba injetora rotativa (ROBERT BOSCH LTDA., 2000).

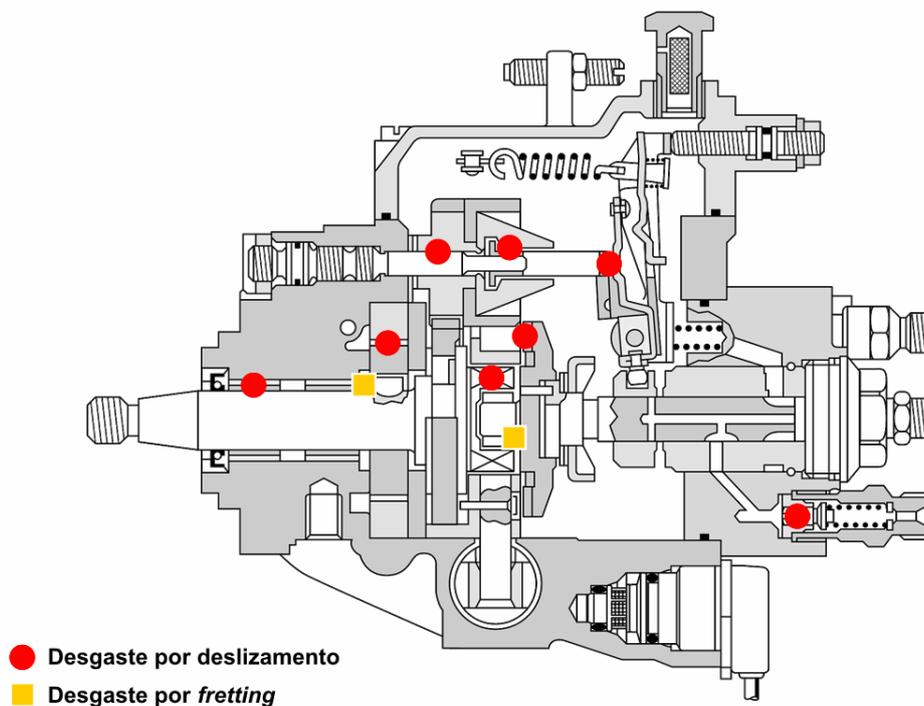


Figura 2.12 - Principais pontos de desgaste observados em bombas injetoras rotativas (WAHNFRIED; BOLDO; DABAGUE, 2003).

2.2.4. Bicos injetores

Outra parte do sistema de injeção também sujeita ao desgaste por combustíveis de baixa lubrificidade é o bico injetor de combustível que, atrelado à função de injetar o combustível na câmara de combustão do motor, deve fazê-lo de maneira que o processo se dê de acordo com uma curva de volume de injeção em função do tempo de abertura previamente determinada pelo fabricante do motor. Além disso, deve possuir furos com uma geometria que torne possível a nebulização do combustível quando da injeção para que este possa misturar-se o mais homoganeamente possível com o ar existente na câmara de combustão, tornando a queima mais eficiente do ponto de vista de rendimento do motor e de geração mínima de poluentes. Ao final da injeção, seu fechamento deve ser livre de gotejamentos posteriores de combustível, além de suportar a pressão gerada na câmara durante a combustão da mistura ar-combustível (CHALLEN e BARANESCU, 1999).

Existem diversos desenhos de bicos injetores que são adequados a determinadas aplicações veiculares. O tipo mais simples e mais comum está mostrado na figura Figura 2.13, juntamente com seu conjunto porta-injetor, que, além de responsável pela fixação do bico no cabeçote do cilindro, possui também galerias para a entrada e saída do combustível.

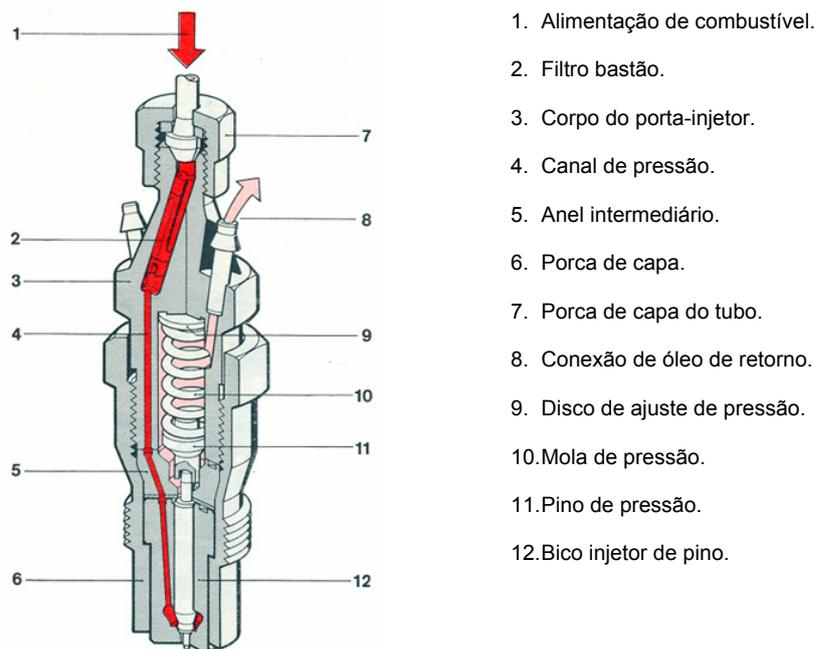


Figura 2.13 - Injetor com porta-injetor (ROBERT BOSCH LTDA., 2000).

O desgaste prematuro do bico injetor acarreta distorções no perfil do jato de combustível nebulizado durante a injeção, levando à formação de áreas com maior concentração de combustível dentro do cilindro do motor (WAHNFRIED; BOLDO; DABAGUE, 2003). Além disso, o desgaste do assento da agulha do bico faz com que haja vazamentos de combustível quando o bico termina o estágio de injeção, levando o motor a maiores emissões de combustível não queimado durante seu funcionamento.

2.3. LUBRICIDADE

“Por definição, lubricidade é a característica de um lubrificante que causa uma diferença no atrito sob condições de lubrificação de camada limite quando os demais fatores do sistema, exceto o próprio lubrificante, são mantidos constantes. Quanto maior a lubricidade, menor o atrito” (KAJDAS; HARVEY; WILUSZ, 1990).

Os tópicos citados até este ponto da revisão bibliográfica objetivaram caracterizar o comportamento das misturas de álcool em diesel em função da proporção entre seus componentes e os detalhar isoladamente os sistemas de injeção de combustível em uso atualmente nos motores. Os tópicos seguintes têm foco na interação entre o combustível e as superfícies do sistema de injeção, discutindo com mais profundidade os efeitos que a lubricidade do combustível tem sobre o desgaste deste sistema.

2.3.1. Tópicos gerais de desgaste

2.3.1.1. Regimes de lubrificação

Quando duas superfícies em contato deslizam uma sobre a outra, a interação entre suas asperezas é responsável por gerar as forças de contato que se opõem ao movimento (conhecidas como forças de atrito), que têm, então, parte de suas energias dissipadas na forma de calor, ruído e desgaste dos materiais envolvidos no contato. Se entre as superfícies houver um material servindo de interface entre o contato das superfícies e agindo de modo a diminuir estas forças de atrito, diz-se que o deslizamento é lubrificado.

O material lubrificante caracteriza-se por ter uma tensão de cisalhamento menor que a dos materiais das superfícies envolvidas e sua presença faz com que haja um afastamento entre elas, de modo que a combinação destes dois fatores evita a deformação plástica das asperezas seguida por cisalhamento, que seria a responsável por um desgaste acentuado das superfícies e um elevado coeficiente de atrito entre elas. Mesmo em casos onde a espessura da camada do lubrificante

não é capaz de evitar o contato entre as asperezas, este ainda provê proteção, pois suas moléculas podem ser adsorvidas pelas superfícies fazendo com que os fenômenos de adesão (junção molecular de asperezas) não ocorram (HUTCHINGS, 1992).

Em função de parâmetros tais como velocidade do deslizamento (U), carga normal por unidade de comprimento aplicada sobre as superfícies⁷ (W) e viscosidade dinâmica do lubrificante (η), pode-se ter uma estimativa do comportamento do coeficiente de atrito (μ) entre as superfícies e se haverá ou não o contato entre as asperezas. O gráfico da Figura 2.14, também conhecido com Curva de Stribeck, mostra este comportamento e classifica o deslizamento lubrificado em três regimes de lubrificação de acordo com a relação existente entre a espessura do filme de óleo (h) e a rugosidade superficial das áreas em contato (R).

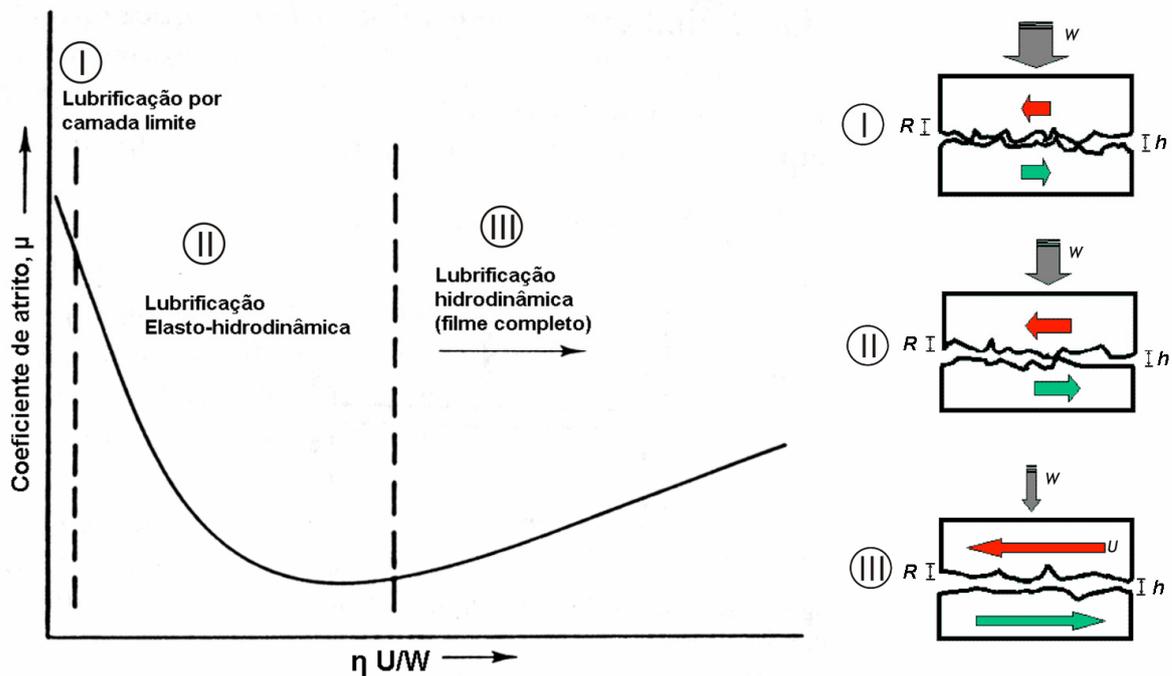


Figura 2.14 - Proporcionalidade do coeficiente de atrito em um deslizamento lubrificado em função dos parâmetros combinados de viscosidade, velocidade de deslizamento e carga normal aplicada (HUTCHINGS, 1992).

7 O equacionamento da Curva de Stribeck é proveniente de estudos de lubrificação em mancais de deslizamento, onde a carga aplicada é associada à largura do mancal. O parâmetro W neste estudo tem unidade de força por unidade comprimento ($[M][T]^{-2}$).

Nas condições onde a relação entre a velocidade de deslizamento entre as superfícies e a carga normal aplicada é alta o suficiente para que seja formado um filme de lubrificante capaz de separar inteiramente as duas superfícies a ponto de não haver contato entre as asperezas ($h \gg R$), diz que o regime de lubrificação é hidrodinâmico (HD). Nele a viscosidade do lubrificante é um parâmetro importante, pois define a velocidade a partir da qual a completa separação das superfícies pelo filme começa a ocorrer e, também, a taxa de aumento no coeficiente de atrito em razão do aumento das forças hidrodinâmicas opostas ao movimento (HUTCHINGS, 1992).

Em casos onde a pressão na zona de contato é maior devido à geometria das superfícies, o filme de lubrificante torna-se menos espesso podendo chegar a dimensões da ordem da rugosidade superficial ($h \cong R$), fazendo com que as asperezas se toquem e deformem elasticamente (HUTCHINGS, 1992). Tal tipo de regime de lubrificação é chamado de elasto-hidrodinâmico (EHD) e, pelo gráfico, nota-se que nele há um comportamento transitório do coeficiente de atrito: quando a relação U/W é baixa, as forças de atrito são provenientes das deformações elásticas sofridas pelas asperezas, portanto altas; com o aumento desta relação elas tendem a baixar devido ao distanciamento das superfícies provocado pelo aumento de espessura do filme de lubrificante, porém com tendência de aumentarem gradativamente em razão das forças hidrodinâmicas começarem a ser significativas.

O terceiro tipo de lubrificação ocorre nas situações onde as cargas aplicadas são altas e combinadas com baixas velocidades de deslocamento, impossibilitando a manutenção de um fino filme de lubrificação elasto-hidrodinâmica entre as superfícies. A proteção ao desgaste se dá pela adsorção molecular do lubrificante pelas superfícies, e é dependente das forças de repulsão entre as moléculas para suportar o carregamento. A este regime dá-se o nome de lubrificação por camada limite.

2.3.1.1.1 Lubrificação por camada limite

A adsorção de um filme molecular na superfície de um metal, característica da lubrificação por camada limite, ocorre devido à polaridade dos compostos do

lubrificante. Em um lubrificante comum, estes compostos normalmente são formados por longas cadeias de ácidos carboxílicos $[R-C(=O)OH]$, sendo que a extremidade que contém o grupo carboxila tem maior polaridade, fazendo-a aderir ao metal ou, se existir, à camada de óxido situada em sua superfície. Como a cadeia molecular destes componentes costuma ser longa e, visto que a polaridade do radicais é a mesma, as moléculas se alinham perpendicularmente à superfície do metal, como mostra a Figura 2.15. A força de repulsão entre elas fará com que a carga normal aplicada sobre as superfícies em contato seja suportada pelas cadeias hidrocarbônicas, diminuindo a força de atrito que resultaria do movimento caso não houvesse este fenômeno de adsorção (HUTCHINGS, 1992).

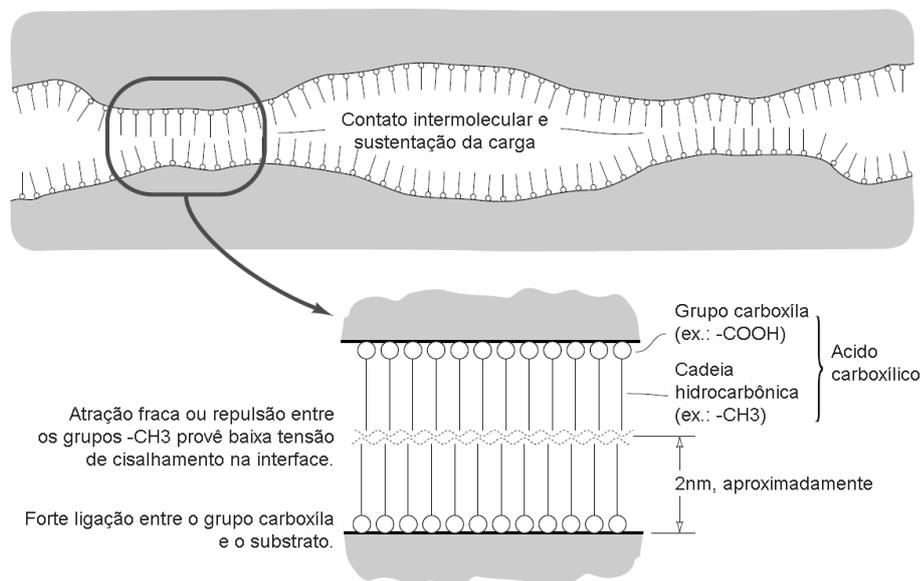


Figura 2.15 - Representação do regime de lubrificação por camada limite mostrando os grupos polares das moléculas adsorvidos na superfície do metal (STACHOWIAK, 2001).

Moléculas de outros grupos químicos que contenham oxigênio (O), nitrogênio (N) ou o grupo hidroxila (OH) em uma de suas extremidades também são altamente polares (LUDEMA, 1996) e, visto que a interação entre os hidrocarbonetos saturados dos óleos minerais e os metais ou seus óxidos é fraca (dependente apenas de forças intermoleculares, como de Van der Waals, o que leva a uma baixa energia de ligação entre substrato e adsorvido), estes precisam ser aditivados com substâncias contendo tais grupos para que tenham sua capacidade de lubrificação por camada limite melhorada (PERSSON, 1998).

2.3.1.2. Tipos de desgaste

2.3.1.2.1 Oxidativo

Quando não há a presença de componentes polares na interface de duas superfícies em deslizamento e a lubrificação por camada limite não ocorre, picos de temperatura originados pelo contato das asperezas levam à oxidação do metal das superfícies. Este processo de oxidação, que está esquematizado na Figura 2.16, é contínuo enquanto houver deslizamento entre as superfícies, e a camada de óxido criada crescerá até atingir uma espessura crítica, ponto em que esta se desprende da superfície do metal, deixando o sistema, momento em que o processo oxidativo naquela região recomeça.

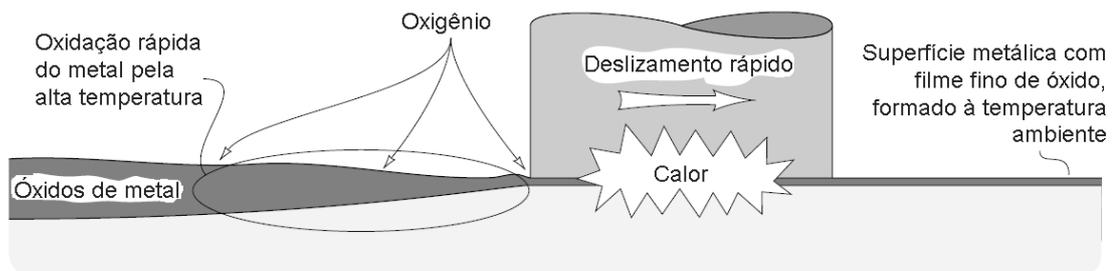


Figura 2.16 - Processo de desgaste oxidativo causado por velocidades de deslizamento altas e falta de camada lubrificante (STACHOWIAK, 2001).

Hutchings (1992) exemplifica o processo de desgaste oxidativo em um deslizamento lubrificado com o uso do diagrama de transição IRG⁸ para um par metálico submerso em óleo a temperatura constante (Figura 2.17). Nas condições delimitadas pela região I do diagrama, o regime de lubrificação é parcialmente elasto-hidrodinâmico, com coeficientes de atrito normalmente baixos, porém com uma taxa de desgaste entre as superfícies em deslizamento alta durante o período de contato inicial, taxa esta que decresce logo em seguida. A explicação para este comportamento da taxa de desgaste reside no fato de, durante as primeiras interações entre as asperezas das duas superfícies, haver um aumento localizado

8 IRG é sigla para o Grupo de Pesquisas Internacionais (International Research Group) em Desgaste de Materiais de Engenharia, mantido pela Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD em sua sigla original) e formado por especialistas em tribologia de mais de 30 países, com atuante presença na discussão e compreensão de fenômenos relacionados ao desgaste.

da temperatura devido ao contato e uma conseqüente oxidação das asperezas, levando ao ciclo de remoção de material descrito anteriormente. Na medida em que as asperezas diminuem de tamanho devido a este desgaste, a rugosidade da superfície torna-se menor, fazendo com que a relação h/R (espessura de filme de óleo e rugosidade superficial) torne-se mais favorável a um deslizamento hidrodinâmico e a taxa de desgaste diminua.

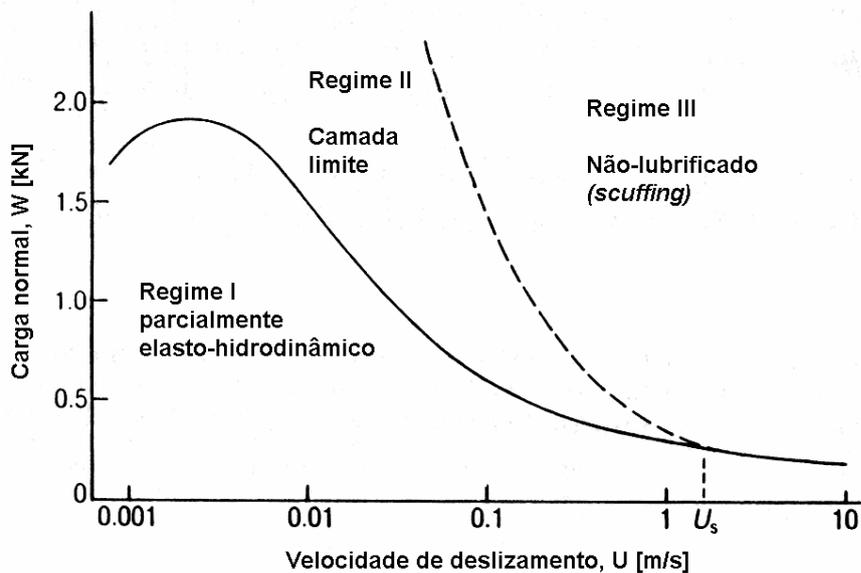


Figura 2.17 - Diagrama de transição IRG (HUTCHINGS, 1992).

2.3.1.2.2 Adesivo

Ainda seguindo o diagrama IRG, um deslizamento com uma carga aplicada maior leva o sistema a um regime de lubrificação por camada limite (região II). Diferentemente do regime I, onde somente o desgaste inicial é oxidativo, o desgaste no regime II é basicamente oxidativo em toda sua duração sendo que, nos períodos iniciais do deslizamento, podem ser notadas taxas de desgastes também elevadas, tal como no regime I, porém agora resultantes do desgaste por adesão.

O desgaste por adesão tem origem nas forças de atração moleculares existentes entre materiais de mesma natureza e em contato direto (ou seja, sem que haja a ação de uma camada protetora de lubrificante, umidade ou, até mesmo, oxigênio entre as duas superfícies) e é caracterizado pela transferência de moléculas do metal de uma superfície para outra, conforme esquematiza a Figura 2.18.

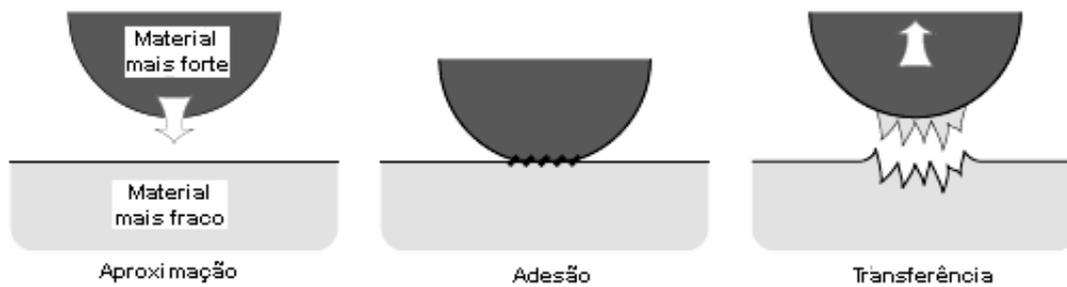


Figura 2.18 - Mecanismo de desgaste por adesão entre dois materiais com níveis de coesão molecular diferentes (STACHOWIAK, 2001).

A magnitude das forças de adesão varia em função dos materiais em contato, mostrando-se maior quando o par tem a mesma composição (tal como ferro com ferro), e podendo ser da ordem de vinte ou mais vezes maior que a força normal que originou o contato entre as superfícies. Este processo de adesão se dá de maneira instantânea a temperaturas baixas ou moderadas e pode ser explicado pela ocorrência de uma transferência de elétrons livres entre as duas superfícies. Deste modo, dois sólidos podem unir-se apesar de suas diferentes estruturas atômicas (STACHOWIAK, 2001).

2.3.1.2.3 *Scuffing*⁹

No deslizamento lubrificado, aumentando-se ainda mais a carga normal sobre as superfícies, há a quebra do filme de lubrificante e o contato entre as asperezas não pode ser evitado, ocorrendo então um aumento no coeficiente de atrito e na taxa de perda de material devido ao desgaste mais severo. O desgaste por deslizamento sob tais condições tem o nome de *scuffing* e define a região III da Figura 2.17.

Enquanto a transição entre os regimes I e II (curva cheia) se deve a efeitos mecânicos, tais como rugosidade das superfícies e dependência da viscosidade do filme lubrificante em função da temperatura e da pressão exercida sobre ele, a transição entre II e III (curva tracejada) deve-se a fenômenos químicos atuando

⁹ Os autores dos textos e artigos brasileiros consultados para esta revisão bibliográfica normalmente utilizam os termos *scuffing*, *fretting* e *debris* em sua forma original, sem tradução, para tornar mais abrangente o entendimento dos fenômenos de desgaste associados a estes nomes, visto que são termos amplamente difundidos na comunidade internacional, não restringindo-se somente a textos no idioma inglês. Seguindo esta linha de raciocínio, adotou-se também estes termos em seu formato original para este trabalho.

sobre o lubrificante e à microestrutura das superfícies, pois o aumento de temperatura no contato das superfícies em deslizamento faz com que comece a ocorrer uma de-adsorção do lubrificante, expondo as asperezas ao contato direto, não-lubrificado (HUTCHINGS, 1992).

2.3.1.2.4 *Fretting*

Em superfícies que são projetadas para serem mantidas fixas uma em relação à outra, porém sujeitas a vibração, é quase inevitável a ocorrência de movimentos de baixa amplitude em determinados pontos de sua geometria. Estes movimentos, por serem oscilatórios, fazem com que as superfícies em deslizamento estejam em contato constante com seu resíduo de desgaste (*debris*) removido anteriormente, característica esta que difere este tipo de desgaste dos explicados até agora, onde a renovação do lubrificante ou as distâncias consideradas no deslizamento são grandes o suficiente para que o *debris* não seja levado em conta no contato. A este mecanismo de desgaste dá-se o nome de *fretting* (LUDEMA, 1996).

A Figura 2.19 mostra a distribuição de tensões no contato elástico de uma superfície esférica sujeita a uma carga normal em relação a um plano (a). À medida que uma força tangencial cíclica é aplicada à esfera, pode-se notar que as zonas periféricas da área de contato passam de um condição estática (b) para uma condição de escorregamento (c), pois a pressão aplicada nos pontos desta área é insuficiente para gerar uma força de atrito que impeça o escorregamento imposto pela força tangencial. O escorregamento completo ocorre quando a carga tangencial aumenta, fazendo com que toda a área de contato movimente-se em relação ao plano (d). O desgaste por *fretting* sempre irá ocorrer nas regiões que sofrem o escorregamento.

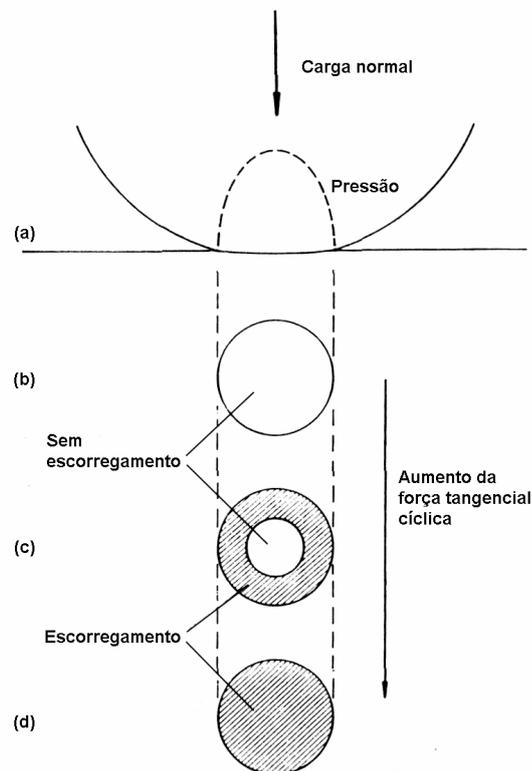


Figura 2.19 - Representação do aumento da zona de escorregamento de uma área de contato sujeita a forças tangenciais cíclicas crescentes (HUTCHINGS, 1992).

Em um segundo estágio, após o desgaste por *fretting* já ter ocorrido, as conseqüências deste podem ser o travamento do mecanismo sujeito à vibração ou seu funcionamento com folgas, de acordo com a permanência ou não do *debris* na área de contato. Segundo Hutchings (1992), como o *debris* formado é basicamente óxido do metal desgastado e, sendo o volume ocupado por um óxido maior que o volume do material que o originou, sua permanência na área de contato irá se opor ao movimento das superfícies, travando a movimentação do mecanismo. Caso o *debris* encontre algum meio de sair da área de contato após acumulado, haverá então o aparecimento de folgas no mecanismo.

2.3.2. Estudo da lubricidade

2.3.2.1. Histórico

No início dos anos 1980, quando os combustíveis de baixo teor de enxofre foram introduzidos em algumas localidades da Europa e Estados Unidos, notou-se um

expressivo aumento no número de falhas de bombas injetoras rotativas devido a desgaste acelerado de seus componentes (SPIKES; MEYER, 1994). Como este tipo de equipamento é lubrificado exclusivamente pelo próprio combustível, logo percebeu-se que a redução do teor de enxofre de sua composição havia sido indiretamente responsável por alterar as propriedades de lubrificidade do combustível.

Para avaliar o comportamento da lubrificidade de combustíveis, e quantificá-la de uma maneira coerente, foi necessário estabelecer um método capaz de reproduzir o contato existente nas partes da bomba injetora mais afetadas pelo desgaste durante o uso normal com combustíveis de baixo teor de enxofre. Durante uma primeira análise, verificou-se que os principais sistemas de desgaste atuantes na bomba eram o desgaste adesivo e o desgaste por *fretting* (SPIKES; MEYER, 1994). O desgaste adesivo ocorria em peças sujeitas a deslizamento, tais como o came de comando e os roletes, resultando em perda de capacidade de dosagem do sistema e falhas em curto prazo. Já o desgaste por *fretting* foi percebido em peças que atuavam movendo-se com pequena amplitude de movimento ou, então, em peças sujeitas a vibração. Este tipo de desgaste, a longo prazo, acarretava perdas no desempenho dos componentes, podendo levar o sistema a causar um maior nível de emissão de poluentes pelo motor, devido ao seu funcionamento inadequado.

Para exemplificar o desgaste observado, a Figura 2.20 mostra a garra do eixo de comando de uma bomba injetora rotativa e seus roletes após esta ser submetida a um testes de 1000 horas em bancada utilizando óleo diesel com teor de enxofre inferior a 5 ppm. Pode-se notar, pelas alterações nas superfícies dos componentes, que a lubrificação proporcionada pelo combustível foi insuficiente ao longo do teste.

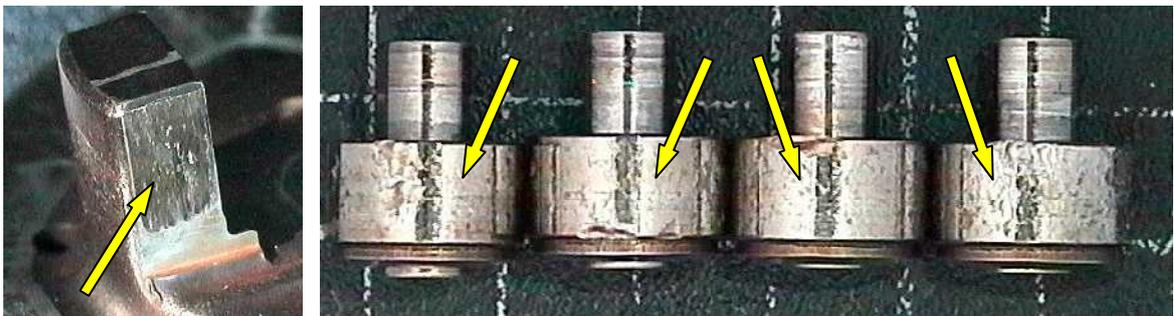


Figura 2.20 - Garra do eixo de comando e roletes de uma bomba injetora rotativa submetida a teste de 1000 horas com diesel de teor de enxofre inferior a 5 ppm (WAHNFRIED; BOLDO; DABAGUE, 2003).

Os testes em campo ou simulações em bancada de uma bomba injetora completa são alternativas que possuem um custo significativo dado seu tempo de execução longo (cerca de 1000 horas). Para a exploração inicial dos mecanismos de desgaste envolvidos e pesquisa dos efeitos do combustível sobre estes, era necessário definir um método de teste capaz de indicar a lubrificidade de um dado combustível com confiabilidade aceitável e tempo e custos de execução baixos. Restringindo-se o universo de ensaios de lubrificantes disponíveis na época ao caso de combustíveis em sistemas de injeção, chegava-se, até então, a um conjunto de dois tipos de ensaio mais comumente utilizados para testes de lubrificidade: BOTS e SLBOCLE.

Os ensaios BOTS (*Ball on Three Seat*) são baseados no teste de lubrificantes *Four Ball*, onde três esferas são fixadas em um ângulo tal que sirvam de anteparo a uma quarta esfera, que gira sobre estas, em condições de carga e velocidade definidas e todas mergulhadas no fluido em teste. No caso do BOTS, as três esferas de anteparo são substituídas por assentos fixos, sendo que o resultado do ensaio é dado pela perda de massa dos assentos após o teste. A Figura 2.21 mostra, de forma esquematizada, a configuração do ensaio BOTS (OWEN; COLEY, 1995).

O ensaio SLBOCLE (*Scuffing Load Ball Over Cylinder Lubricity Evaluator*) é uma adaptação do ensaio BOCLE (*Ball Over Cylinder Lubricity Evaluator*), porém com ênfase à avaliação da proteção do lubrificante contra *scuffing* (manifestação extrema de desgaste adesivo severo). Neste procedimento, uma esfera é pressionada sobre um cilindro rotativo que tem a sua parte inferior banhada pelo fluido em teste (conforme mostra o esquema da Figura 2.21), sendo que a carga aplicada por esta esfera sobre a superfície do cilindro é aumentada gradativamente até que se perceba a ocorrência de *scuffing* na superfície do cilindro. O resultado do teste é o valor da maior carga que pôde ser aplicada até a ocorrência do *scuffing*.

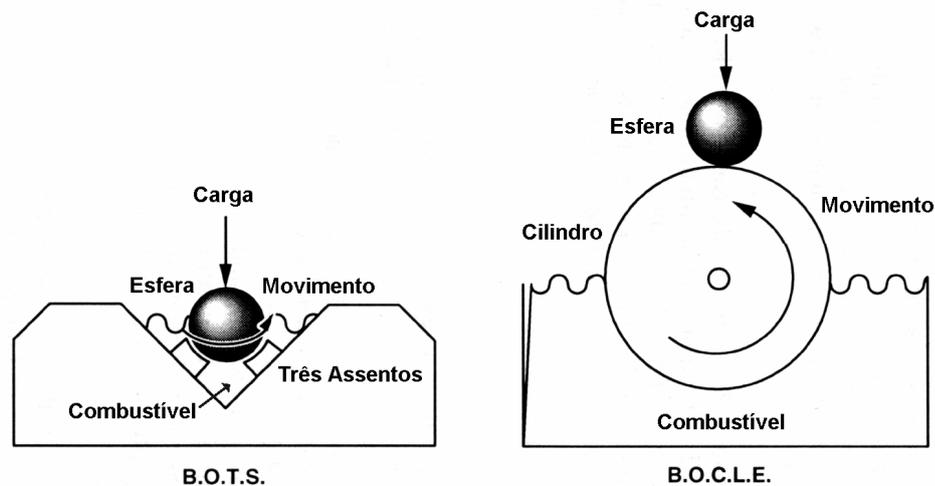


Figura 2.21 - Diagrama esquemático dos ensaios BOTS e BOCLE (OWEN; COLEY, 1995).

No entanto, da verificação das bombas injetoras que falharam em campo e as que foram testadas em bancadas de durabilidade, percebeu-se que o *scuffing* propriamente dito não ocorria. O exame das superfícies desgastadas mostrava que o desgaste adesivo estava presente, porém estas tinham a aparência de polidas e, por este motivo, os ensaios BOTS e SLBOCLE não foram considerados adequados para reproduzirem este mecanismo de desgaste em bancada e criou-se a necessidade de um outro teste, capaz de simular as condições de contato que eram observadas (SPIKES; MEYER, 1994). Foi desenvolvido, então, o teste de HFRR (*High Frequency Reciprocating Rig*), descrito no item a seguir.

2.3.2.2. Ensaio HFRR

O ensaio de lubricidade em bancada HFRR consiste no deslizamento de um corpo-de-prova esférico sobre uma superfície plana, sem rolamento. O corpo-de-prova e o contra-corpo têm características geométricas e físicas (material e dureza) definidos dentro de uma estreita faixa de tolerância determinada pelas normas ASTM D6079-99 e ISO 12156-1:1997. O deslizamento se dá de maneira alternante, com amplitudes da ordem de 1000 μm e frequência de 50 Hz, sendo que os demais parâmetros do ensaio normalizado são mostradas adiante, no tópico **Materiais e métodos de ensaios**.

A Figura 2.22 esquematiza o princípio do ensaio, no qual o corpo e o contra-corpo são mergulhados em uma cuba que contém o combustível em teste, mantido à temperatura pré-determinada pela norma. A carga é dada por uma massa (não mostrada na figura) presa ao sistema, de modo a gerar uma força normal ao movimento da esfera.

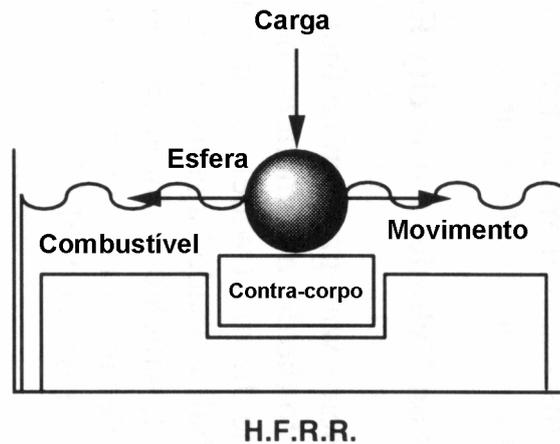


Figura 2.22 - Diagrama esquemático do ensaio HFRR (OWEN; COLEY, 1995).

Como o corpo-de-prova é uma esfera, ao longo do ensaio há a tendência de formação de uma superfície plana na região de contato, conforme com o contra-corpo utilizado. Teoricamente, o contorno desta superfície seria uma circunferência perfeita mas, como o movimento da esfera sobre o contra-corpo se dá alternadamente em uma única direção, o contorno da superfície resultante é uma elipse, conforme mostra a área sombreada da Figura 2.23. Nesta figura a região 1 representa o corpo-de-prova (com diâmetro reduzido em relação à área desgastada para fins ilustrativos); a região 2 indica a área que não sofreu desgaste; a região 3 mostra uma área desgastada pouco distinta ao microscópio que é comum de ocorrer quando do teste de fluidos com alta lubrificidade; e a região 4, bem visível ao microscópio, compreende a zona desgasta.

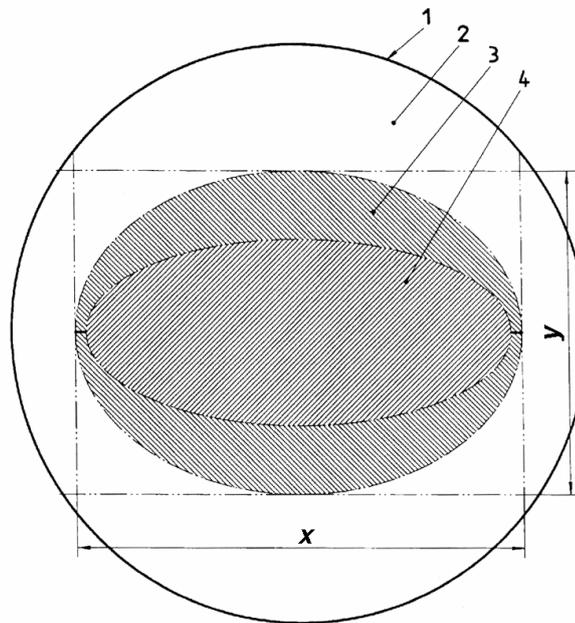


Figura 2.23 - Representação do desgaste no corpo de prova do ensaio HFRR e orientação para efetuar as leituras no microscópio, segundo norma ISO 12156-1:1997.

A média aritmética dos diâmetros maior (x) e menor desta (y) elipse é o número que descreve o desgaste da esfera e, por consequência, o grau de lubrificidade do combustível. Este número é chamado de WSD (Wear Scar Diameter) pela norma ASTM D6079-99. Valores WSD altos indicam um maior desgaste da esfera e, portanto, um combustível com menor lubrificidade e vice-versa.

No desenvolvimento do procedimento de teste HFRR por Spikes e Meyer (1994) notou-se que as condições ambientais de temperatura e umidade influenciavam significativamente o resultado dos ensaios. Em razão disto, a norma ISO 12156-1:1997 prevê a utilização de um fator de correção do resultado obtido de modo a normalizar o valor de WSD para uma pressão de vapor de 1,4 kPa, a partir das temperaturas e umidades relativas iniciais e finais e da sensibilidade do fluido a estes parâmetros. A este resultado corrigido dá-se o nome de WS1,4.

Exemplificando este comportamento, o gráfico da Figura 2.24 mostra os resultados de ensaios de lubrificidade realizados por Wei; Spikes e Korcek (1998) com um óleo diesel suco Classe 1, conhecido por ter baixos teores de enxofre e de hidrocarbonetos aromáticos em sua composição (inferiores a 5 ppm e 5%, respectivamente), executados com variação nas condições ambiente. Nota-se o

comportamento do desgaste é constante em condições que propiciam pressões de vapor acima de 0,75 kPa, diminuindo em condições abaixo deste valor.

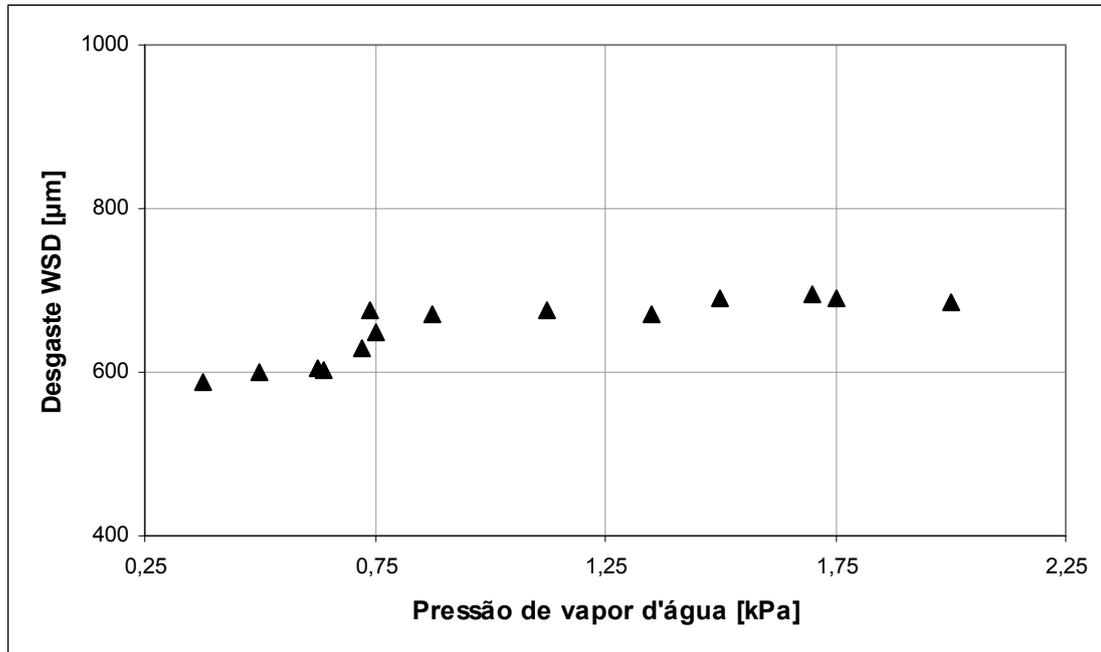


Figura 2.24 - Influência da umidade na lubrificidade de um óleo diesel (WEI; SPIKES; KORCEK, 1998).

Como a lubrificidade é uma característica não só de combustíveis diesel, demais tipos de combustíveis e lubrificantes podem ser testados pelo método HFRR, tais como gasolina, álcool, querosenes e misturas que sejam feitas a partir de outros óleos de origem mineral ou vegetal.

2.3.2.3. Correlação do ensaio HFRR com o desgaste em bombas injetoras.

As bombas injetoras submetidas a testes de durabilidade de 1000 horas podem ser avaliadas de acordo com o *Pump Wear Rating*, método CEC-F-32 da Comunidade Européia. Este método estabelece parâmetros para a classificação visual do desgaste sofrido pelos componentes do sistema, sendo que a ponderação destes resultados compõe o índice de desgaste da bomba, valor este situado numa escala de 0 (sem desgaste) a 10 (desgaste severo com quebra de componentes) (WAHNFRIED; BOLDO; DABAGUE, 2003).

Os estudos realizados pelos fabricantes de bombas injetoras para a determinação da correlação do método CEC-F-32 com o método HFRR foram constituídos de centenas testes realizados com combustíveis de diferentes valores de lubricidade HFRR e, dos resultados obtidos, foi possível observar uma correlação linear entre o índice de desgaste das bombas (*Pump Wear Rating*) e a lubricidade HFRR do combustível, conforme mostrado na Figura 2.25.

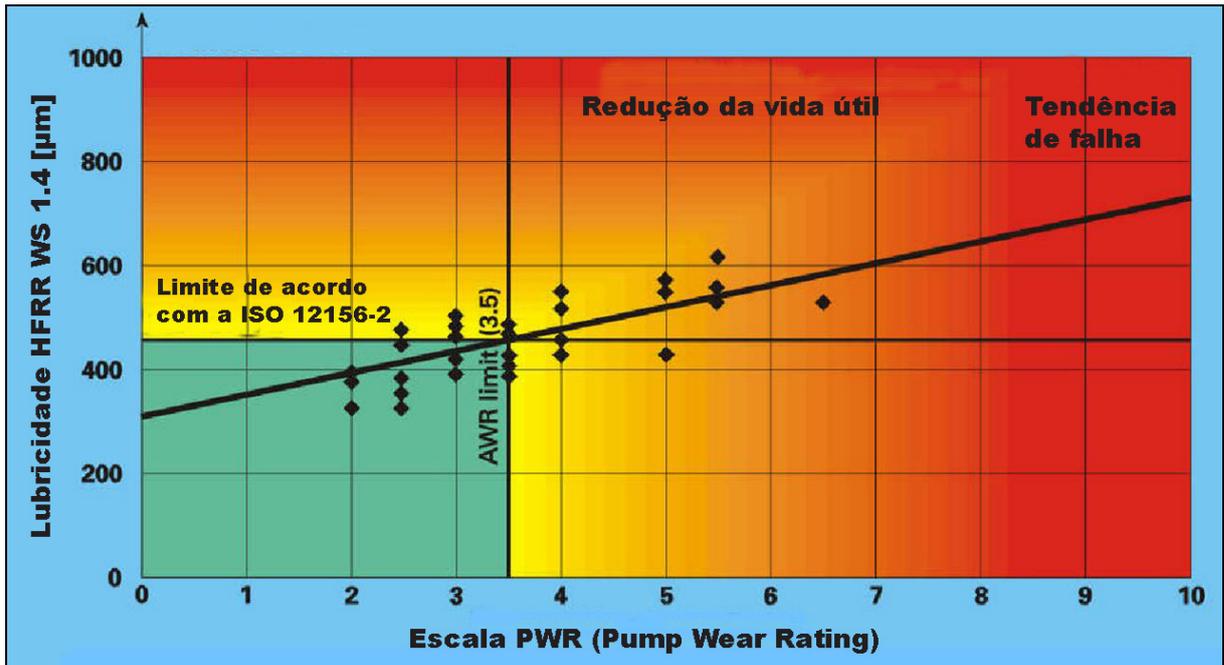


Figura 2.25 - Correlação entre os resultados de testes em bancadas de durabilidade de bombas e em bancada HFRR (WAHNFRIED; BOLDO; DABAGUE, 2003).

Ainda de acordo com os fabricantes de bombas injetoras, o limite de desgaste considerado aceitável para um equipamento de injeção é de 3,5 na escala *Pump Wear Rating*. Valores acima deste indicam que o equipamento estará sujeito a possíveis falhas durante o seu funcionamento, e sua vida útil provavelmente será diminuída. Este número, na correlação feita, coincide com o valor de 460 µm de medida de lubricidade do combustível no ensaio HFRR e, dada a aceitação deste método de ensaio, este valor de lubricidade pelo método HFRR foi incorporado à especificação do óleo diesel europeu e, atualmente, faz parte também da especificação do óleo diesel brasileiro (WAHNFRIED; BOLDO; DABAGUE, 2003).

2.3.2.4. Estudos preliminares de lubricidade diesel

No período imediatamente posterior àquele em que se detectou a necessidade de um estudo mais detalhado da lubricidade de combustíveis, os primeiros trabalhos publicados procuravam por uma correlação justificável entre a composição do óleo diesel e seu efeito direto na lubricidade. Os resultados mais comuns encontrados por Wei e Spikes (1986) em sua revisão chegavam a relacionar lubricidade com a estrutura dos hidrocarbonetos do óleo diesel, com componentes pertencentes a outras funções químicas (nitrogenados, oxigenados, sulfatados) e, até mesmo, com o peso molecular dos compostos.

Apesar de todos os testes seguirem uma metodologia plausível, a definição do tipo de contato entre as superfícies mais afetadas do sistema de injeção ainda não era completamente entendida do ponto de vista tribológico e, como consequência, os modelos eram validados em máquinas como a BOCLE, BOTS e Four Ball que, sendo originariamente destinadas a testes de lubrificantes, trabalham com relações de carga e velocidade altas demais em comparação com as presentes no sistema real. A tentativa de utilizar baixas cargas em máquinas como estas também não era de grande valia, pois faz com que o regime de lubrificação atuante passe a ser hidrodinâmico ou elasto-hidrodinâmico, muito diferentes da lubrificação por camada limite que realmente ocorre nas partes afetadas da bomba injetora (WEI; SPIKES, 1986), tornando o ensaio muito sensível à viscosidade do combustível.

2.3.2.5. Influência da viscosidade

Como citado anteriormente no item 2.1.1.2, sobre as mudanças nas características do óleo diesel, no início dos estudos de lubricidade a viscosidade do combustível era tida como um parâmetro determinante na capacidade de um combustível prover lubricidade ao sistema em que está inserido, conforme cita o trabalho de Caro et al. (2001).

No entanto, de acordo com os trabalhos de Barbour; Rickeard e Elliot (2000) e Wei e Spikes (1986), há a comprovação de que o efeito da viscosidade na lubricidade do combustível é inexistente, não podendo as duas coisas serem relacionadas.

Tanto Barbour; Rickeard e Elliot (2000) como Wei e Spikes (1986) utilizaram o método de fracionamento por cromatografia para separar os componentes polares e apolares de um óleo diesel de alto teor de enxofre. A partir das frações obtidas, prepararam diversas misturas buscando recriar o combustível original de maneira progressiva, ou seja, partindo das frações completamente apolares, foram adicionando à mistura as demais frações por grau de polaridade e avaliando sua lubricidade até que todo o combustível fosse reconstituído. Os resultados estão no gráfico da Figura 2.26 e mostram a lubricidade das frações F1 a F4 (sendo a F4 a mais polar) testadas individualmente e sendo misturadas, como descrito anteriormente. Da análise dos resultados pode-se perceber o efeito da fração mais polar (F4) na lubricidade da mistura.

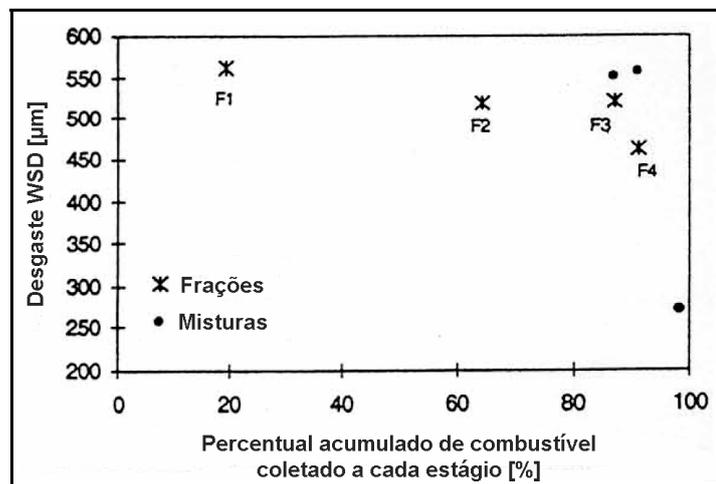


Figura 2.26 - Lubricidade das frações individuais obtidas por fracionamento cromatográfico de óleo diesel comercial (1000 ppm de teor de enxofre) e de suas misturas (BARBOUR; RICKEART; ELLIOT, 2000).

Um segundo conjunto de testes foi realizado com a intenção de avaliar o efeito da variação da viscosidade na lubricidade. Foram então utilizadas frações apolares de diversos tipos de óleo diesel que haviam sido anteriormente separadas, sendo juntadas progressivamente de modo que as misturas obtidas fossem sempre apolares, mas com variação na viscosidade, em razão de suas origens diversas. O gráfico da Figura 2.27 mostra os resultados de lubricidade HFRR obtidos em função da viscosidade das misturas testadas e, apesar de ser notada no gráfico uma tendência de aumento de lubricidade com o aumento da viscosidade, Barbour; Rickeart e Elliot afirmam que, na faixa de viscosidades permitidas pela especificação

do óleo diesel (2,5 a 5,5 cSt, no caso brasileiro), a variação de lubricidade observada pode ser considerada desprezível e atribuída ao efeito de vestígios de componentes polares que não foram completamente eliminados das frações durante o processo de separação cromatográfica.

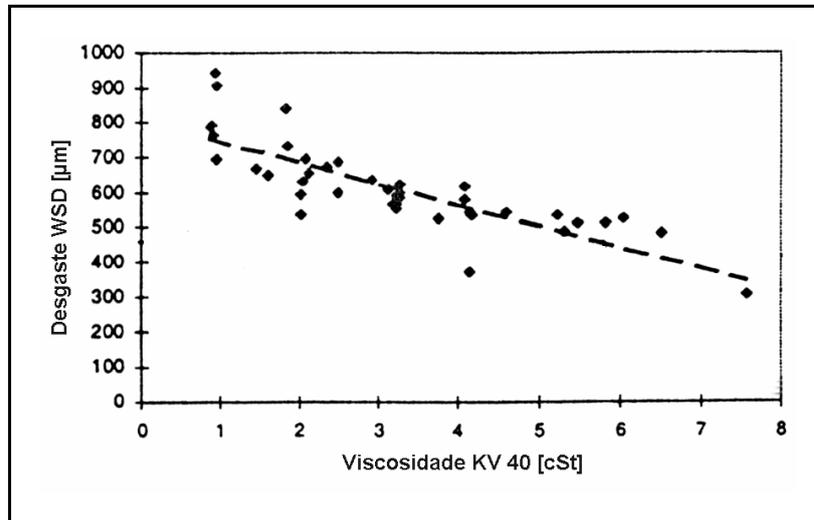


Figura 2.27 - Lubricidade em função da viscosidade de misturas de frações apolares de óleos diesel de origens diversas (BARBOUR; RICKEART; ELLIOT, 2000).

Em um último conjunto de testes, a fração mais polar de um dos combustíveis (Fração 5) foi sendo adicionada gradativamente a uma mistura das demais frações do mesmo combustível (Frações 1 a 4), garantindo que a viscosidade do fluido para todos os testes fosse sempre a mesma. Percebeu-se que a lubricidade era substancialmente modificada com a presença de uma pequena quantidade da fração de componentes polares, conforme mostra a Figura 2.28.

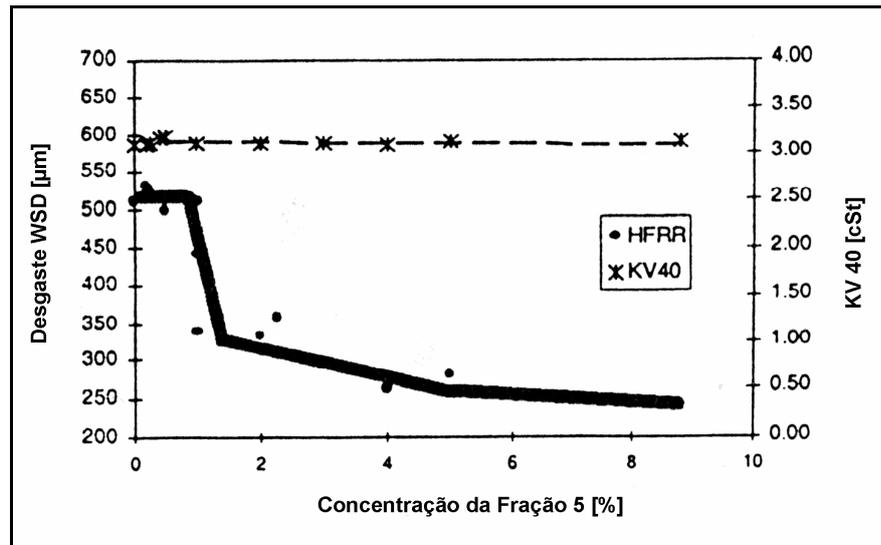


Figura 2.28 - Comportamento da lubricidade em função da concentração de componentes polares no combustível, mantendo-se fixa a viscosidade (BARBOUR; RICKEART; ELLIOT, 2000).

Analisando-se as conclusões obtidas de cada um dos trabalhos, pode-se perceber que, apesar de o segundo trabalho (BARBOUR; RICKEART; ELLIOT, 2000) comprovar a inexistência de relação entre lubricidade e viscosidade do combustível, as considerações do primeiro trabalho (CARO et al., 2001) são válidas quando se avalia corpos submetidos ao regime de lubrificação hidrodinâmico, onde a viscosidade é fator determinante na espessura do filme de óleo. No caso de sistemas onde a lubrificação por camada-limite é o regime predominante, a existência de componentes polares em maior ou menor quantidade explica a variação da lubricidade entre diferentes combustíveis diesel. Por este motivo, Wei e Spikes (1986), durante o desenvolvimento do método HFRR, determinaram que o contato entre as superfícies fosse pontual, na forma de uma esfera contra um plano, de modo a minimizar o efeito de levantamento hidrodinâmico (*hydrodynamic lift*) que poderia ocorrer devido à velocidade, caso a área de contato em teste fosse maior.

2.3.2.6. Influência dos componentes

Quando aconteceram as primeiras falhas de bombas injetoras após a adoção de combustíveis com menores teores de enxofre, atribuiu-se a este componente do combustível a responsabilidade por prover lubricidade ao óleo diesel. Após os primeiros estudos para determinar a influência de cada componente do óleo diesel

em sua lubricidade, descobriu-se que o enxofre em si não era o provedor de lubricidade, mas sim outros componentes tais como aqueles com oxigênio e nitrogênio em sua molécula que proviam lubricidade, porém estes eram removidos durante o processo de hidrotreatamento do diesel.

Estudos de Wei e Spikes (1986) para entender o efeito da composição do diesel em sua lubricidade utilizando métodos de fracionamento cromatográfico, tais como os utilizados no trabalhos de Barbour; Rickeard e Elliot (2000) para obtenção de amostras e, também, técnicas de espectrometria de infravermelho para sua caracterização, mostraram que existe uma correlação entre o conteúdo de alguns tipos de componentes aromáticos do combustível e o desgaste provocado nos corpos-de-prova do teste. Segundo suas observações, a concentração de hidrocarbonetos mono e di-aromáticos no combustível não afeta significativamente a lubricidade. Já os hidrocarbonetos com três ou mais cadeias aromáticas mostraram ser responsáveis por prover lubricidade ao combustível mesmo a partir de concentrações baixas tais como 2% (valor típico para o óleo diesel), como mostra a Figura 2.29, que apresenta os efeitos da adição de componentes aromáticos na lubricidade do hexadecano (um hidrocarboneto saturado de fórmula $C_{16}H_{34}$). Nota-se que o 9-metilantraceno, um hidrocarboneto aromático com três anéis policíclicos em sua cadeia, é um grande provedor de lubricidade, ao contrário dos outros elementos, hidrocarbonetos mono ou di-aromáticos.

Em relação ao enxofre, os estudos mostraram que sua presença no combustível em concentrações usuais pode diminuir a lubricidade. Testes feitos por Wei e Spikes (1986) adicionando componentes sulfurados a um óleo diesel base de baixa lubricidade (obtido por meio de hidrotreatamento severo) encontraram uma tendência de aumento no desgaste do corpo-de-prova no ensaio HFRR, conforme mostra o gráfico da Figura 2.30. Já os compostos que contêm nitrogênio em sua cadeia mostraram-se bons agentes lubrificantes. Sua presença no óleo diesel é proveniente de impurezas tais como piridinos (C_5H_5N), quinolina (C_9H_7N), pirroles (C_4H_5N), carbazol ($C_{12}H_9N$) e indol (C_8H_7N), todos eles compostos aromáticos heterocíclicos com um nitrogênio na cadeia cíclica. O gráfico da Figura 2.30 mostra o efeito da presença de alguns destes componentes nitrogenados na lubricidade.

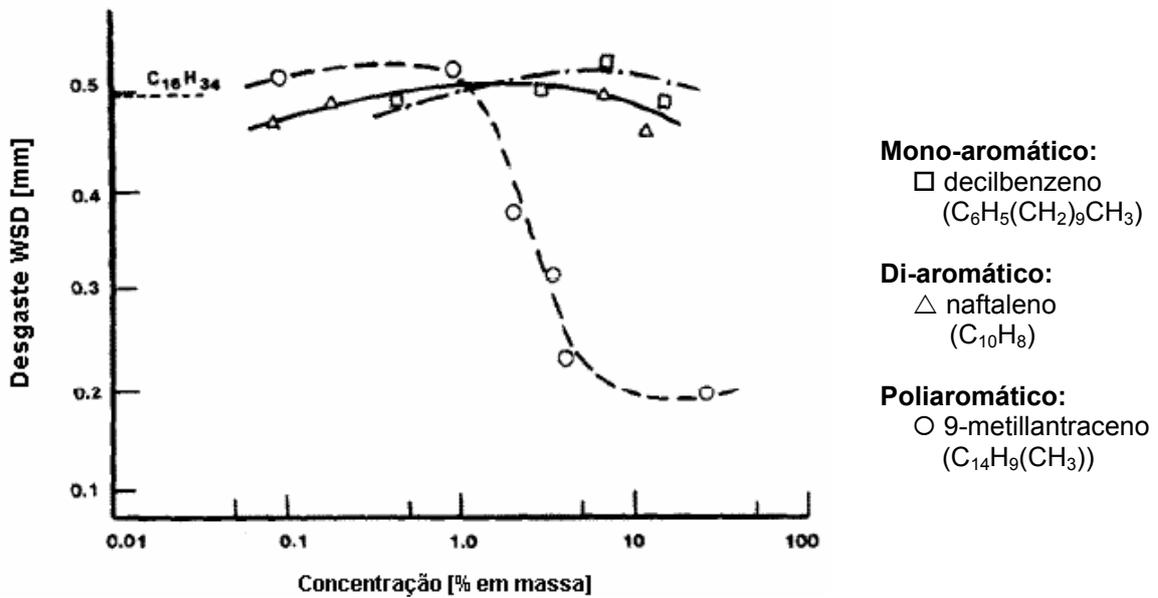


Figura 2.29 - Influência do aumento da concentração de componentes aromáticos na lubrificidade do hexadecano (WEI; SPIKES, 1986).

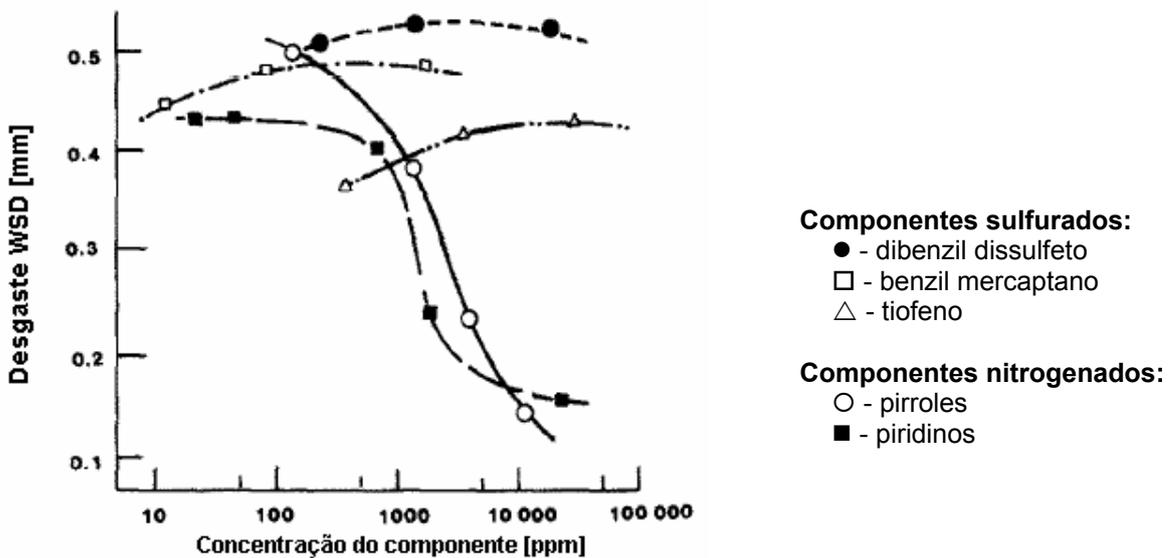


Figura 2.30 - Influência dos componentes nitrogenados e sulfurados na lubrificidade do diesel base (WEI; SPIKES, 1986).

Os compostos oxigenados também provêm aumento de lubrificidade do combustível, porém em uma escala muito mais acentuada que a observada com os compostos nitrogenados. Estes compostos oxigenados pertencem principalmente ao grupo dos ácidos carboxílicos e fenóis e, a partir de pequenas concentrações tais como

algumas partes por milhão, já são capazes de trazer ganhos significativos em lubricidade. O gráfico da Figura 2.31 mostra o aumento na lubricidade de um óleo diesel base com 350 μm de lubricidade HFRR inicial quanto aditivado com 8-hidroxiquinolina, um composto aromático de fórmula $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$, e com ácido hexadecanóico, um ácido carboxílico de longa cadeia molecular e fórmula $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$.

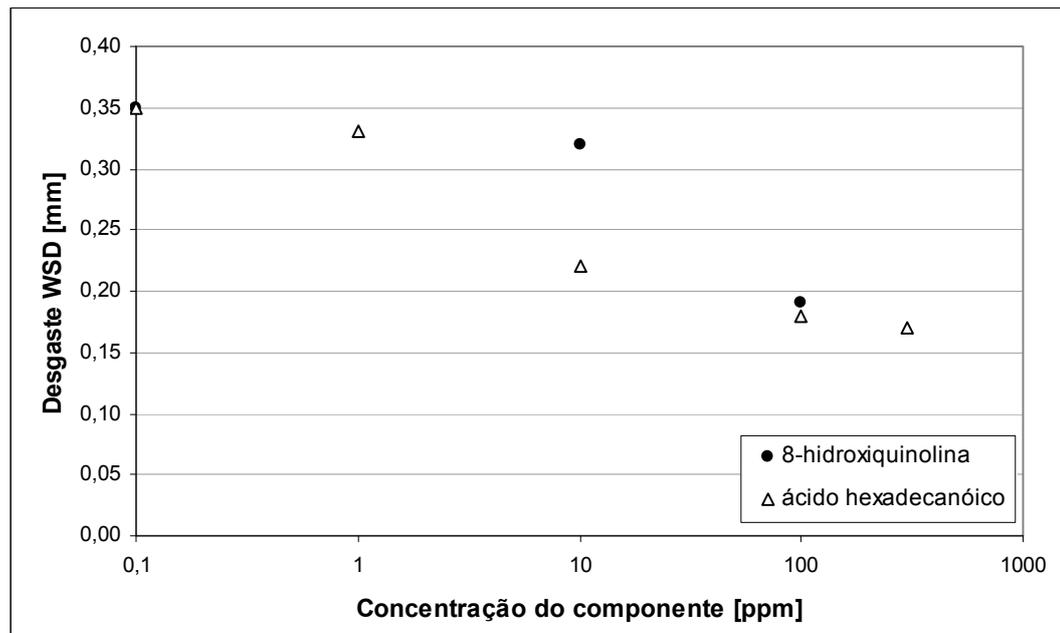


Figura 2.31 - Aumento de lubricidade de um óleo diesel com a adição de compostos oxigenados (WEI; SPIKES, 2003).

3. MATERIAIS E MÉTODOS DE ENSAIOS

3.1. EQUIPAMENTO UTILIZADO

3.1.1. Bancada HFRR

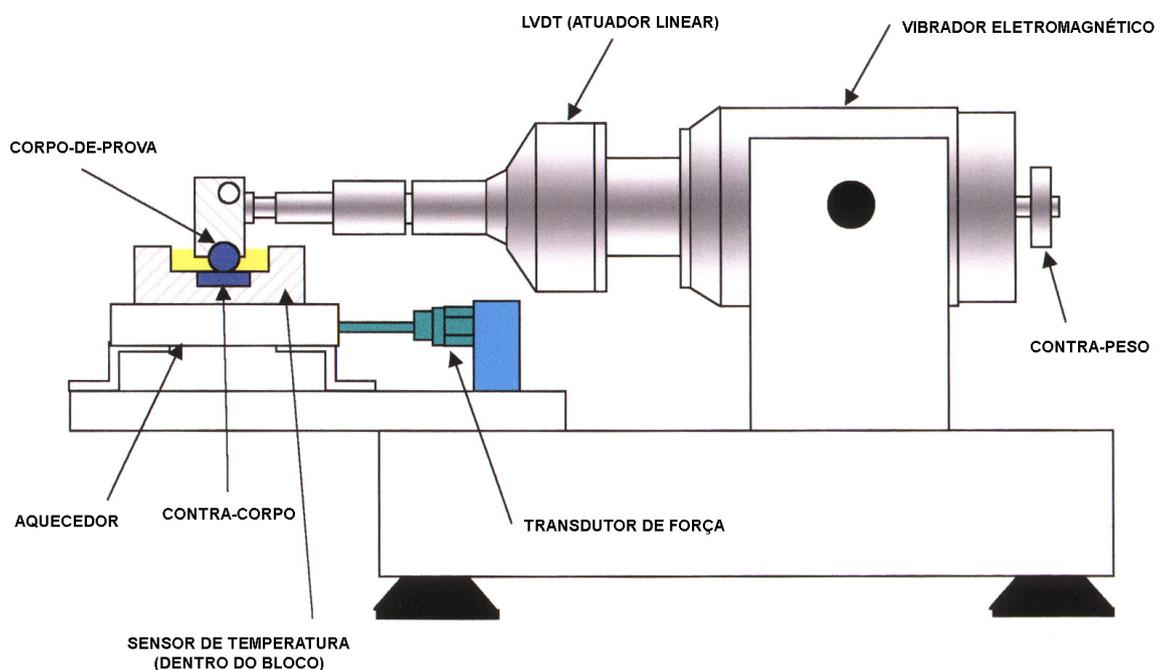
A máquina utilizada para os testes de lubrificidade deste trabalho é um dispositivo dedicado a ensaios reciprocantes que utiliza uma esfera e um disco de aço como corpo-de-prova e contra-corpo, respectivamente. Esta máquina possibilita que parâmetros de testes tais como temperatura, velocidade, amplitude, carga e material dos corpos-de-prova possam ser modificados de modo que uma determinada variável de ensaio possa ser explorada. A Tabela 3.1 resume as características principais do equipamento enquanto que a Tabela 3.2 mostra as condições de ensaio e características do corpo-de-prova e contra-corpo requeridos para a execução de ensaios de acordo com as normas ASTM D6079-99 e ISO 12156-1:1997. Na seqüência, a Figura 3.1 ilustra o dispositivo em sua posição de trabalho.

Tabela 3.1 - Características e faixas de operação do equipamento de ensaio.

Equipamento	
Fabricante	PCS Instruments Ltd.
Modelo	HFR2
Frequência de oscilação	de 20 a 200 Hz
Amplitude de oscilação	de 20 a 2000 μm
Carga normal	dada por massas de 0 a 1000g
Temperatura do fluido	desde a ambiente até 120°C

Tabela 3.2 - Condições de ensaio dadas pelas normas ASTM D6079-99 e ISO 12156-1:1997.

Condições de teste		Corpos de prova	
Volume de fluido	$2 \pm 0,20$ ml	Corpo-de-prova (esfera)	$\varnothing 6.00$ mm
Amplitude do movimento	1000 ± 20 μ m	Material	AISI E-52100
Freqüência	50 ± 1 Hz	Dureza	58 a 66 HRC
Temperatura do fluido	25 ± 1 °C ou 60 ± 1 °C	Rugosidade superficial	$< 0,05$ μ m Ra
Umidade relativa	$> 30\%$		
Carga aplicada	200 ± 1 g	Contra corpo (disco)	$\varnothing 10$ mm
Duração do teste	$75 \pm 0,1$ min	Material	AISI E-52100
		Dureza	30 HV
		Rugosidade superficial	$< 0,02$ μ m Ra

**Figura 3.1 - Configuração esquemática do dispositivo de teste HFRR (PCS INSTRUMENTS LTD., 2003).**

Acoplados ao dispositivo estão o módulo de controle, responsável pelo gerenciamento de potência e pelo comando do LVDT (*Linear Variable Differential Transformer*, o atuador linear); e o computador, que gerencia o teste e coleta as variáveis de ensaio monitoradas (temperatura do fluido, força de atrito, e diferença de potencial elétrico, esta última utilizada para indicar a existência de filme de óleo no contato).

Para acondicionar os combustíveis para teste existem dois conjuntos diferentes de recipiente e suporte de corpo-de-prova. Um dos recipientes, o menor, mostrado na Figura 3.2, comporta 2ml de combustível e foi originalmente desenvolvido para teste

de combustíveis diesel, sendo seu uso requerido para ensaios em conformidade com as normas ASTM D6079-99 e ISO 12156-1:1997 (descritas com mais detalhes no item 3.2). Um recipiente com maior volume (pode conter até 25ml de combustível) e tampa de teflon, mostrado na Figura 3.3, é um opcional da máquina de testes feito para que esta possa também executar ensaios exploratórios de lubricidade de combustíveis voláteis, tais como gasolina e álcool.

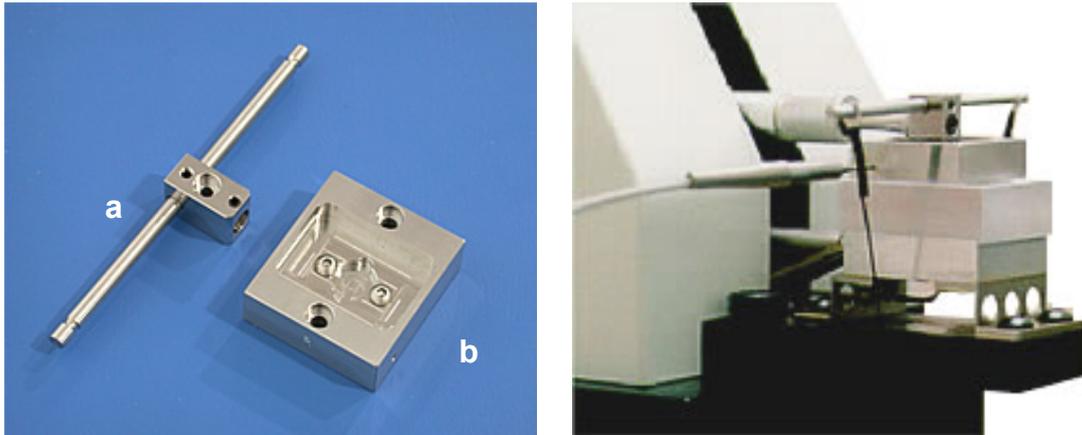


Figura 3.2 - Suporte do corpo-de-prova (a) e recipiente (b) normalizados para testes de combustíveis diesel (esq.) e sua montagem na máquina (dir.).

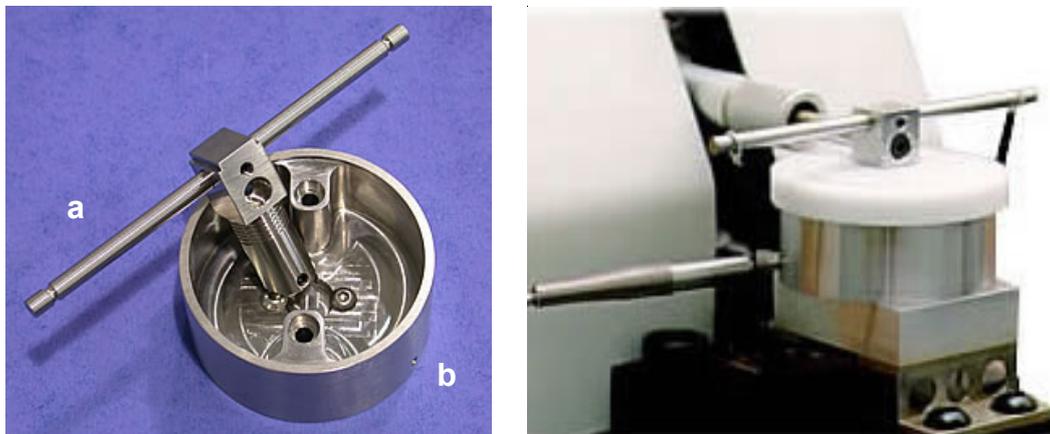


Figura 3.3 - Suporte do corpo-de-prova (a) e recipiente (b) para testes de combustíveis voláteis (esq.) e sua montagem na máquina (dir.), com a tampa.

A frequência de calibração recomendada para o equipamento é semanal, quando o LVDT e o transdutor de força são calibrados contra os padrões certificados de comprimento (bloco padrão) e força (mola). Para os ensaios deste trabalho, como a frequência de execução destes não era semanal, a calibração dava-se no início de cada batelada de testes, que durava cerca de três ou quatro dias seguidos.

3.1.2. Microscópio óptico

As dimensões da calota desgastada no corpo-de-prova devem ser medidas para que se quantifique o resultado do teste de lubricidade e, dada a dimensão microscópica deste desgaste, faz-se necessário o uso de um microscópio óptico para esta análise. Este instrumento possui uma capacidade de aumento de 100 vezes e em sua platina está acoplada uma guia especialmente projetada para que o suporte do corpo-de-prova seja colocado alinhado com um micrômetro digital.

No visor ocular do microscópio está desenhada uma linha que serve para marcar visualmente o ponto de referência das bordas do desgaste. Utilizando-se esta referência e deslocando-se a platina no eixo transversal de modo que as bordas do desgaste sejam os pontos inicial e final do deslocamento, tem-se, indicado pelo micrômetro, o valor do diâmetro do desgaste no eixo x da esfera. Girando-se o suporte do corpo-de-prova em noventa graus e efetuando-se o procedimento anteriormente descrito para deslocar a platina, tem-se a leitura do diâmetro de desgaste no eixo y da esfera. A Figura 3.4 mostra o microscópio e o detalhe da guia descrito, enquanto a Figura 3.5 (localizada no item 3.2, adiante) mostra o aspecto de um corpo-de-prova desgastado e as linhas de referência do visor.

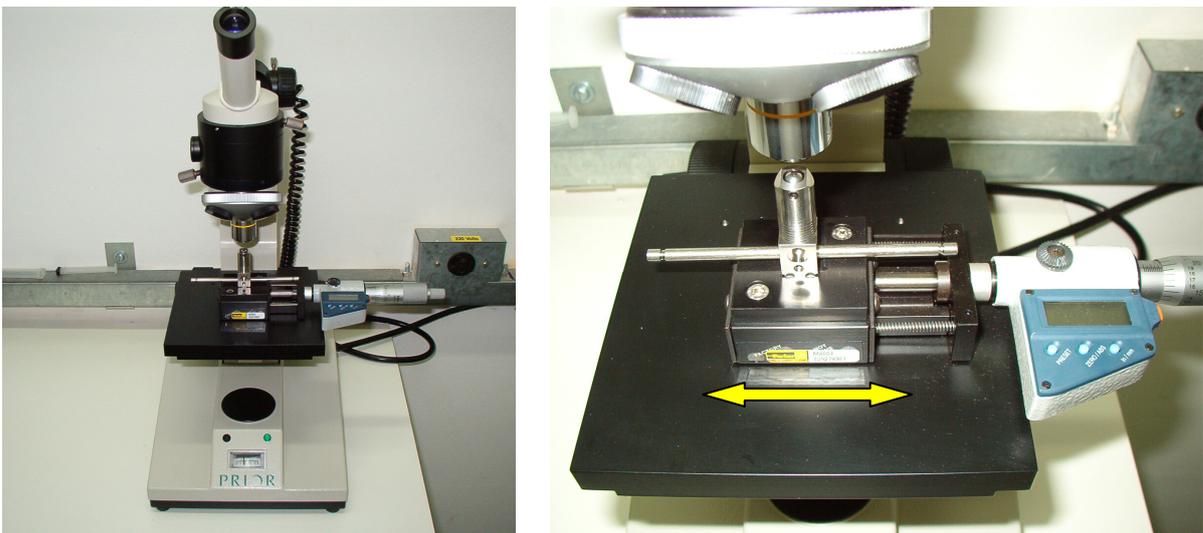


Figura 3.4 - Microscópio (esq.) e detalhe da guia do suporte e micrômetro, com sua direção de deslocamento indicada pela seta (dir.).

3.2. NORMAS E PROCEDIMENTO DE ENSAIO

Os ensaios de lubricidade pelo método HFRR são padronizados por duas normas internacionais: a ASTM D6079-99 (*Standard Test Method for Evaluating Lubricity of Diesel Fuels by The High-Frequency Reciprocating Rig - HFRR*) e a ISO 12156-1:1997 (*Diesel fuel - Assessment of lubricity using the high-frequency reciprocating rig - HFRR*) e, como serão citadas diversas vezes no texto deste ponto em diante, suas nomenclaturas serão simplificadas para ASTM e ISO.

Estas duas normas são similares quanto ao procedimento de preparação das amostras e também quanto ao método e condições para execução dos testes. Em relação ao resultado, a ASTM o considera como sendo a medida do desgaste observada em microscópio, enquanto que a ISO recomenda a aplicação de um fator de correção sobre esta medida, que é dado em função das condições ambientais durante o teste, de modo que haja uma normalização do resultado de desgaste (fator este descrito com mais detalhes no Apêndice A).

Os passos a seguir descrevem de maneira resumida os procedimentos para ensaios recomendados pelas normas ASTM e ISO:

Preparação dos corpos-de-prova e contra-corpos. Estes devem repousar durante doze horas em um recipiente com tolueno e, após este período, submetidos a um banho por ultra-som de sete minutos, mergulhados em um béquer com tolueno novo e, na seqüência, novamente submetidos a outro banho por ultra-som, agora de dois minutos, com acetona para a remoção dos vestígios do tolueno. Finalizado o banho, são secos ao ambiente e guardados em um dessecador até o uso.

Limpeza das peças em contato com o combustível. Todos os recipientes, suportes e parafusos que terão contato com o combustível são limpos em banhos de tolueno e acetona por ultra-som, seguindo o mesmo procedimento utilizado para os corpos-de-prova.

Montagem da máquina e colocação dos corpos-de-prova. A esfera e o disco são montados no suporte de corpo-de-prova e no recipiente de combustível,

respectivamente, e ambos são fixados à máquina, que está instalada em uma sala com temperatura e umidade controladas. O combustível a ser testado é dosado no recipiente com o uso de pipeta previamente limpa e livre de possíveis vestígios de combustíveis anteriores.

Início do ensaio. A partir do computador dá-se o comando de início à fase de aquecimento do recipiente com o combustível. Durante esta fase o suporte do corpo-de-prova permanece suspenso até que a temperatura do combustível esteja a cerca de dois graus Celsius daquela configurada para o ensaio (25°C ou 60°C, no caso dos ensaios normalizados), momento em que o cabeçote é baixado e carregado com as massas que irão agir como carga normal ao movimento. Quando a temperatura chegar ao valor configurado, o atuador linear começa a movimentar-se e, então, tem-se início o movimento reciprocante que dura por 75 minutos, sendo que a máquina desliga-se automaticamente ao término deste período. Ao início e ao final do ensaio são registradas manualmente a temperatura e a umidade da sala.

Análise do corpo-de-prova. O suporte do corpo-de-prova, onde está fixada a esfera, é retirado da máquina e colocado em um banho de tolueno na máquina de ultra-som por sete minutos e, em seguida, por mais dois minutos em outro banho porém com acetona. Após seco, é observado utilizando o microscópio óptico para que sejam medidos os diâmetros maior e menor da elipse que descreve o desgaste na esfera. Cada medida é tomada três vezes e a média de cada uma delas determina o desgaste no eixo x e no eixo y. A Figura 3.5 mostra o aspecto do desgaste observado no microscópio e o eixos x e y que são medidos para a determinação do desgaste.

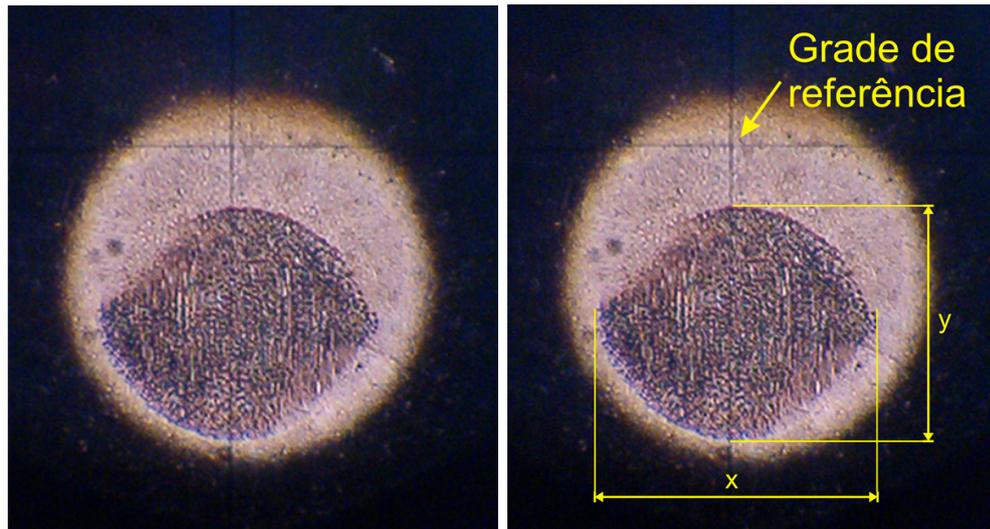


Figura 3.5 - Desgaste no corpo-de-prova observado no microscópio (esq.), e os detalhes das linhas de referência do visor ocular do microscópio e da localização dos eixos x e y para a determinação do desgaste (dir.).

De acordo com a norma ASTM D6079-99, o resultado do ensaio é dado pela média aritmética dos desgastes no eixo x (perpendicular ao movimento) e no eixo y (paralelo ao movimento) e é referenciado pela sigla WSD (*Wear Scar Diameter*, diâmetro da marca de desgaste).

A norma ISO 12156-1:1997 requer que o valor de WSD seja normalizado em função da variação das condições ambientais ao longo do ensaio (temperatura e umidade da sala, medidas no início e no final do ensaio). Ao valor normalizado dá-se o nome de WS1,4 e seus cálculos estão descritos no Apêndice A deste trabalho. Esta correção se deve à sensibilidade do fluido à umidade do ar e somente pode ser aplicada quando o teste for efetuado dentro das condições de temperatura e umidade dadas pelo diagrama do item A.1 do Apêndice A.

3.3. MÉTODOS DE ENSAIOS

3.3.1. Determinação da repetitividade do método

Como primeiro passo para conhecer o equipamento, fez-se necessária uma análise da qualidade dos resultados obtidos em condições de ensaio similares. Quatro tipos de combustíveis foram ensaiados em conjuntos de três testes para cada, realizados em seqüência, de modo que as condições do ambiente pudessem ser mantidas sem grandes alterações.

Os ensaios desta fase foram realizados de acordo com o procedimento normalizado pelas normas ASTM e ISO, citado anteriormente. Deste ponto do trabalho em diante, ensaios seguindo este procedimento serão denominados apenas por “ASTM” e a temperatura do combustível durante o ensaio será sempre indicada nas tabelas com os resultados.

3.3.2. Comportamento dos resultados em função do volume

Os ensaios de lubricidade com as misturas álcool-diesel requerem que seja utilizado o recipiente de maior volume (25 ml) de modo a evitar-se a evaporação do combustível durante o teste. Este tipo de recipiente não é citado pelas normas de ensaio e, portanto, resultados obtidos com seu uso não são possíveis de serem comparados com resultados provenientes de ensaios segundo o método normalizado. As comparações de resultados podem ser feitas apenas entre ensaios que utilizem o mesmo método.

Os ensaios deste trabalho que utilizam o recipiente de maior volume seguem todos os procedimentos do método ASTM, sendo também analisados com o combustível a temperaturas de 25°C ou 60°C. De modo a diferenciá-los dos ensaios com o recipiente menor, adotou-se a nomenclatura “VOL” para os ensaios com este dispositivo.

Para determinar se existe diferença entre os resultados obtidos com os dois tipos de recipiente, foram realizados ensaios com os fluidos de referência da máquina e com óleo diesel.

3.3.3. Comportamento dos resultados em função da temperatura

A norma ASTM permite que os ensaios possam ser realizados com o combustível a temperaturas de 25°C ou 60°C. A principal razão desta flexibilidade é que a temperatura influencia a magnitude das forças de interação entre as moléculas de combustível adsorvidas e o substrato e, portanto, é capaz de alterar as características da lubrificação por camada limite. Estudos de Spikes e Meyer (1994) comprovaram tal teoria e demonstraram que os valores de desgaste WSD são menores quando os ensaios são executados com temperatura de 25°C, exceto para combustíveis com aditivos específicos para altas temperaturas.

Para comprovar esta teoria e certificar que os demais ensaios executados nestes trabalhos repetem as tendências de comportamento encontradas em outros trabalhos, foram realizados ensaios nas temperaturas de 25°C e 60°C com os fluidos de referência da máquina e também com óleo diesel.

3.3.4. Ensaios com as misturas álcool-diesel

Os primeiros ensaios realizados com misturas álcool-diesel são compostos de testes com misturas elaboradas a partir de Diesel Metropolitano¹⁰, 10% (em volume) de álcool anidro¹¹ e um teor fixo de dois diferentes aditivos multifuncionais (Mistura 1 e Mistura 2). A composição e concentração destes aditivos não serão divulgadas neste trabalho, visto que parte dos ensaios realizados aqui possui caráter comercial e a divulgação de resultados vinculados à origem, contratante ou objeto de ensaio constitui infração de cláusula de sigilo. Ainda assim, para garantir a concisão dos dados apresentados no trabalho, em cada lote de ensaios executados procurou-se

10 Os ensaios foram realizados nos anos de 2004 e 2005, quando a especificação vigente para o Diesel Metropolitano estabelecia um teor de enxofre inferior a 2000 ppm para a comercialização do combustível.

11 Todas as misturas álcool-diesel utilizadas neste trabalho foram preparadas a partir de Diesel Metropolitano e álcool anidro, salvo informação contrária.

sempre utilizar o mesmo óleo diesel base para elaboração das misturas e manter a proporcionalidade do aditivo em função da quantidade de álcool na mistura resultante.

O comportamento dos resultados de lubricidade das misturas apresentou divergências em relação ao esperado, conforme pode ser visto nos gráficos e na discussão do item 4.2. Isto levou à conclusão de que a utilização do método “VOL” para ensaios de misturas de combustíveis cujos componentes tenham diferentes volatilidades não é aceitável, visto que este não impede que uma parcela do álcool evapore-se durante o ensaio, alterando a composição da mistura e, como consequência, os valores de lubricidade obtidos.

3.3.5. Modificação do método de teste

Para eliminar as perdas de álcool por evaporação seria necessário que o equipamento fosse capaz de realizar testes em ambiente pressurizado. No entanto, dadas as dimensões da máquina, a elaboração de um gabinete hermético ou de um recipiente pressurizado seriam soluções de custo elevado ou fisicamente ineficazes.

Após submeter a uma análise cromatográfica o combustível remanescente no recipiente após um dado ensaio pelo método “VOL” e constatar que, dos 8% de álcool inicialmente presentes na mistura, apenas 2% restavam ao final do teste, chegou-se a conclusão, no Laboratório de Motores do IPT, que a alta relação entre a área superficial e o volume da porção de combustível testado deveria ser diminuída de modo que as perdas por evaporação fossem menores. O recipiente de menor volume (método “ASTM”) tem-se uma área de exposição do fluido ao ambiente de 4 cm² para um volume de 2 ml, enquanto que, para o recipiente de maior volume (método “VOL”) a área exposta é de 15,9 cm² para um volume de 25 ml, ou seja, uma relação de 2 cm²/ml contra 0,6 cm²/ml, respectivamente.

A solução encontrada no sentido de diminuir esta relação foi fazer com que o volume de combustível testado fosse superior aos 25 ml do recipiente de maior volume, coisa que somente seria possível de ser executada com a renovação do combustível durante o teste. Esta renovação deveria ser feita de maneira a não interferir no

funcionamento da bancada HFRR, não deixar os corpos-de-prova momentaneamente sem contato com o combustível e não criar situações de agitação do fluido que pudessem influenciar no regime de lubrificação ou que propiciassem uma movimentação das partículas de desgaste (*debris*).

Foram então usinados dois orifícios no recipiente de maior volume (25ml) e neles soldados pequenos tubos que os fizessem servir de entrada e saída de combustível do recipiente, tal como mostra a Figura 3.6. O orifício de entrada tem sua comunicação com o lado interno mais inferior da cuba, e o de saída situado um pouco acima, fazendo com que a admissão de novo combustível sempre se desse próxima à zona de contato, porém sem incidência direta.

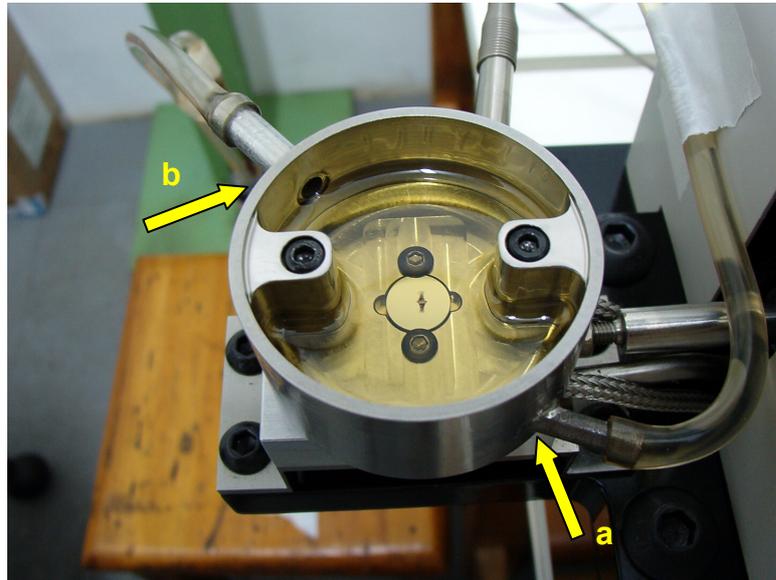


Figura 3.6 - Recipiente de 25ml após usinagem e soldagem dos tubos para entrada (a) e saída (b) de combustível.

Dada a posição do orifício de saída, o volume de combustível que permanece na cuba durante o ensaio foi reduzido para 20 ml mas, ainda assim, sendo suficientemente grande para manter o corpo-de-prova completamente imerso no combustível.

3.3.6. Verificação da eficácia da modificação

De modo a verificar se a modificação efetuada no equipamento seria capaz de resolver ou minimizar o problema da perda de parte do álcool da mistura por evaporação foram executados alguns ensaios nulos, ou seja, ensaios sem a obtenção de resultados de desgaste WSD e apenas com a intenção de simular todas as condições de uso real do equipamento. Para tal utilizou-se um conjunto de corpo-de-prova e contra-corpo já usados e, portanto, inaptos para uma análise de desgaste normalizada, porém úteis para fazer a máquina funcionar em suas condições de ensaio. Tal decisão deveu-se, principalmente, ao alto custo do conjunto de corpo-de-prova e contra corpo para ensaio HFRR (cerca de R\$ 100,00 por conjunto na época dos testes) e ao fato de a finalidade dos testes ser a verificação do dispositivo adaptado.

Para análise do teor de álcool na mistura de combustível que passou pelo recipiente, utilizou-se o método de agitação mecânica após adição de água, procedimento muito utilizado para verificar adulteração de gasolina e que também funciona com misturas álcool-diesel. Este procedimento consiste em misturar quantidades iguais de água e de combustível em uma proveta graduada, agitar durante alguns segundos e depois deixar o tubo em repouso por algum tempo. O álcool, hidrófilo, irá absorver a água do combustível e acumular-se no fundo da proveta, sendo que o volume final desta fase, subtraído do volume adicionado de água, dá uma aproximação da quantidade de álcool presente no combustível. Este método não é exato quanto a cromatografia, mas seu uso foi adotado em função da viabilidade de custos e do caráter exploratório dos ensaios.

A Figura 3.7 mostra a máquina montada em sua configuração para ensaios, com o recipiente de 25ml e sua tampa de teflon (*a* e *b*), as massas presas ao cabeçote do corpo-de-prova (*c*), as mangueiras de entrada e saída de combustível (*d* e *e*), o medidor de temperatura e umidade (*f*) e a proveta de coleta do combustível que deixou o recipiente (*g*), para a posterior análise do teor de álcool.

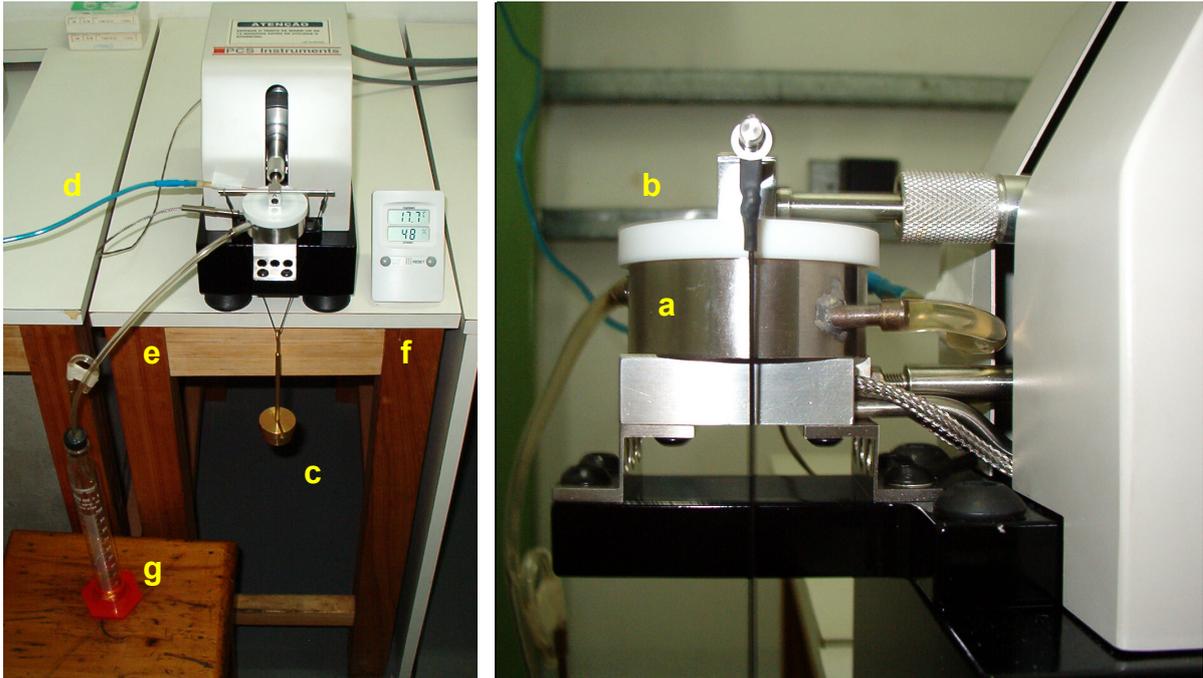


Figura 3.7 - Bancada HFRR após as modificações para testes com renovação de combustível.

A injeção de combustível novo no sistema é feita de maneira gravimétrica e, após algumas tentativas com diversos tipos de dispositivos para dosar esta injeção, chegou-se a uma solução baseada em dosadores de soro hospitalar, pois mostraram-se os mais capazes de fornecer combustível ao equipamento com um fluxo quase constante ao longo do ensaio, com poucas intervenções do operador para reajuste da dosagem. A Figura 3.8 mostra o reservatório de combustível e o detalhe do dosador.

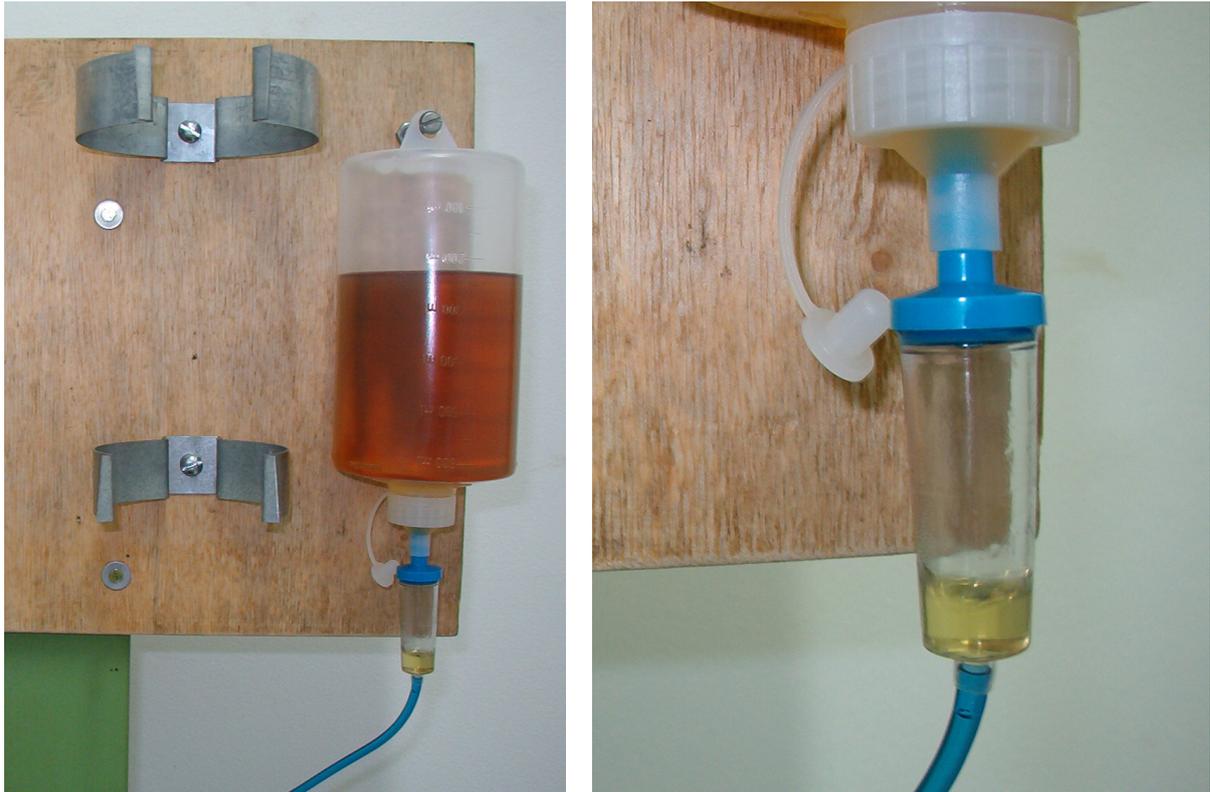


Figura 3.8 - Sistema de dosagem de combustível para os ensaios modificados.

O item 4.3 do capítulo **Resultados e discussões** mostra os resultados destes testes de retenção de álcool e as condições que determinaram a escolha da vazão de 2ml/min como padrão para os ensaios de lubricidade com o método modificado ao longo deste trabalho. Também neste item estão os resultados dos testes de validação do equipamento modificado, com comparativo de ensaios executados no método ASTM e no método modificado.

3.3.7. Ensaios com misturas álcool-diesel pelo método modificado

Uma vez validado o método de ensaio com renovação do fluido, deu-se início aos ensaios com as misturas de álcool anidro em óleo diesel. As proporções de álcool anidro escolhidas foram de 5, 8, 10 e 12% em volume, sendo que o motivo da escolha destes valores deve-se ao fato de misturas com proporções próximas a estas terem sido propostas no passado por comitês de pesquisas federais, quando da avaliação da viabilidade do uso deste tipo de combustível no mercado, tal como descreve o relatório de Nigro (1998). Misturas com teores de álcool anidro superiores a 15% deixam de serem viáveis do ponto de vista energético, pois o

poder calorífico da mistura cai em relação ao óleo diesel (cerca de 6%, para uma mistura com 15% de álcool anidro¹²), afetando a dirigibilidade e fazendo com que o motor necessite de ajustes para funcionar corretamente. Por este motivo, limitou-se o teor máximo de álcool no estudo a 12% em volume.

Novamente, objetivando realizar testes com combustíveis da maneira como estes seriam comercializados, utilizou-se o aditivo para estabilização da mistura álcool-diesel nas proporções recomendadas pelo fabricante. O óleo diesel utilizado como base para os testes foi o Diesel Metropolitano que, conforme citado anteriormente, na época da realização dos ensaios possuía especificação de teor de enxofre máximo de 2000 ppm.

¹² Adotando-se um poder calorífico inferior de 35.800 kJ/l para o óleo diesel e 21.300 kJ/l para o álcool anidro (U.S. DOE, 2007).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo a apresentação dos resultados dos ensaios realizados para o trabalho segue a seqüência cronológica de execução dos mesmos e, como comentado no item **Métodos de ensaios** do capítulo anterior, a avaliação dos resultados dos primeiros ensaios com misturas álcool-diesel fez com que o método de ensaio original fosse revisto, levando à criação de uma nova maneira de tratar o combustível durante o ensaio.

Os resultados dos ensaios preliminares que levaram à modificação do método, bem como os dos ensaios de validação deste novo método e dos ensaios finais para o trabalho são apresentados nos tópicos a seguir, juntamente com a discussão, quando necessária, dos valores obtidos.

4.1. TESTES DE VERIFICAÇÃO DO EQUIPAMENTO

4.1.1. Repetitividade

Conforme descrito anteriormente no item 3.3.1, os ensaios para a determinação da repetitividade do método foram feitos com dois combustíveis de referência, com um óleo diesel com 1300 ppm de teor de enxofre e com um querosene de teor de enxofre inferior a 100 ppm.

A Tabela 4.1 e a Tabela 4.2 mostram os resultados obtidos para testes realizados com os combustíveis de referência do equipamento, assim como os desvios padrão absolutos e relativos de cada conjunto de resultados. Os combustíveis de referência utilizados aqui são fluidos que possuem lubricidade conhecida quando testados nas condições de ensaio prescritas pelas normas ASTM D6079-99 e ISO12156-1:1997 e servem para certificar que o equipamento, os procedimentos de teste e os métodos de análise dos resultados estão coerentes com as normas citadas.

Tabela 4.1 - Resultados dos ensaios de repetitividade com o combustível de referência de baixa lubrificidade

Ensaio	Método	Temp. ambiente média [°C]	Umidade relativa média [%]	Temp. do combustível [°C]	WSD [μm]	WS1,4 [μm]
REP001	ASTM, 60°C	19,2	59,0	60	600	601
REP002	ASTM, 60°C	19,1	57,0	60	606	607
REP003	ASTM, 60°C	19,2	57,0	60	598	599
Média					601	602
Desvio padrão absoluto					4	4
relativo					0,7%	0,7%

Tabela 4.2 - Resultados dos ensaios de repetitividade com o combustível de referência de alta lubrificidade

Ensaio	Método	Temp. ambiente média [°C]	Umidade relativa média [%]	Temp. do combustível [°C]	WSD [μm]	WS1,4 [μm]
REP005	ASTM, 60°C	19,0	56,0	60	410	411
REP006	ASTM, 60°C	19,5	59,5	60	406	406
REP007	ASTM, 60°C	19,7	61,0	60	415	415
Média					410	411
Desvio padrão absoluto					5	5
relativo					1,1%	1,1%

Para os ensaios realizados com o óleo diesel de 1300 ppm de teor de enxofre e com o querosene de teor de enxofre inferior a 100 ppm, os resultados estão na Tabela 4.3 e na Tabela 4.4, respectivamente, e, analisando-os em conjunto com os resultados dos ensaios com os combustíveis de referência, pode-se afirmar que a repetitividade do método é satisfatória dado o baixo desvio padrão relativo dos resultados.

Da utilização do equipamento pôde-se notar que combustíveis com alta lubrificidade têm tendência a apresentar maiores desvios padrão nos resultados quando analisados em relação à média dos valores obtidos. Isto deve-se principalmente à leitura no microscópio óptico pois, quando o desgaste da esfera é pequeno, as bordas da calota desgastada não são completamente definidas olhando-se com o microscópio, requerendo diversas verificações com iluminações diferentes até que se chegue a uma medida de diâmetro de desgaste que se repita após três medições. Combustíveis com baixa lubrificidade, como o álcool e o querosene, geram

uma área desgastada maior e com bordas melhor definidas, facilmente visualizáveis utilizando o microscópio óptico.

Tabela 4.3 - Resultados dos ensaios de repetitividade com um diesel de 1300 ppm de enxofre

Ensaio	Método	Temp. ambiente média [°C]	Umidade relativa média [%]	Temp. do combustível [°C]	WSD [µm]	WS1,4 [µm]
REP010	ASTM, 60°C	18,7	65,5	60	354	353
REP011	ASTM, 60°C	17,7	60,5	60	358	369
REP012	ASTM, 60°C	17,8	60,0	60	369	380
Média					360	367
Desvio padrão absoluto					8	14
relativo					2,2%	3,7%

Tabela 4.4 - Resultados dos ensaios de repetitividade com um querosene de 100 ppm de enxofre

Ensaio	Método	Temp. ambiente média [°C]	Umidade relativa média [%]	Temp. do combustível [°C]	WSD [µm]	WS1,4 [µm]
REP015	ASTM, 60°C	17,6	60,0	60	720	732
REP016	ASTM, 60°C	17,6	58,5	60	696	710
REP017	ASTM, 60°C	17,7	58,0	60	716	729
Média					711	724
Desvio padrão absoluto					13	12
relativo					1,8%	1,6%

4.1.2. Volume de combustível testado

Os resultados dos ensaios para avaliação da influência que o tipo de recipiente utilizado para acondicionar o combustível durante o ensaio pode trazer ao desgaste WSD medido pelo método HFRR estão mostrados na Tabela 4.5 e no gráfico da Figura 4.1 (todos utilizando o recipiente de 2ml, normalizado, ou o recipiente de 25ml, para combustíveis voláteis). Para estes ensaios foram utilizados os fluidos de referência da máquina (sendo que, para alguns destes ensaios, os resultados segundo a metodologia “ASTM” são provenientes dos ensaios executados anteriormente para a avaliação da repetitividade) e óleo diesel comercial, tipo Metropolitano que, na época de realização dos ensaios, possuía teor de enxofre máximo especificado em 2000 ppm.

Tabela 4.5 - Desgastes WSD e WS1,4 obtidos quando do uso de recipientes de combustível diferentes.

Combustível	Método	Temp. do combustível [°C]	WSD [μm]	WS1,4 [μm]	Observações
Diesel Metropolitano	ASTM	60	372	387	Ensaio TMP007
	VOL.	60	391	410	Ensaio TMP008
Fluido de referência de baixa lubrificidade	ASTM	60	601	602	Média dos ensaios REP001, REP002 e REP003
	VOL.	60	647	648	Ensaio TMP003
Fluido de referência de alta lubrificidade	ASTM	60	410	411	Média dos ensaios REP005, REP006 e REP007
	VOL.	60	423	423	Ensaio TMP005

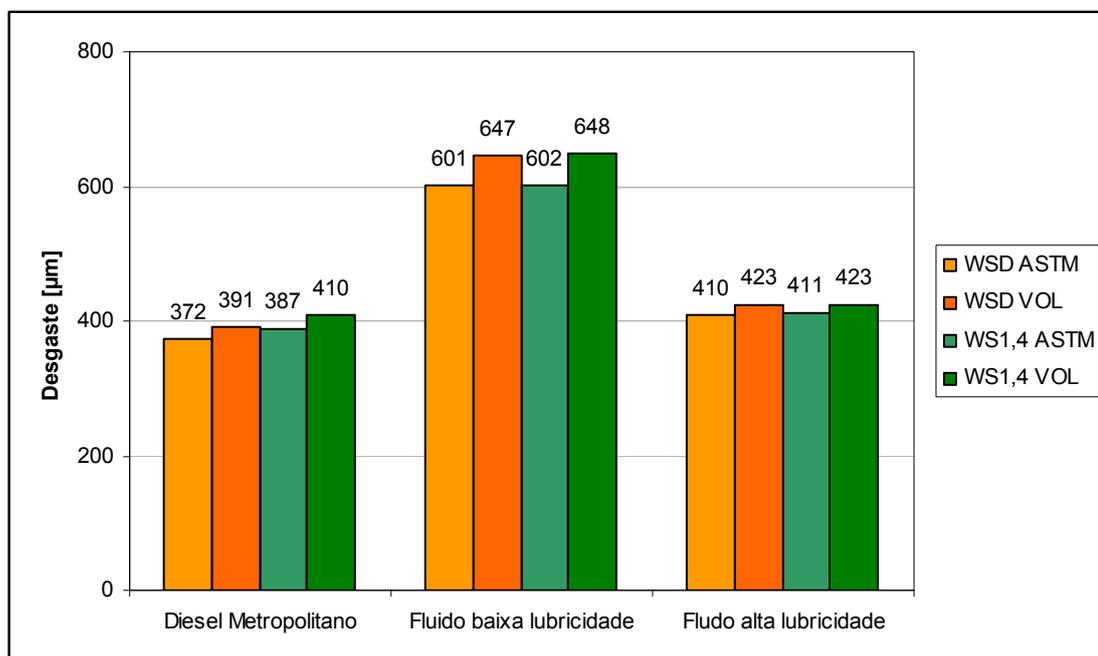


Figura 4.1 - Comparativo dos desgastes WSD e WS1,4 obtidos com o uso dos diferentes recipientes de combustível (métodos "ASTM" e "VOL")

Pode-se perceber que a mudança do recipiente utilizado no ensaio influencia os resultados de desgaste. Apesar de não ter sido encontrado nas referências bibliográficas estudo semelhante que discuta tal comportamento, pode ser associar o aumento no desgaste observado quando do uso do recipiente maior a uma possível remoção das partículas de desgaste (*debris*) da área de contato, ação esta que é facilitada devido ao maior volume de combustível no recipiente. O *debris* na área de contato atua como um terceiro corpo que facilita o deslizamento da esfera (corpo-de-prova) sobre o disco (contra-corpo) e sua remoção restaura o contato direto entre as duas superfícies, seja sob o regime de lubrificação por camada limite ou elasto-hidrodinâmico. Os resultados desta avaliação reforçam a recomendação de que os

valores de desgaste obtidos em ensaios utilizando diferentes métodos (“ASTM” ou “VOL”, no caso) devem ser apenas comparados com os de ensaios de igual procedimento.

4.1.3. Temperatura de ensaio

Para verificar e quantificar a variação dos resultados de desgaste em decorrência da temperatura na qual o combustível é testado, foram realizados ensaios com os fluidos de referência da máquina, citados no item anterior, e também com óleo diesel comercial, tipo Metropolitano.

A Tabela 4.6 e a Figura 4.2 mostram os resultados obtidos em três conjuntos de ensaios com temperaturas diferentes e deles pode-se perceber a tendência de diminuição do desgaste WSD quando o ensaio é realizado a temperaturas de 25°C.

Tabela 4.6 - Desgaste WSD e WS1,4 obtidos em ensaios com temperaturas de 25°C e 60°C.

Combustível	Método	Temp. ambiente média [°C]	Umidade relativa média [%]	Temp. do combustível [°C]	WSD [µm]	WS1,4 [µm]
Diesel Metropolitano	ASTM	18,0	56,0	60	364	379
	ASTM	18,2	58,5	25	202	213
Fluido de referência de baixa lubrificidade	VOL.	21,3	52,5	60	647	648
	VOL.	18,2	55,5	25	612	614
Fluido de referência de alta lubrificidade	VOL.	19,9	53,5	60	423	423
	VOL.	19,0	55,5	25	365	366

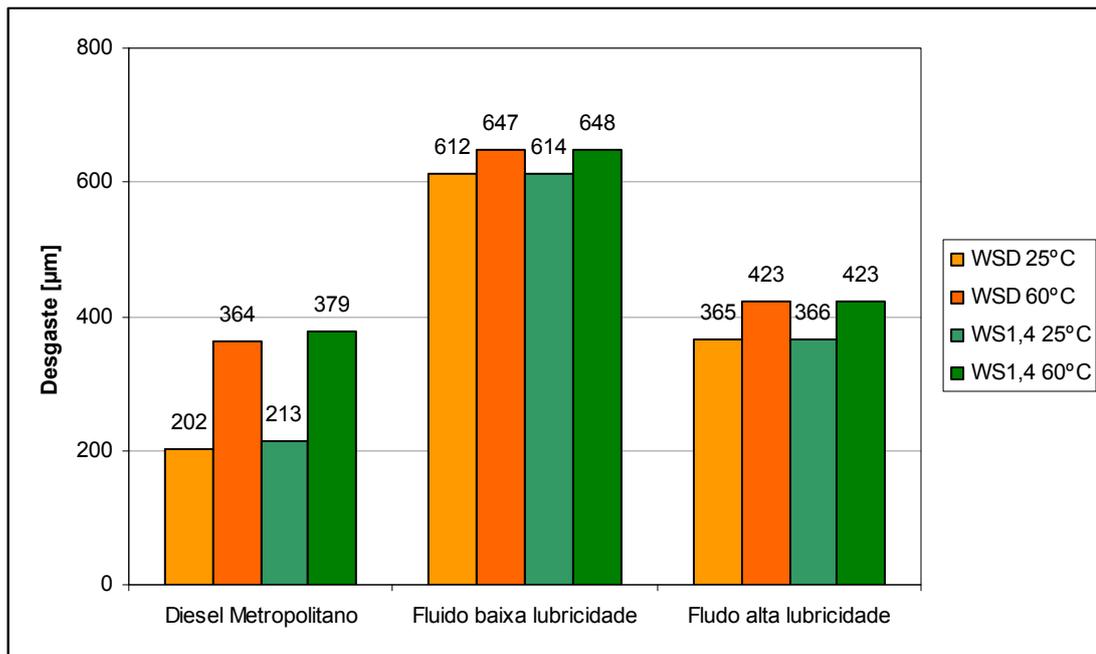


Figura 4.2 - Comparativo dos desgastes WSD e WS1,4 obtidos com diferentes temperaturas de ensaio.

Neste ponto cabe uma observação sobre o diâmetro de desgaste corrigido (WS1,4, proveniente da norma ISO 12156-1:1997) para explicar o fato de a diferença entre os valores WSD e WS1,4 para o Diesel Metropolitan (11 µm) ser maior que as dos fluidos de referência (de 1 a 2 µm). Esta correção de diâmetro leva em conta a sensibilidade do fluido em teste às condições do ambiente, sendo que, para os fluidos de referência de baixa e alta lubricidade, esta sensibilidade é de 10 e 3 µm/Pa, respectivamente. Para combustíveis diesel cuja sensibilidade não tenha sido determinada em laboratório, o valor a ser adotado, conforme a norma, é de 60 µm/Pa. Os cálculos que levam a obtenção deste diâmetro corrigido estão no Apêndice A e, observando-os, percebe-se a magnitude que o coeficiente de sensibilidade de 60 µm/Pa exerce sobre o resultado.

Da operação do equipamento percebe-se que o fluido em teste tem menos contato com o ambiente quando é ensaiado segundo o método "VOL", devido à tampa de teflon que é utilizada neste caso, que isola sua superfície do ambiente. Quando um ensaio destes termina e a tampa do recipiente é aberta, observa-se que existe uma atmosfera de vapor d'água formada no espaço entre a superfície do fluido e a tampa, condição muito diferente de quando o fluido é ensaiado com o recipiente de

menor volume, que não tem tampa, e sua superfície fica exposta ao ambiente durante o período do ensaio. Por este motivo, considera-se neste trabalho que as comparações feitas entre dados de ensaios realizados com o recipiente de maior volume têm mais validade quando são utilizados os valores de WSD como indicadores de desgaste, ao invés dos valores WS1,4.

4.2. MISTURAS ÁLCOOL-DIESEL

A Tabela 4.7 e a Figura 4.3 mostram os resultados de desgaste obtidos nos primeiros ensaios com misturas álcool-diesel, sendo que todos eles foram testados pelo método “VOL” e somente o Diesel Metropolitano foi testado também no método “ASTM”, para que uma comparação com valores normalizados sempre fosse possível de ser feita.

Tabela 4.7 - Resultados dos ensaios com misturas álcool-diesel

Combustível	Método	Temp. ambiente média [°C]	Umidade relativa média [%]	Temp. do combustível [°C]	WSD [µm]	WS1,4 [µm]
Mistura 1	VOL.	18,2	51,5	25	283	303
	VOL.	18,2	51,5	60	256	275
Mistura 2	VOL.	18,0	51,5	25	273	293
	VOL.	18,1	52,5	60	258	277
Diesel Metropolitano	VOL.	18,2	58,0	25	247	258
	VOL.	17,9	58,5	60	370	382
Diesel Metropolitano	ASTM	18,2	58,5	25	202	213
	ASTM	18,0	56,0	60	364	379

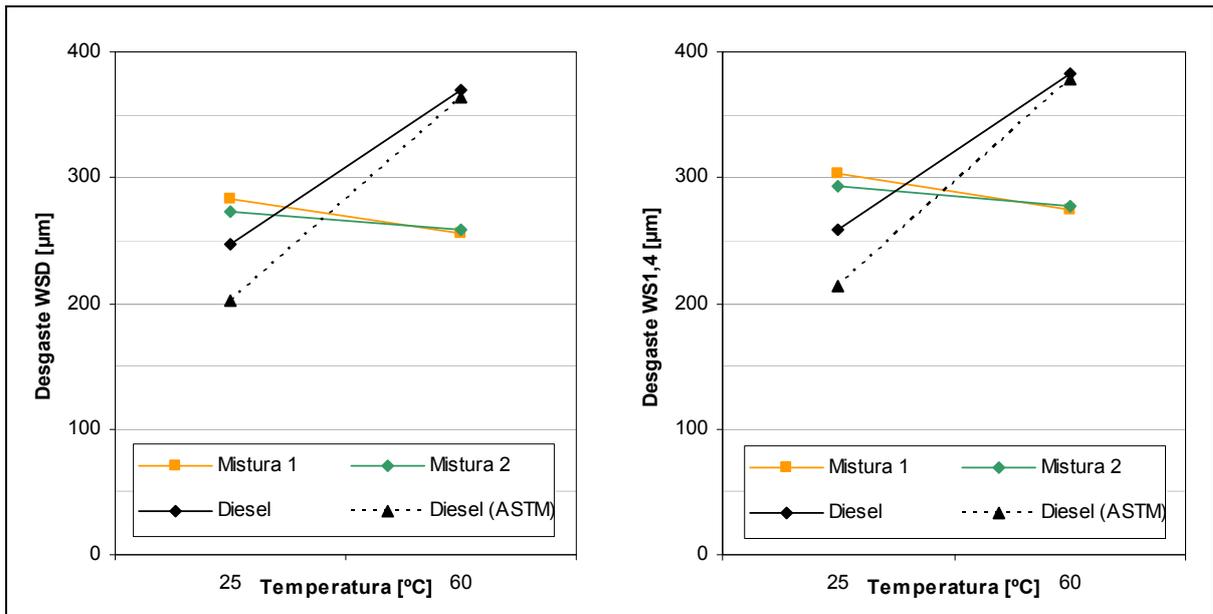


Figura 4.3 - Gráfico dos resultados dos ensaios das misturas álcool-diesel¹³

Estes ensaios preliminares com as misturas álcool-diesel mostraram um comportamento contraditório do desgaste em função da temperatura de ensaio pois, partindo-se dos ensaios iniciais de exploração do equipamento, era previsível que as misturas álcool-diesel apresentassem também menores valores de desgaste quando testadas a 25°C.

Para um melhor entendimento do comportamento ocorrido e verificar a possibilidade de o aditivo estar agindo como agente provedor de lubrificidade em temperaturas mais elevadas, foram executados mais dois conjuntos de ensaios, desta vez utilizando somente Diesel Metropolitano misturado com um dos aditivos (sem a adição de álcool e mantendo a mesma proporcionalidade entre óleo diesel aditivo das outras misturas) em um deles e somente álcool anidro no outro. Os resultados deste lote de ensaios estão compilados na Tabela 4.8 e no representados no gráfico da Figura 4.4.

¹³ Apesar de o gráfico da Figura 4.3 utilizar linhas para ligar os pontos dos resultados de desgaste de um mesmo combustível obtidos a temperaturas de ensaio diferentes, não significa necessariamente que o comportamento do desgaste em função da temperatura de ensaio seja linear. O estudo da linearidade deste comportamento não é o objetivo do trabalho e as linhas do gráfico servem apenas para orientar a visualização da tendência de aumento ou diminuição dos resultados citados.

Tabela 4.8 - Resultados dos ensaios com os componentes individuais das misturas álcool-diesel

Combustível	Método	Temp. ambiente média [°C]	Umidade relativa média [%]	Temp. do combustível [°C]	WSD [µm]	WS1,4 [µm]
Diesel M. + Aditivo	VOL.	16,0	63,0	25	192	207
	VOL.	15,7	60,0	60	387	407
Álcool Anidro	VOL.	16,5	64,5	25	562	573
	VOL.	16,6	62,0	60	638	652

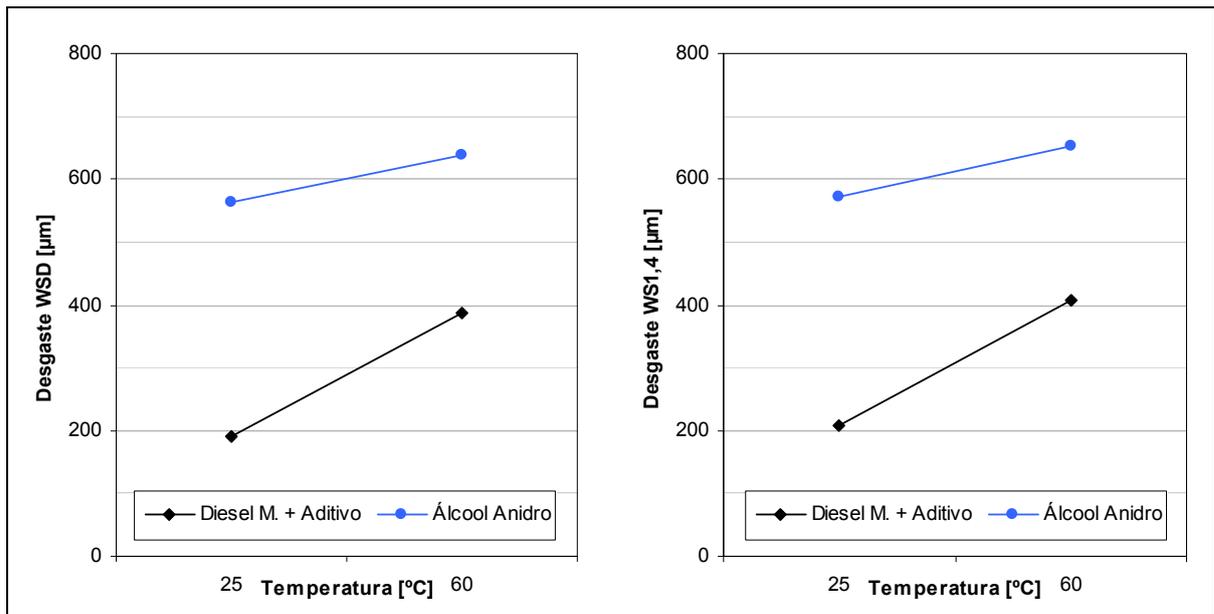


Figura 4.4 - Gráficos dos resultados dos ensaios com os componentes individuais das misturas álcool-diesel.

Deste último conjunto de ensaios pôde-se perceber que o comportamento contraditório do desgaste em função da temperatura para as Misturas 1 e 2 mostrado anteriormente deveu-se à evaporação da fração álcool durante o ensaio, visto que o Diesel Metropolitano, com aditivo, e o álcool anidro apresentaram valores de desgaste WSD maiores quando testados a temperaturas de 60°C, seguindo a tendência observada nos ensaios exploratórios anteriores e fundamentada pela teoria. O recipiente de maior volume e com tampa, apesar de ter sido desenvolvido para ser utilizado com combustíveis voláteis, mostrou-se pouco eficaz no caso de misturas de combustíveis com graus de volatilidade diferentes, visto que a proporcionalidade entre os constituintes do combustível não é mantida ao longo do ensaio.

4.3. COMPROVAÇÃO DO MÉTODO DE ENSAIO MODIFICADO

4.3.1. Retenção de álcool

Partindo-se de uma mistura de óleo diesel, aditivo e 10% de álcool anidro foram testadas diversas taxas de renovação de combustível simuladas em ensaios de lubricidade completos, conforme descrito anteriormente no item 3.3.6. A Tabela 4.9 mostra o volume total de combustível que foi renovado a cada ensaio completo e, também, o resultado da análise do teor de álcool remanescente no combustível utilizando o método de adição de água seguido de agitação e decantação. A não-uniformidade no escalonamento dos volumes de troca mostrados na tabela deve-se à pouca exatidão no ajuste do fluxo de combustível no início do teste (dosagem baseada em gotas por minuto) o que, ao final dos 75 minutos de ensaio, gera um desvio grande em relação ao volume esperado inicialmente.

Tabela 4.9 - Resultados da análise do teor de álcool após ensaios com renovação de combustível.

Volume trocado [ml]	Tempo [min]	Taxa de renovação [ml/min]	Teor de álcool final [%]
65	75	0,9	7,0
70	75	0,9	7,0
155	75	2,1	9,0
250	75	3,3	9,0
285	75	3,8	9,5

Dos resultados pode-se notar que há uma tendência de ocorrer menos perda relativa de álcool por evaporação com o aumento da taxa de renovação, indicando que a taxa a ser utilizada nos ensaios deveria ser a maior possível de ser obtida com o sistema. No entanto, da monitoração dos parâmetros de ensaio ao longo de sua execução, notou-se que o controle de temperatura da máquina apresentou oscilações pequenas (da ordem de 1°C) a partir do teste com 250ml/75min. Levando-se em conta que o sensor de temperatura do equipamento localiza-se na parte inferior do recipiente, e que o volume de metal deste recipiente não é desprezível, esta variação de temperatura pode ser considerada suficientemente

grande para que mudanças significativas de temperatura ocorram na zona de contato do corpo-de-prova e contra-corpo. A partir destas observações decidiu-se que a taxa de 2ml/min seria adotada para os ensaios com renovação de combustível que fossem realizados a partir de então.

4.3.2. Comportamento da modificação

Para verificar se os resultados obtidos em ensaios feitos com o equipamento na sua configuração modificada são representativos, foram realizados ensaios com dois dos combustíveis já utilizados anteriormente (óleo diesel com teor de enxofre de 1300 ppm e o querosene de teor de enxofre inferior a 100 ppm) e uma mistura de 50% em volume de cada um destes apenas para estabelecer um ponto intermediário de lubricidade.

Os ensaios foram realizados seguindo o método ASTM e, para o caso do óleo diesel e do querosene, foram realizados conjuntos de três ensaios para cada combustível com a finalidade de avaliar o comportamento da modificação executada no equipamento quanto à repetitividade dos resultados, tal como feito anteriormente, quando da exploração inicial do equipamento em sua concepção original. Ensaios semelhantes com estes dois combustíveis já haviam sido feitos quando do estudo inicial de repetitividade, no entanto, visto que os combustíveis haviam sido estocados por mais de quatro meses após esta verificação inicial, optou-se por executar novamente estes ensaios pois uma possível oxidação em sua composição poderia afetar os resultados de desgaste.

A Tabela 4.10 mostra os resultados destes ensaios com os combustíveis citados e deles pode-se perceber que os valores médios de desgaste WSD e o respectivo desvio padrão (358 μm com 2,0% para o óleo diesel e 714 μm com 2,0% para o querosene) são próximos aos obtidos anteriormente nos ensaios de repetitividade utilizando estes combustíveis (360 μm com 2,2% e 711 com 1,8%, respectivamente, para o óleo diesel e o querosene), mostrando que não houve mudanças nas características do combustível que trouxessem impacto à sua lubricidade.

Tabela 4.10 - Resultados dos ensaios de verificação de repetitividade pelo método ASTM.

Combustível	Método	Temp. do combustível [°C]	WSD [µm]
Óleo diesel 1300 ppm S	ASTM	60	359
Óleo diesel 1300 ppm S	ASTM	60	365
Óleo diesel 1300 ppm S	ASTM	60	351
		Média	358
		Desvio padrão absoluto	7
		relativo	2,0%
Querosene (< 100 ppm S)	ASTM	60	698
Querosene (< 100 ppm S)	ASTM	60	717
Querosene (< 100 ppm S)	ASTM	60	726
		Média	714
		Desvio padrão absoluto	14
		relativo	2,0%
50% Diesel / 50% Querosene	ASTM	60	424

Os mesmos conjuntos de ensaios foram repetidos no método modificado com renovação de combustível (chamado de “MOD.” deste ponto em diante) e seus resultados estão na Tabela 4.11 e no gráfico da Figura 4.5, de onde pode-se perceber que os valores de desgaste WSD neste novo método são superiores àqueles obtidos com o método ASTM e, ao comparar-se este comportamento com aquele observado quando da exploração de resultados entre o método ASTM e o método VOL, percebe-se que a mesma tendência foi seguida, ou seja, os ensaios com o método modificado apresentaram valores de desgaste WSD maiores quando o recipiente de 25ml foi utilizado. O desvio padrão entre os resultados obtidos com este método também mantém-se na faixa daquele obtido segundo o método ASTM, mostrando que a renovação de combustível, na taxa utilizada, não impacta a repetitividade dos resultados de lubricidade do combustível e, portanto, torna este um método aceitável para testar a lubricidade de misturas álcool-diesel.

Tabela 4.11 - Resultados dos ensaios de verificação de repetitividade do método MOD.

Combustível	Método	Temp. do combustível [°C]	WSD [µm]	Taxa de renovação [ml/min]
Óleo diesel 1300 ppm S	MOD.	60	374	1,7
Óleo diesel 1300 ppm S	MOD.	60	370	2,1
Óleo diesel 1300 ppm S	MOD.	60	388	2,0
Média			377	
Desvio padrão absoluto			9	
relativo			2,5%	
Querosene (< 100 ppm S)	MOD.	60	746	1,9
Querosene (< 100 ppm S)	MOD.	60	762	1,8
Querosene (< 100 ppm S)	MOD.	60	748	1,8
Média			752	
Desvio padrão absoluto			9	
relativo			1,2%	
50% Diesel / 50% Querosene	MOD.	60	443	1,9

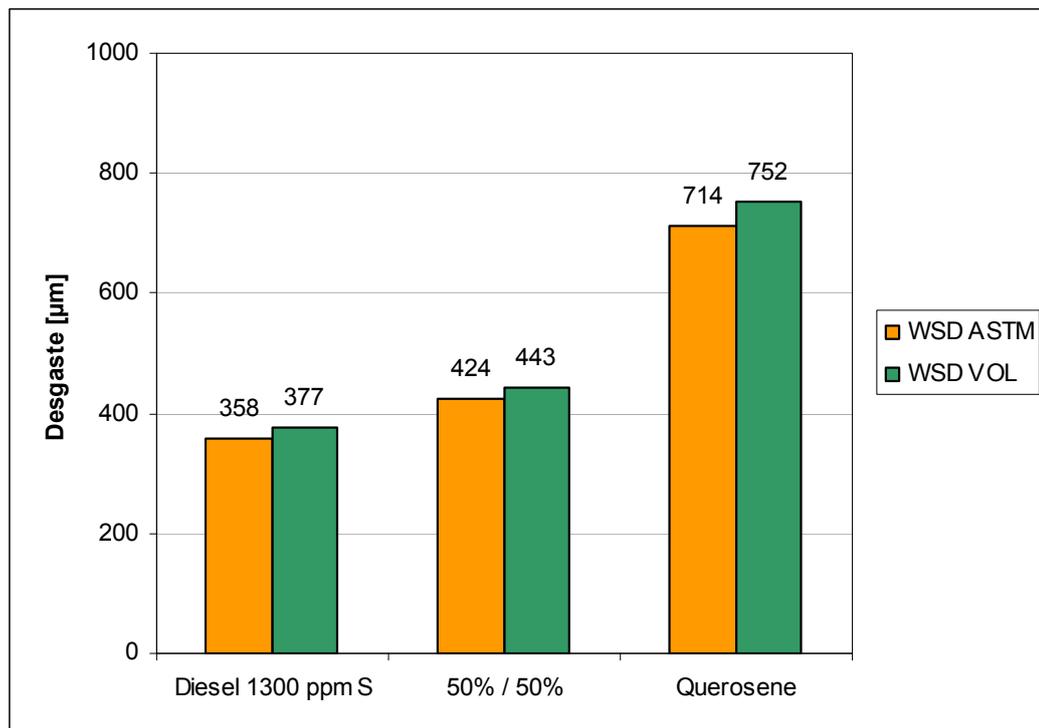


Figura 4.5 - Comparativo de resultados entre os métodos ASTM e MOD.

4.4. ENSAIOS COM MISTURAS ÁLCOOL-DIESEL

Os ensaios para verificação do comportamento da lubricidade de misturas álcool-diesel foram executados sem repetições, visto que a repetitividade do método modificado fora verificada anteriormente e mostrou-se satisfatória para que resultados confiáveis pudessem ser obtidos a partir de uma amostra pequena de ensaios.

Foram feitos ensaios com o óleo diesel base (Diesel Metropolitano) puro e adicionado de quantidades de 5, 8, 10 e 12% em volume de álcool anidro, além do aditivo, sempre com concentração proporcional à do álcool anidro na mistura, sendo que todas as amostras de combustível foram testadas a temperaturas de 25°C e 60°C. Os resultados encontrados podem ser vistos na Tabela 4.12 e no gráfico da Figura 4.6.

Tabela 4.12 - Resultados dos ensaios com misturas álcool-diesel.

Combustível	Método	Temp. do combustível [°C]	WSD [µm]	Taxa de renovação [ml/min]
Diesel Metropolitano	MOD.	25	248	2,5
Diesel Metropolitano	MOD.	60	272	3,1
Diesel Metropolitano + 5% Álcool + Aditivo	MOD.	25	307	2,3
Diesel Metropolitano + 5% Álcool + Aditivo	MOD.	60	342	2,5
Diesel Metropolitano + 8% Álcool + Aditivo	MOD.	25	345	2,5
Diesel Metropolitano + 8% Álcool + Aditivo	MOD.	60	367	2,4
Diesel Metropolitano + 10% Álcool + Aditivo	MOD.	25	355	2,3
Diesel Metropolitano + 10% Álcool + Aditivo	MOD.	60	374	2,3
Diesel Metropolitano + 12% Álcool + Aditivo	MOD.	25	349	2,3
Diesel Metropolitano + 12% Álcool + Aditivo	MOD.	60	361	2,2

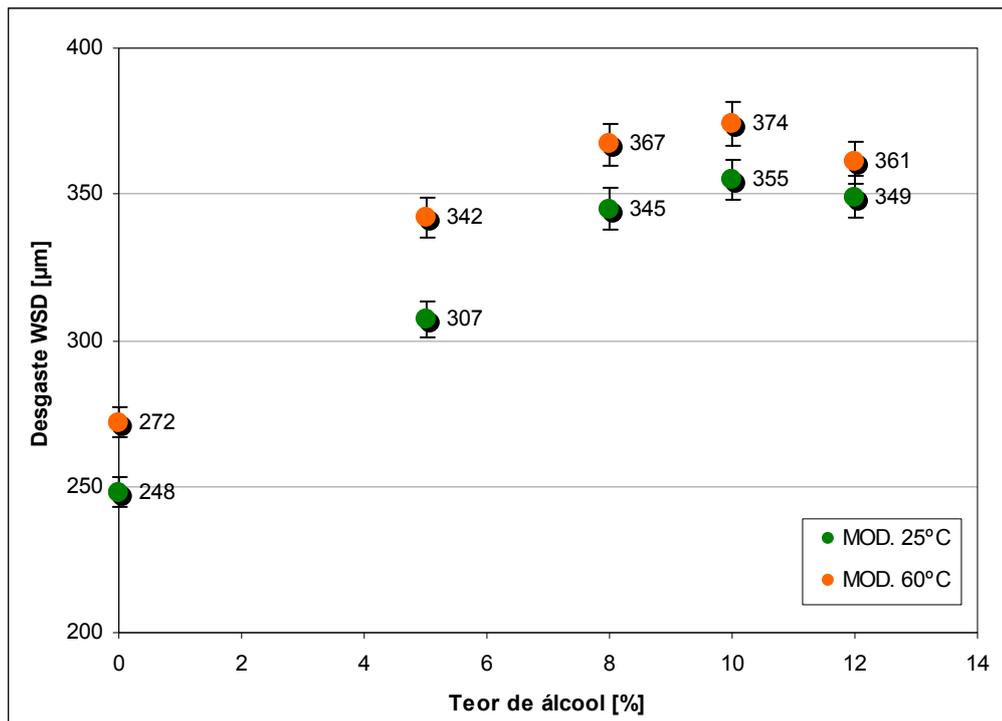


Figura 4.6 - Gráfico dos resultados com as misturas álcool-diesel.

A alteração da lubricidade do óleo diesel quando misturado com até 10% de álcool anidro seguiu o comportamento esperado ao apresentar queda (aumento de desgaste) em função da maior quantidade de álcool em sua composição. Tanto os dados para os ensaios feitos a 60°C como os feitos a 25°C mostram a mesma tendência.

Em relação à queda no desgaste verificada nos ensaios com a mistura de 12% de álcool, não há uma explicação tribológica para tal fato, visto que este comportamento contradiz as expectativas iniciais. Como tal comportamento ocorreu tanto com o ensaio a 60°C como para o executado a 25°C, descarta-se a hipótese de falha no procedimento de ensaio, levando-se a crer que um possível erro na elaboração da mistura entre diesel, álcool e aditivo tenha originado estes resultados.

A menor lubricidade das misturas álcool-diesel em relação a lubricidade do óleo diesel pode ser explicada utilizando-se os conceitos apresentados anteriormente no tópico **Lubrificação por camada limite**, onde a Figura 2.15 mostra a interação entre os grupos polares das moléculas hidrocarbônicas e o substrato. Como o grupo orgânico álcool tem uma polaridade maior que o grupo orgânico alceno (conforme

pode ser visto na Figura 4.7, que mostra a ordem de polaridade de diversos grupos orgânicos), a molécula do etanol será adsorvida preferencialmente na superfície do substrato e, como sua cadeia carbônica é pequena (apenas dois átomos de carbono), não consegue proporcionar o afastamento suficiente entre as superfícies para que o desgaste seja evitado (quando comparado com o grau de afastamento dado pelos hidrocarbonetos do diesel).

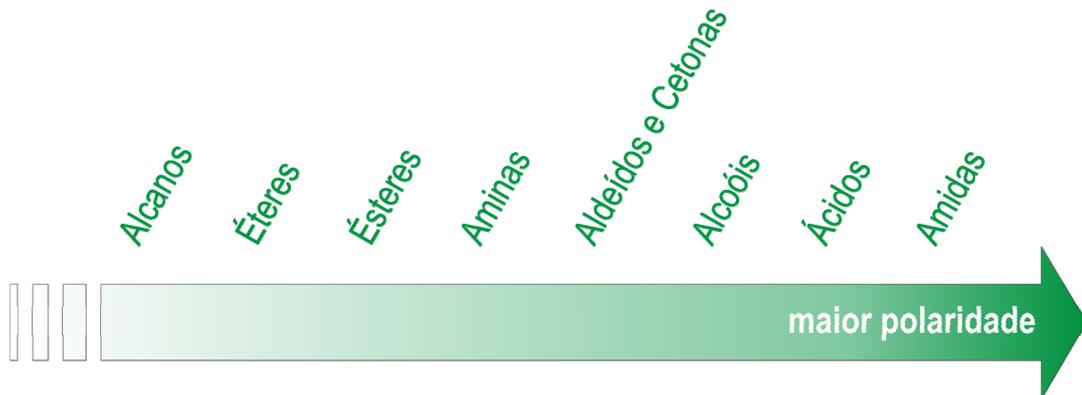


Figura 4.7 - Escala de polaridade dos grupos orgânicos (ELMHURST COLLEGE, 2007).

Como embasamento para esta explicação pode-se citar os resultados dos trabalhos de Anastopoulos et al. (2002) onde, utilizando alcoóis pesados (com cadeia carbônica de oito ou mais carbonos) tais como o octanol, undecanol e tetradecanol, demonstrou-se que a lubricidade de um dado óleo diesel de baixo teor de enxofre apresenta melhoria com o aumento da concentração destes alcoóis em sua composição.

5. CONCLUSÕES

O comportamento da lubricidade de diversas misturas álcool-diesel foi verificado por meio de ensaios HFRR sendo que, dado o caráter parcialmente volátil deste tipo de combustível, o método de ensaio HFRR normalizado teve que ser modificado para que resultados confiáveis pudessem ser obtidos.

A fase de exploração do método original de ensaio incluiu a verificação da capacidade do equipamento em gerar resultados repetitivos e a reprodução de condições que comprovassem a ocorrência dos fenômenos de desgaste encontrados em trabalhos anteriores, tal como a mudança de lubricidade em razão da temperatura de ensaio, advinda de mudanças nas forças de interação entre o metal do corpo-de-prova e o filme de combustível lubrificante, sendo que, desta fase, concluiu-se que o método é confiável para a obtenção de resultados de lubricidade de combustíveis diesel.

Nesta fase também notou-se aspectos pouco citados nas referências consultadas, como o comportamento do desvio-padrão relativo entre resultados de ensaios de um mesmo combustível, que tende a ser maior para combustíveis com alta lubricidade devido à simultaneidade da existência de uma borda de desgaste pouco definida no corpo-de-prova e da pouca acuidade na medição com o microscópio óptico decorrente deste fato; e a influência que o volume de combustível testado tem sobre os valores de desgaste obtidos, evidenciando que os ensaios com misturas álcool-diesel, por serem realizados utilizando tal reservatório, deveriam, de antemão, ter seus resultados de desgaste comparados apenas com outros obtidos nas mesmas condições.

No entanto, quando misturas álcool-diesel foram ensaiadas segundo o método normalizado, notou-se inconsistência nos resultados agora obtidos em relação àqueles esperados inicialmente em função das características dos constituintes da mistura, mostrando que o procedimento de ensaio normalizado não era adequado para avaliação de combustíveis dos quais parte de seus componentes pudesse

evaporar durante o decorrer do ensaio, mudando sua formulação. Para minimizar este efeito analisou-se as possíveis causas e, conhecendo-as, concluiu-se que a contramedida a ser tomada era renovar o combustível utilizado durante o ensaio, diminuindo assim a relação entre a área exposta e o volume de combustível ensaiado.

A avaliação do novo procedimento de ensaio com combustíveis de comportamento anteriormente conhecidos mostrou que os resultados obtidos neste novo método seguiam as mesmas tendências de resultados anteriores quando submetidos a condições de ensaio em temperaturas distintas. Sendo então possível obter resultados confiáveis com o novo método de ensaio, passou-se à análise de misturas com diversos teores de álcool em sua composição. Dos resultados obtidos notou-se que a tendência de perda da característica lubrificante do óleo diesel aumenta com o teor de álcool em sua composição. Apesar deste aumento no desgaste, as misturas testadas ainda enquadram-se nas especificações do óleo diesel no que diz respeito à lubricidade segundo o método HFRR, pois estão abaixo do limite máximo de 460µm estabelecido pelas normas brasileiras em vigor.

6. TRABALHO FUTUROS

A continuidade deste trabalho pode dar-se tanto no âmbito do desenvolvimento do método de ensaio como na exploração do comportamento da lubricidade das misturas de álcool em diesel.

Em relação ao método, a modificação do equipamento de ensaios mostrou-se eficaz ao minimizar as perdas de álcool por evaporação notadas inicialmente no procedimento de ensaio original. No entanto, alguns aprimoramentos para este novo método podem ser sugeridos:

- a) Visto que a renovação do combustível durante o ensaio trouxe o resultado desejado, o dispositivo de injeção de combustível pode ser substituído por outro que possibilite um melhor controle da dosagem do combustível, fazendo com que não seja necessário o monitoramento constante do fluxo durante o ensaio de modo a certificar-se que este seja sempre constante;
- b) Amostras do combustível ao final dos ensaios podem ser enviadas para análises cromatográficas para que a verificação da retenção do álcool durante os ensaios seja comprovada por um método mais cientificamente comprovado que o simples procedimento de adição de água, agitação e decantação, utilizado no trabalho.

Quanto ao estudo de lubricidade, uma boa linha de pesquisa seria a análise dos efeitos da adição de biodiesel às misturas de álcool em diesel, pois é sabido que o biodiesel possui características de lubricidade excelentes devido à presença do grupo carboxila em sua molécula, o que aumenta sua polaridade em relação aos hidrocarbonetos do óleo diesel, além de sua molécula possuir cadeia carbônica de tamanho igual ou superior às deste combustível, o que é benéfico quando o regime de lubrificação é por camada limite.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANASTOPOULOS, G.; LOIS, E.; ZANNIKOS, F.; KALLIGEROS, S.; TEAS, C. The tribological behavior of alkyl ethers and alcohols in low sulfur automotive diesel, **Fuel**, vol. 81, p. 1017-1024, 2002.
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6079-99**: Standard Test Method for Evaluating Lubricity of Diesel Fuels by the High-Frequency Reciprocating Rig (HFRR). West Conshohocken, 1999. 4 p.
3. BARBOUR, R. H.; RICKEARD, D. J.; ELLIOT, N. G. Understanding Diesel Lubricity, **International Spring Fuels and Lubricants Meeting**, Paris, FR: 2000.
4. BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. Estabelece as especificações para comercialização do Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) e do Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC). Portaria ANP n. 2, 16 de Janeiro de 2002. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acesso em 23 abr. 2007.
5. BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. Estabelece as especificações de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel. Resolução ANP n. 15, 17 de Julho de 2006. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acesso em 23 abr. 2007.
6. BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. Resolução ANP n. 19, 22 de Junho de 2007. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acesso em 25 set. 2007.
7. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Dispõe sobre a nova etapa do Programa de Controle de Emissões Veiculares - PROCONVE. Resolução n. 315, 29 de outubro de 2002. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res02/res31502.html>> Acesso em: 13 abr. 2007.
8. BUSH, J. W. M. **MIT lecture notes on surface tension**: lecture 1. Massachusetts, USA: 2007.

9. CARO, P. S. et al. Interest of combining an additive with diesel-ethanol blends for use in diesel engines, **Fuel**, vol. 80, p. 565-574, 2001.
10. CHALLEN, B.; BARANESCU, R. **Diesel Engine Reference Book**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999. 670 p.
11. CHEVRON PRODUCTS COMPANY. **Diesel Fuels Technical Review (FTR-2)**. San Francisco: 1998, 66 p.
12. ELMHURST COLLEGE. **Virtual Chembook: Polarity of Organic Compounds**. Disponível em:
<<http://www.elmhurst.edu/~chm/vchembook/213organicfcgp.html>>. Acesso em 29 jul. 2007.
13. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. Estados Unidos. **Refining**. Disponível em: <
http://www.eia.doe.gov/pub/oil_gas/petroleum/analysis_publications/oil_market_basics/refining_text.htm> . Acesso em: 10 jul. 2007.
14. GERDES, K. R.; SUPPES, G. J. Miscibility of Ethanol in Diesel Fuels, **Industrial Engineering Chemical Resources**, vol. 40, p. 949-956, 2001.
15. GOMES, H. O. et al. Influência tribológica do óleo diesel sobre sistemas de injeção. **SIMEA**, São Paulo: 2003.
16. HANSEN, Alan C.; ZHANG, Qin; LYNE, Peter W. L. Ethanol-diesel fuel blends - a review, **Bioresource Technology**, vol. 96, p. 277-285, 2004.
17. HUTCHINGS, I. M. **Tribology - Friction and wear of engineering materials**, London: E. Arnold, 1992. 293 p.
18. ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 12156-1:1997**: Diesel fuel - Assessment of lubricity using the high-frequency reciprocating rig (HFRR). Geneva, 1997. 15 p.

19. KAJDAS, C.; HARVEY, S.S.K.; WILUSZ, E. **Encyclopedia of tribology**. New York, USA: Elsevier, 1990. 486 p.
20. LACEY, P. I. Wear with low-lubricity fuels, **Wear**, vol. 160, p. 325-332, 1993.
21. LI, D.; ZHEN, H.; XINGCAI, L.; WU-GAO, Z; JIAN-GUANG, Y. Physico-chemical properties of ethanol-diesel blend fuel and its effect on performance and emissions of diesel engines. **Renewable Energy**, vol. 30, p. 967-976, 2004.
22. LUDEMA, K. C. **Friction, wear and lubrication: A textbook in tribology**. Florida: CRC Press, 1996. 257 p.
23. MOSES, C. A.; RYAN, T. W.; LIKOS, W. E. Experiments with alcohol/diesel fuel blends in compression-ignition engines. **VI International Symposium on Alcohol Fuels Technology**, Guarujá: 1980.
24. NEALE, M. J., **The tribology handbook, 2nd edition**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1995. 582 p.
25. NIGRO, F. E. B. **Considerações sobre o uso de misturas álcool-diesel**. Relatório Técnico, 1998, São Paulo. Não publicado.
26. OWEN, Keith; COLEY, Trevor, **Automotive fuels reference book**. Warrendale: SAE International, 1995. 963 p.
27. PCS INSTRUMENTS LTD. **High Frequency Reciprocating Rig: Operation Manual**. United Kingdom, 2003. 60 p.
28. PERSSON, B. N. J. **Sliding friction: Physical principles and applications**. New York: Springer, 1998. 462 p.
29. PROJAHN, U.; KRIEGER, K.; DABAGUE, R.; BOLDO, C. Qualidade dos combustíveis diesel: visão geral do ponto de vista dos fabricantes de sistemas de injeção. **SIMEA: 2001**. São Paulo: 2001.

30. ROBERT BOSCH LTDA. **Bomba Distribuidora Tipo VE**: Apostila Técnica. São Paulo: 2000. 63 p.
31. SANTOS, S. A.; VALLE, M. L. M.; GIANNINI, R. G. A experiência brasileira no desenvolvimento de um combustível binário álcool-diesel. **Economia & Energia**, Belo Horizonte, 01 maio 2000.
32. SOLOMONS, T. W. G. **Organic Chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1996. 1218 p.
33. SPIKES, H. A.; MEYER, K. Development of a laboratory test to predict lubricity properties of diesel fuels and its application to the development of highly refined diesel fuels, **9th International Colloquium: Ecological and Economical Aspects of Tribology**. Esslingen, Germany, 1994.
34. STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W., **Engineering Tribology**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001. 744 p.
35. U. S. DEPARTMENT OF ENERGY. **Alternative Fuels & Advanced Vehicles Data Center: Fuel Properties**. Disponível em:
<<http://www.eere.energy.gov/afdc/fuels/properties.html>>. Acesso em 27 jul. 2007.
36. WAHNFRIED, C. M.; BOLDO, C. A.; DABAGUE, R. Determinação em bancada de testes da influência da lubrificidade do óleo diesel sobre sistemas de injeção, **SAE BRASIL 2003**. São Paulo, 2003.
37. WEI, D.; SPIKES, H. A. The Lubricity of Diesel Fuels, **Wear**, vol. 111, p. 217-235, 1986.
38. WEI, D.; SPIKES, H. A.; KORCEK, S. The Lubricity of Gasoline, **Tribology Transactions**, vol. 42, p. 813-823, 1999.
39. YAMAGUCHI, N. Hydrodesulfurization Technology and Costs, **Hewlett Foundation Sulfur Workshop**. Mexico City, MX, 2003.

APÊNDICE A - Cálculos ISO

A.1. Condições do ambiente para ensaio

As condições de temperatura e umidade ambientes quando da realização do ensaio para que os cálculos de correção do diâmetro de desgaste possam ser aplicados são dadas pela faixa descrita como “Aceitável” do diagrama da Figura A.1. Estando as condições ambientais fora desta faixa, a norma recomenda não executar o ensaio.

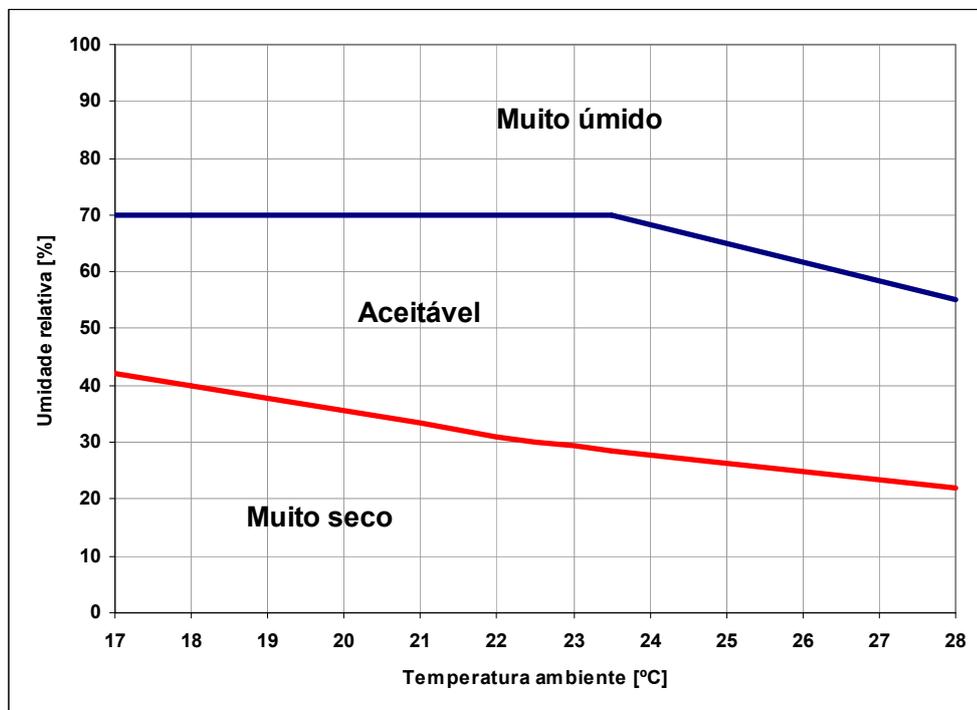


Figura A.1 - Condições ambientes para realização de ensaio HFRR de acordo com a norma ISO 12156-1:1997.

A.2. Diâmetro médio de desgaste não corrigido

Uncorrected Mean Wear Scar Diameter (MWSD)

$$\text{MWSD} = \frac{(x + y)}{2}$$

Onde: x , diâmetro de desgaste no eixo x , perpendicular ao deslocamento [μm];
 y , diâmetro de desgaste no eixo y , paralelo ao deslocamento [μm].

A.3. Pressão absoluta de vapor inicial

Initial Absolute Vapour Pressure (AVP_1)

$$AVP_1 = \frac{RH_1 \cdot 10^{\nu}}{750}$$

Onde: RH_1 , umidade relativa no início do teste [%];

$$\nu = 8,017352 - \frac{1705,984}{231,864 + T_1};$$

T_1 , temperatura do ar no início do teste [$^{\circ}\text{C}$].

A.4. Pressão absoluta de vapor final

Final Absolute Vapour Pressure (AVP_2)

$$AVP_2 = \frac{RH_2 \cdot 10^{\nu}}{750}$$

Onde: RH_2 , umidade relativa no final do teste [%];

$$\nu = 8,017352 - \frac{1705,984}{231,864 + T_2};$$

T_2 , temperatura do ar no final do teste [$^{\circ}\text{C}$].

A.5. Pressão absoluta de vapor média

Mean Absolute Vapour Pressure (AVP)

$$AVP = \frac{(AVP_1 + AVP_2)}{2}$$

A.6. Diâmetro de desgaste corrigido

Corrected Wear Scar Diameter (WS_{1,4})

$$WS_{1,4} = MWSD + HCF \cdot (1,4 - AVP)$$

Onde: HCF, fator de correção de umidade do combustível [$\mu\text{m}/\text{kPa}$]

(Deve ser adotado $HCF=60\mu\text{m}/\text{kPa}$ quando a sensibilidade do combustível testado à umidade for desconhecida).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)