

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAS
DOUTORADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAS

ANDERSON ANTUNES DE PAULO

**DESGASTE POR FRICÇÃO OSCILATÓRIA DO AÇO ASTM 52100
LUBRIFICADO COM DIESEL FÓSSIL E BODIESEIS DE DIFERENTES
MATÉRIAS PRIMAS E SUAS BLENDS**

Porto Alegre
2024

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



**DESGASTE POR FRICÇÃO OSCILATÓRIA DO AÇO ASTM 52100
LUBRIFICADO COM DIESEL FÓSSIL E BODIESEIS DE
DIFERENTES MATÉRIAS PRIMAS E SUAS BLENDS**

ANDERSON ANTUNES DE PAULO

ENGENHEIRO MECÂNICO

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**DEFESA DE TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre
Outubro, 2024**



**DESGASTE POR FRICÇÃO OSCILATÓRIA DO AÇO ASTM 52100
LUBRIFICADO COM DIESEL FÓSSIL E BODIESEIS DE
DIFERENTES MATÉRIAS PRIMAS E SUAS BLENDS**

ANDERSON ANTUNES DE PAULO

ENGENHEIRO MECÂNICO

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADOR: Prof. Dr. CARLOS ALEXANDRE DOS SANTOS

Defesa de Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Outubro, 2024**

Ficha Catalográfica

D278d de Paulo, Anderson Antunes

Desgaste por fricção oscilatória do aço astm 52100 lubrificado com diesel fóssil e biodieseis de diferentes matérias primas e suas blendas / Anderson Antunes de Paulo. – 2024.

91 p.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alexandre dos Santos.

1. Biodiesel. 2. Aço ASTM 52100. 3. Desgaste. 4. HFRR Fricção cíclica sob alta frequência. 5. Lubricidade. I. dos Santos, Carlos Alexandre. II. Título.

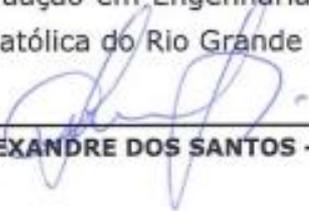


Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
 ESCOLA POLITÉCNICA
 PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**Desgaste Por Fricção Oscilatória Do Aço ASTM 52100
 Lubrificado Com Diesel Fóssil E Biodieseis De Diferentes
 Matérias Primas E Suas Blendas**

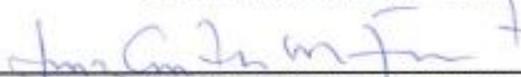
CANDIDATO: ANDERSON ANTUNES DE PAULO

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.



DR. CARLOS ALEXANDRE DOS SANTOS - ORIENTADOR

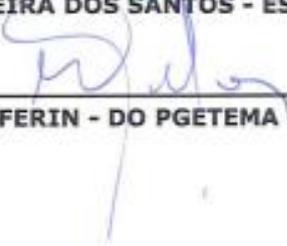
BANCA EXAMINADORA



DR. LUIZ ANTÔNIO MAZZINI FONTOURA - ULBRA



DR. LEONARDO MOREIRA DOS SANTOS - ESCOLA POLITÉCNICA - PUCRS - PUCRS



DR. MARCUS SEFERIN - DO PGETEMA - ESCOLA POLITÉCNICA - PUCRS

PUCRS

Campus Central
 Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 507 - CEP: 90619-900
 Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
 E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
 www.pucrs.br/politecnica

“La ciencia consiste en sustituir un conocimiento que parecía seguro por una teoría, es decir, por algo problemático.”

(José Ortega y Gasset)

DEDICATÓRIA

A vida é uma jornada incrível e imprevisível, onde podemos traçar nosso caminho e objetivos, definir metas e etapas claras até chegar lá, no momento tão sonhado, aguardado e desejado, bem... eu nunca fui assim! Sempre deixei a vida me levar, trabalhar duro e honestamente, entretanto... um dia... uma linda guria de joelheiras de voleibol apareceu na minha vida e ali foi a primeira vez que tive CERTEZA na vida, ela seria a muher da minha vida, meu grande amor, com quem teria familia e faria um lar! Esta mulher é a responsável por esta tese, pelo meu titulo de mestre e pelo engenheiro que me formei! Toda minha vida academica é um sinonimo de amor e querer bem, ela me mostrou o caminho, ela suportou minhas reclamações, ela me puxou pela mão, toda vez que eu caí e não queria levantar, ela estraçalhava todas minhas desculpas, ela foi meu caminho, meu foco e minha jornada. Ela é Aline Pan! MUITO obrigado por não desistir e apostar em mim, obrigado pela vida que construímos, assim como esta tese.

A minha familia e amigos, pelo apoio e por suportar discursos sobre a importancia do etanol.

Aos meus filhos Sofia e Benício que merecem um mundo melhor, mais sustentável e limpo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Dr. Carlos Alexandre dos Santos, orientador acadêmico e de vida, pela ajuda e pelo esforço.

Ao professor Dr. Luiz Antônio Mazzini Fontoura, amigo e mentor em biocombustíveis, pelo apoio e parceria em projetos e eventos.

À Sra. Cláudia Maria P. Meira e Silva, pela ajuda, apoio e por ir muito além de suas funções, orientando (lembrando) quanto a datas e procedimento. Uma profissional ímpar e de excelência invejável.

À empresa 3 Tentos pelo fornecimento do biodiesel utilizado nos ensaios realizados.

À universidade PUCRS, pelo corpo técnico e infraestrutura disponibilizados no desenvolvimento do trabalho.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS.....	13
LISTA DE SÍMBOLOS.....	14
RESUMO.....	16
ABSTRACT.....	17
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	22
2.1. Objetivos Específicos	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1. Mudanças Climáticas e o Impacto dos Combustíveis Fósseis	23
3.2. Biocombustíveis como Alternativa Sustentável.....	25
3.2.1. Composição das Matérias Graxas	27
3.2.2. Propriedades Físico-Químicas dos Biodieseis.....	28
3.2.3. Oleaginosas e seu Potencial Uso na Produção de Biodiesel.....	30
3.3. Propriedades do Biodiesel e Seus Efeitos sobre a Lubrificação.....	33
3.4. Desgaste por Fricção Oscilatória	34
3.5. Biodiesel e Seus Efeitos na Tribologia	36
3.6. Aço ASTM 52100: Características e Aplicações.....	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1. Obtenção dos Biodieseis	40
4.2. Determinação de Propriedades dos Biodieseis	41
4.3. Determinação dos Teores de Ésteres Graxos e Composição dos Biodieseis	42
4.4. Obtenção das Blendas dos Biodieseis	44
4.5. Análises do Desgaste por Deslizamento Oscilatório.....	44
4.5.1. Materiais da Esfera (Contra-Corpo) e do Disco (Corpo).....	46
4.5.2. Normas e Procedimentos para os Ensaios.....	46
4.5.3. Análises das Superfícies de Desgaste	50

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1. Comparativo entre Composições e Propriedades dos Combustíveis.....	52
5.2. Desgaste por Deslizamento Oscilatório.....	55
5.2.1. Coeficientes de Atrito (COF)	55
5.2.2. Pistas de Desgaste.....	62
5.2.3. Volumes Desgastados e Taxas de Desgaste	66
5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	72
5.4. Espectroscopia Raman.....	77
6. CONCLUSÕES	81
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Reação de transesterificação para produção de biodiesel. Fonte: Samios et al., (2009).	26
Figura 4.1. Representação esquemática das reações envolvidas no processo de obtenção dos biodieseis. Fonte: Santos et al. (2024).....	41
Figura 4.2. Equipamento HFRR, Laboratório de Materiais - PUCRS.....	45
Figura 4.3. Representação esquemática do sistema de desgaste por deslizamento oscilatório. Fonte FARIAS et al. (2011).	45
Figura 4.4. Microestrutura característica do aço ASTM 52100 na condição esferoidizada.	46
Figura 4.5. Disco de ensaio (inferior), banhado em biocombustível e contra-corpo com esfera (superior).	49
Figura 5.1. Coeficiente de atrito dinâmico – Diesel Puro (a), Diesel S500 (b) e Diesel S10 (c).....	56
Figura 5.2. Coeficiente de atrito dinâmico – Biodiesel B100 Banha (a) e Coco (b)...	58
Figura 5.3. Coeficiente de atrito dinâmico – Biodiesel B100 Canola (a), Soja 3Tentos (b), Soja (c), B25 Soja (d), B50 Soja (e), B25 Canola (f) e B50 Canola (g)	60
Figura 5.4. Médias dos coeficientes de atrito dinâmico para os combustíveis analisados.	60
Figura 5.5. Pista de desgaste – Diesel Puro (a), S500 (b) e S10 (c).....	63
Figura 5.6. Pista de desgaste – (a) Biodiesel B100 Banha, (b) Coco, (c) Canola, (d) Soja 3Tentos, e (e) Soja.....	64
Figura 5.7. Pista de desgaste – (a) Biodiesel B25 Soja, (b) B50 Soja, (c) B25 Canola, e (d) B50 Canola.	65
Figura 5.8. Exemplo da pista de desgaste com o contorno determinado para cálculo do volume desgastado – diesel puro.....	67
Figura 5.9. Volumes médios de desgaste calculados e determinados segunda a equação 4.9.....	68

Figura 5.10. Taxa de desgaste calculadas.	70
Figura 5.11. Imagens obtidas pelo MEV para o diesel puro com ampliações de: (a) 200x, (b) 1000x, (c) 5000x e (d) 10000x.	73
Figura 5.12. Imagens obtidas pelo MEV para diesel S10 com ampliações de: (a) 5.000x e (b) 10.000x.	74
Figura 5.13. Imagens obtidas pelo MEV para a canola com ampliações de: (a) 200x, (b) 1000x, (c) 5000x e (d) 10000x.	75
Figura 5.14. Imagens obtidas pelo MEV para a soja com ampliações de: (a) 200x, (b) 1000x, (c) 5000x e (d) 10000x.....	76
Figura 5.15. Imagens obtidas pelo MEV para a Banha com ampliações de: (a) 200x, (b) 1000x, (c) 5000x e (d) 10000x.	76
Figura 5.16. Trilhas de desgaste do aço ASTM 52100 com pontos de referencia para espectroscopia Raman.....	77
Figura 5.17. Análise RAMAN para o diesel, a banha, a soja e o S10 em trilhas de desgaste do aço ASTM 52100.	78
Figura 5.18. Análise do primeiro quadrante do espectro RAMAN para o diesel, a banha, a soja e o S10 em trilhas de desgaste do aço ASTM 52100.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Composição de biodieseis derivados de banha, canola, coco, palma, soja e banha: AGCC – ácidos graxos de cadeias curtas, AGS – ácidos graxos de cadeias saturadas, AGMI – ácidos graxos mono insaturados e AGPI – ácidos graxos poli-insaturados.	28
Tabela 3.2. Propriedades físico-químicas dos biodieseis produzidos e analisados no Laboratório de Química Orgânica da Universidade Luterana do Brasil (ULBRA).....	29
Tabela 4.1. Combustíveis investigados e suas respectivas nomenclaturas.	44
Tabela 5.1. Volumes de desgaste calculados e determinados por software (desvio padrão 5%).....	67

LISTA DE SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas	
AGCC	Ácidos graxos de cadeias curtas	
AGS	Ácidos graxos de cadeias saturadas	
AGMI	Ácidos graxos mono insaturados	
AGPI	Ácidos graxos poli-insaturados	
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis	
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i> (Instituto Americano do Ferro Fundido e Aço)	
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana de Testes e Materiais)	
BS	Biodiesel de óleo de soja	
BSC	Biodiesel de soja comercial	
BC	Biodiesel de óleo de canola	
BCC	Biodiesel de óleo de coco	
BSP	Biodiesel de banha suína	
B25S	Diesel puro + 25% de biodiesel de soja	
B50S	Diesel puro + 50% de biodiesel de soja	
B25C	Diesel puro + 25% de biodiesel de canola	
B50C	Diesel puro + 50% de biodiesel de canola	
C	Comprimento da trilha	mm
COF	Coeficiente de atrito	
CX:0	Grupos acila saturadas	
CX:1	Grupos acila monoinsaturados	
CX:2	Grupos acila di-insaturados	
CX:3	Grupos acila tri-insaturados	
Freq	Frequência	
F_T	Força de fricção	
F_N	Força normal	Hz
GEE	Gases de efeito estufa	N

HFRR	<i>High Frequency Reciprocating Rig</i> (Fricção Cíclica em Alta Frequência)	N
IPEA	Instituto de Pesquisas Econômicas Aplicadas	
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Changes</i> (Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas)	
M	Eixo maior	
N	Eixo menor	
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel	
PROÁCOOL	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel	
R	Programa Nacional do Álcool	
RMN	Raio da esfera	
<i>Stroke</i>	Ressonância Magnética Nuclear	
S500	Amplitude de deslocamento	mm
S10	Diesel fóssil com 500 ppm de enxofre	
t_{total}	Diesel fóssil com 10 ppm de enxofre	mm
TEG	Tempo total	
UE	Teores de ésteres graxos	
V	União Europeia	min
w	Volume desgastado	
WSD	Largura da pista de desgaste	
\dot{W}	Diâmetro médio da pista de desgaste	mm ³
	Taxa de desgaste	mm
		mm
		mm ³ /m

RESUMO

ANTUNES DE PAULO, ANDERSON. **Desgaste por Fricção Oscilatória do Aço ASTM 52100 Lubrificado com Diesel Fóssil e Biodieseis de Diferentes Matérias Primas e Suas Blendas**. Porto Alegre. 2024. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o desgaste do aço ASTM 52100 (aço para rolamentos) no atrito por fricção oscilatória na presença de diferentes biodieseis e suas blendas. Para tanto, foram obtidos biodieseis a partir das matérias-primas óleo de soja, coco, canola e banha suína, que foram comparados ao diesel puro sem aditivos e aos diesels fósseis (S500 e S10) comercializados no Brasil. Após a caracterização dos biocombustíveis, foram realizados testes de desgaste por fricção cíclica (oscilatória) no equipamento HFRR (High Frequency Reciprocating Rig), seguindo as normas ASTM G133 e D6079. Como resultado dos testes, foram obtidos os coeficientes de atrito dinâmico e as pistas de desgaste características, as quais foram medidas para a determinação dos volumes desgastados, taxas de desgaste e analisadas por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman, a fim de identificar os mecanismos de desgaste e a interação superficial entre o substrato e os biodieseis. Observou-se o pior desempenho para o diesel puro, com coeficiente de atrito médio de 0,14599, sendo 79% maior que o do biodiesel de banha suína, que apresentou o melhor desempenho, com coeficiente de atrito de 0,081161. Em relação à taxa de desgaste, o diesel puro também apresentou o pior resultado, perdendo quase 10 vezes mais material que o biodiesel de soja, que apresentou a menor taxa de desgaste. Esses comportamentos foram atribuídos ao baixo teor de enxofre, à ausência de aditivos de lubricidade e à alta formação de óxidos no diesel puro (não comercial), enquanto, para os biodieseis de banha e de soja, à formação de filmes lubrificantes sobre as superfícies metálicas, associada à presença de ácidos graxos de cadeia longa. A utilização da espectroscopia Raman foi essencial para corroborar os mecanismos de formação de camadas protetoras nos biodieseis, confirmando sua eficácia superior em relação ao diesel fóssil.

Palavras-Chaves: Biodiesel, Aço ASTM 52100, Desgaste, Fricção cíclica sob alta frequência, Lubricidade, Raman.

ABSTRACT

ANTUNES DE PAULO, ANDERSON. **Fretting Wear of ASTM 52100 Steel Lubricated with Fossil Diesel and Biodiesels from Different Raw Material and their Blends.** Porto Alegre. 2024. Ph.D. Thesis. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

The present work aims to evaluate the wear of ASTM 52100 steel (bearing steel) under oscillatory friction in the presence of different biodiesels and their blends. Biodiesels were obtained from soybean oil, coconut oil, canola oil, and pork lard, which were compared to pure diesel without additives and to fossil diesels (S500 and S10) commercialized in Brazil. After the characterization of the biofuels, cyclic (oscillatory) friction wear tests were carried out on the HFRR (High Frequency Reciprocating Rig) equipment, following ASTM G133 and D6079 standards. As a result of the tests, dynamic friction coefficients and characteristic wear tracks were obtained, which were measured to determine the worn volumes, wear rates, and analyzed by scanning electron microscopy and Raman spectroscopy to identify the wear mechanisms and surface interaction between the substrate and biodiesels. The worst performance was observed for pure diesel, with an average friction coefficient of 0.14599, which was 79% higher than the pork lard biodiesel, which showed the best performance with a friction coefficient of 0.081161. Regarding the wear rate, pure diesel also showed the worst result, losing almost 10 times more material than soybean biodiesel, which had the lowest wear rate. These behaviors were attributed to the low sulfur content, lack of lubricity additives, and high oxide formation in pure diesel (non-commercial), while for pork lard and soybean biodiesels, the formation of lubricating films on metal surfaces was associated with the presence of long-chain fatty acids. The use of Raman spectroscopy was essential to corroborate the mechanisms of protective layer formation in biodiesels, confirming their superior effectiveness compared to fossil diesel.

Keywords: Biodiesel, ASTM 52100 steel, Wear, High frequency reciprocating rig, Lubricating, Raman.

1. INTRODUÇÃO

O mundo enfrenta uma série crescente de fenômenos e desastres naturais, cujas magnitudes têm aumentado em resposta ao aquecimento global e ao uso contínuo de combustíveis fósseis. Recentemente, Porto Alegre, por exemplo, sofreu uma enchente devastadora em maio de 2024, um evento que ilustra as consequências tangíveis das mudanças climáticas na vida urbana (G1, 2024). De acordo com o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, 2022), tanto os seres humanos quanto a natureza estão sendo pressionados além de suas capacidades de adaptação. O relatório mais recente indica que mais de 40% da população mundial é "altamente vulnerável" às mudanças climáticas. O aumento global médio das temperaturas é de aproximadamente 1,0 °C acima dos níveis pré-industriais, em grande parte devido ao aumento das concentrações de gases de efeito estufa, como dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e óxidos nitrosos (NO_x), cujas concentrações atmosféricas são as mais elevadas em pelo menos 650 mil anos (IPCC, 2022).

Esse aquecimento global tem um impacto desproporcional em várias regiões, com efeitos particularmente pronunciados no Ártico, onde as temperaturas têm aumentado de duas a três vezes mais rápido do que a média global (IPCC, 2022). No entanto, o relatório também oferece uma perspectiva de esperança, sugerindo que, se o aumento da temperatura for mantido abaixo de 1,5 °C em relação aos níveis pré-industriais, as perdas projetadas poderão ser mitigadas.

O Relatório do Grupo de Trabalho III do IPCC (2022) destaca que o setor de transporte é um dos maiores responsáveis pelo aumento das emissões de gases de efeito estufa, com ênfase no uso de combustíveis fósseis. No Brasil, o IPEA (2011) confirmou que a expansão da frota de veículos, especialmente nas grandes cidades, tem levado a um aumento significativo nas emissões de poluentes atmosféricos. Entre as diversas estratégias de mitigação, o relatório do IPCC aponta para o aumento do

uso de biocombustíveis como uma medida crucial para reduzir as emissões e seus impactos sobre a segurança alimentar e a redução da pobreza.

O Brasil tem desempenhado um papel pioneiro na utilização de biocombustíveis. O Decreto nº 22.789, de 1º de junho de 1933, introduziu a obrigatoriedade da mistura de álcool anidro na gasolina. Durante a crise do petróleo na década de 1970, o país lançou o Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL), e, mais recentemente, iniciou-se um novo esforço para desenvolver o biodiesel conforme a Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, que define o biodiesel como um combustível renovável obtido a partir de um processo químico denominado transesterificação (ANP, 2024). Atualmente, a gasolina comercializada no Brasil contém 27% de etanol anidro e o diesel apresenta uma concentração de 14% de biodiesel adicionado, podendo ser encontrado com duas diferentes concentrações de enxofre, como o S500 (500 ppm de enxofre) e o S10 (com 10 ppm de enxofre).

O Brasil é um país privilegiado para a produção de biocombustíveis devido à sua vasta extensão de terras agricultáveis, abundância de água doce, alta incidência de radiação solar, e experiência com programas de redução de consumo de combustíveis fósseis. Estudos indicam que a utilização de biocombustíveis pode reduzir as emissões de monóxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados, partículas nocivas e gases de efeito estufa (ANDRÉ, 2018). O biodiesel é obtido por alcoólise de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal, sendo que o metanol é o álcool mais utilizado no Brasil devido ao seu custo relativamente baixo, apesar de ser de origem fóssil. No entanto, o uso de etanol poderia oferecer vantagens adicionais, como um ciclo de carbono mais fechado (DEMIRBAS, 2009).

A utilização de biodiesel apresenta desafios relacionados ao desgaste prematuro e à oxidação dos componentes da linha de combustível. O desgaste por fricção é um fenômeno crucial na engenharia de materiais e tribologia, afetando a performance e a durabilidade de componentes mecânicos (HOLMBERG, 2020; STACHOWIAK & BATCHELOR, 2013). O aço ASTM 52100, amplamente usado em rolamentos e engrenagens, tem sido estudado para entender seu comportamento sob diversas condições de operação e lubrificação (HUTCHINGS, 2017). A fricção oscilatória, caracterizada por variações cíclicas na carga e velocidade de

deslizamento, é uma condição crítica em muitos cenários industriais, podendo levar a falhas e manutenções frequentes (RABINOWICZ, 1995).

Tradicionalmente, óleos baseados em diesel fóssil têm sido utilizados devido às suas propriedades tradicionalmente estabelecidas. No entanto, com a crescente preocupação ambiental, há um interesse crescente na utilização de biodieseis derivados de diversas matérias-primas, como óleo de soja, óleo de palma e gordura animal, como alternativas sustentáveis (DEMIRBAS, 2009; CANAKCI & VAN GERPEN, 2001).

A presente tese teve por objetivo investigar o desgaste por fricção oscilatória do aço ASTM 52100 quando lubrificado com diesel fóssil e biodieseis obtidos de diferentes matérias-primas e suas misturas. O objetivo foi avaliar e comparar a eficiência de lubrificação e o impacto sobre o desgaste do aço 52100 banhado em diferentes tipos de combustíveis, contribuindo para a compreensão dos mecanismos de desgaste e a otimização das propriedades tribológicas dos materiais.

Este estudo é crucial para a engenharia de materiais e a manutenção de sistemas mecânicos, fornecendo informações sobre como alternativas sustentáveis de lubrificação podem impactar a performance e a durabilidade dos componentes mecânicos. Além disso, a análise comparativa dos biodieseis pode auxiliar na seleção de lubrificantes mais adequados e ambientalmente amigáveis, promovendo uma abordagem mais sustentável e eficiente para a operação e manutenção de equipamentos. Esta tese apresenta um avanço na avaliação dos efeitos dos biodieseis de diferentes matérias-primas e suas blends sobre o desgaste por fricção oscilatória.

A inovação reside na abordagem comparativa e abrangente que considera uma ampla gama de biodieseis e suas combinações, proporcionando insights valiosos sobre a performance tribológica desses combustíveis alternativos. Além disso, o estudo destaca a necessidade de uma avaliação detalhada das propriedades físicas e químicas dos biodieseis para uma aplicação prática mais eficiente e sustentável.

O presente trabalho está estruturado da seguinte maneira: o Capítulo 1 oferece uma introdução abrangente ao tema, destacando sua relevância e os principais

desafios associados. No Capítulo 2, são expostos o objetivo geral da pesquisa e os objetivos específicos correlatos. O Capítulo 3 é dedicado à fundamentação teórica, abordando os conceitos e a literatura pertinentes ao biodiesel, incluindo sua composição química, propriedades físico-químicas, as oleaginosas selecionadas para os ensaios e seu potencial de uso, além de concluir com uma discussão sobre o mecanismo de desgaste em sistemas metal-biodiesel. O Capítulo 4 detalha os materiais e métodos empregados, começando pela obtenção do biodiesel e a determinação de suas propriedades, teores de ésteres graxos e composição. Também descreve a obtenção das blendas testadas, o ensaio de desgaste, os materiais utilizados nas esferas e discos, e finaliza com as normas e procedimentos adotados. No Capítulo 5, são apresentados os resultados e análises, ilustrados por gráficos do coeficiente de atrito, imagens de microscopia eletrônica das pistas de desgaste, e cálculos do volume desgastado. O Capítulo 6 apresenta as principais conclusões e sugestões para a continuidade da pesquisa, sendo concluído com as referências bibliográficas, que encerram este manuscrito.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar o comportamento do desgaste por fricção oscilatória do aço ASTM 52100 (aço rolamento) quando lubrificado com diesel fóssil (puro e comerciais S500 e S10) e biodieseis provenientes de diferentes matérias-primas, bem como suas blendas. Para atingir esse objetivo, foram utilizados os seguintes combustíveis: diesel puro (D100) e dieseis comerciais (S500) e (S10) com adição de 10% de biodiesel, biodiesel de óleo de soja (BS), biodiesel de soja comercial (BSC), biodiesel de óleo de canola (BC), biodiesel de óleo de coco (BCC), e biodiesel de banha suína (BSP), além de suas misturas denominadas: diesel puro + 25% de biodiesel de soja (B25S), diesel puro + 50% de biodiesel de soja (B50S), diesel puro + 25% de biodiesel de canola (B25C) e diesel puro + 50% de biodiesel de canola (B50C).

2.1. Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar os biodieseis, determinando suas composições, teores de ésteres graxos, massas específicas, viscosidades cinemáticas e pontos de fluidez;
- Realizar ensaios de desgaste em alta frequência (desgaste oscilatório), com o intuito de determinar as condições de desgaste do sistema tribológico em termos de forças, coeficientes de atrito, volumes desgastados e mecanismos de desgaste;
- Correlacionar as características dos biodieseis e suas blendas com os resultados dos ensaios de desgaste e os comportamentos tribológicos, com o objetivo de estabelecer um *ranking* dos melhores desempenhos em termos de lubrificação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A compreensão das mudanças climáticas, do impacto dos combustíveis fósseis e das alternativas sustentáveis como o biodiesel é essencial para a engenharia de materiais e a manutenção de sistemas mecânicos. O biodiesel oferece uma alternativa ao diesel fóssil, mas seu impacto sobre a lubrificação e o desgaste dos componentes ainda precisa ser explorado em detalhes. A investigação do desgaste por fricção oscilatória em aço ASTM 52100 lubrificado com diferentes tipos de biodiesel e suas misturas fornece uma base importante para otimizar as propriedades tribológicas e promover práticas de engenharia mais sustentáveis.

3.1. Mudanças Climáticas e o Impacto dos Combustíveis Fósseis

Os desastres ambientais e as mudanças climáticas atualmente observados são amplamente atribuídos ao efeito estufa, que tem levado a uma busca urgente por combustíveis mais sustentáveis. A atmosfera da Terra é altamente transparente à luz solar, permitindo que aproximadamente 65% da radiação recebida pela superfície terrestre permaneça, enquanto cerca de 35% é refletida de volta ao espaço. Esse desequilíbrio térmico é amplamente causado pela retenção de radiação infravermelha por gases como dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxidos de nitrogênio (NO_x) e ozônio (O_3), que, apesar de representarem menos de 1% da composição atmosférica, têm um impacto significativo na retenção de calor (IPCC, 2021).

Nos últimos anos, a concentração de CO_2 na atmosfera tem aumentado aproximadamente 0,4% ao ano, um fenômeno fortemente associado à queima de combustíveis fósseis como petróleo, gás e carvão mineral, bem como à destruição de florestas tropicais (LAMARQUE ET AL., 2020). Outros gases de efeito estufa, como o metano e os clorofluorcarbonos, também têm mostrado aumentos rápidos em suas concentrações. Estima-se que o efeito combinado desses gases tenha contribuído

para um aumento de aproximadamente 1,5 °C na temperatura média global desde a era pré-industrial (IPCC, 2023).

A ausência de um manto atmosférico significaria uma Terra drasticamente mais fria, inabitável para a maioria das formas de vida conhecidas. Historicamente, o dióxido de carbono tem desempenhado um papel crucial na regulação da temperatura global do planeta. No entanto, a concentração atmosférica de CO₂ duplicou nos últimos cem anos devido ao aumento da utilização de combustíveis fósseis, alterando substancialmente o equilíbrio climático da Terra (RAUPACH ET AL., 2007).

Atualmente, muitos países estão revisando suas matrizes energéticas em resposta a dois fatores estratégicos principais: (i) a dependência de importação de recursos energéticos e (ii) a necessidade de reduzir as emissões de gases de efeito estufa (GEE). Nkwetta (2022) destaca que a inter-relação entre alterações climáticas, soberania nacional e dependência energética tornou a segurança energética uma prioridade para políticos, organizações internacionais e empresas no final do século XX. Por exemplo, na União Europeia, a dependência energética varia significativamente entre os países: Dinamarca apresenta independência energética, enquanto Polônia e Reino Unido têm baixa dependência, cerca de 20%. Em contraste, Irlanda, Itália, Portugal e Espanha dependem de importações para mais de 80% de suas necessidades energéticas, e pequenos países insulares como Malta e Chipre, bem como Luxemburgo, são totalmente dependentes de importações (OMENA, 2013).

O setor de transporte, responsável por uma parte significativa das emissões de GEE, contribui enormemente para o aumento das concentrações de CO₂, CH₄ e NO_x, exacerbando o efeito estufa e acelerando as mudanças climáticas (IPEA, 2011). A contínua expansão da frota de veículos, especialmente em áreas urbanas, intensifica ainda mais essas emissões.

Diante desse cenário, o desenvolvimento e a adoção de combustíveis renováveis são de extrema importância. Os biocombustíveis, derivados de fontes vegetais e animais, surgem como uma alternativa sustentável promissora. Esses combustíveis renováveis não só oferecem uma opção para reduzir a dependência de

combustíveis fósseis, mas também têm o potencial de promover o desenvolvimento econômico e social em países com características agropecuárias favoráveis, influenciando as dinâmicas geopolíticas globais (HAAS ET AL., 2009).

3.2. Biocombustíveis como Alternativa Sustentável

O biodiesel é definido como um combustível composto de ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal (ANP nº45, 2014). A patente belga 422.877, concedida em 31 de agosto de 1937 ao pesquisador Charles G. Chavanne (Universidade de Bruxelas, Bélgica), representa o primeiro relato do que hoje é conhecido como biodiesel. Ele descreve o uso de ésteres etílicos de óleo de palma como combustível análogo ao petrodiesel (CHAVANNE, 1938).

A partir dos anos 1990, vários países no mundo começaram a apresentar significativas ações e avanços na produção e uso de biodiesel, motivados pela consolidação do conceito de desenvolvimento sustentável e pela pressão internacional em reduzir as emissões de gases de efeito estufa. Nesta mesma linha, o Brasil, em Decreto da Presidência da República, instituiu um Grupo de Trabalho Interministerial encarregado de apresentar estudos sobre a viabilidade da utilização do biodiesel como fonte de energia no país. No ano de 2004, o Governo Federal lançou o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), com o objetivo de implementar, de forma técnica e economicamente sustentável a sua produção e comercialização, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de renda e empregos (PORTAL DO BIODIESEL, 2010).

A Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética do país, com o fortalecimento da participação das fontes renováveis, adquire caráter de política pública e estratégia energética (BRASIL, 2005). No momento presente, o país vive uma nova fase com o RenovaBio, uma política de Estado implementada em 2017 que tem como objetivo traçar uma estratégia conjunta entre o setor público e privado para reconhecer o papel fundamental de todos os tipos de biocombustíveis na matriz energética brasileira, tanto para alcançar uma

é, em geral, conduzida na temperatura de ebulição do álcool e um catalisador deve ser empregado. Os catalisadores podem ser alcalinos, como os hidróxidos e metóxidos, de sódio ou potássio, ou ácidos como o sulfúrico o fosfórico ou o *p*-toluenossulfônico. Quando o óleo ou a gordura contém ácidos graxos livres, os catalisadores alcalinos não podem ser empregados pois seriam consumidos pelos primeiros formando sabão (MAZZINI et al, 2013).

3.2.1. Composição das Matérias Graxas

Como abordado anteriormente, o biodiesel é obtido principalmente de triglicerídeos e a composição das suas cadeias graxas é mantida após o processo de transesterificação. As cadeias em geral têm números pares de carbonos, que variam majoritariamente entre 4 e 24 carbonos. As cadeias, quando insaturadas, apresentam comumente 1 a 3 insaturações e as ligações duplas apresentam geometria *cis*. Devido a isso, óleos e gorduras e seus biodieseis têm a notação CX:Y bastante utilizada, onde X indica o número de carbonos e Y o número de insaturações. Os ácidos graxos mais encontrados naturalmente são os ácidos palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3) (DE OLIVEIRA, 2013; FERREIRA, 2022; RAMALHO; SUAREZ, 2013; VIANNI; BRAZ-FILHO, 1996). A Tabela 3.1 apresenta a composição de alguns biodieseis derivados de óleos e gorduras usualmente utilizados.

As gorduras de origem animal são notoriamente diferentes das gorduras de origem vegetal (Gorduras contendo cadeias curtas são derivadas dos caroços dos frutos de algumas palmáceas). Enquanto as primeiras são derivadas majoritariamente de cadeias longas (16 a 18 carbonos), as últimas são ricas em ácidos graxos de cadeias curtas (8 a 14 carbonos). Outra observação importante é que as gorduras de palmáceas são praticamente saturadas, enquanto as de banha e banha, apresentam teores elevados em ácidos graxos monoinsaturados (BRAUN et al, 2020). Os óleos, por outro lado, são majoritariamente constituídos por ácidos graxos insaturados e com exceção da canola que é majoritariamente constituída de ácido oleico, os demais, são poli-insaturados (DE OLIVEIRA, 2013). O que diferencia óleos de gorduras é o estado físico em que eles se encontram à temperatura de 25 °C. As

gorduras são sólidas, enquanto os óleos, líquidos (BRAUN, 2020; DE OLIVEIRA, 2013; FERREIRA, 2022).

Tabela 3.1. Composição de biodieseis derivados de banha, canola, coco, palma, soja e banha: AGCC – ácidos graxos de cadeias curtas, AGS – ácidos graxos de cadeias saturadas, AGMI – ácidos graxos mono insaturados e AGPI – ácidos graxos poli-insaturados.

CX:Y (%)	Babaçu	Coco	palmiste	Banha	Banha	Palma	Canola	Girassol	Soja
C8:0	4,8	5,0	2,8	-	-	-	-	-	-
C10:0	4,8	7,0	3,0	-	-	-	-	-	-
C12:0	45,7	48,0	48,8	-	-	-	-	-	-
C14:0	16,9	17,0	15,5	1,3	1,8	0,9	0,1	0,0	0,1
C16:0	9,0	9,0	8,2	22,6	29,0	41,9	4,8	3,6	10,9
C16:1	0,0	-	0,0	3,5	4,7	-	0,2	0,0	-
C18:0	0,0	2,0	0,0	9,2	14,9	3,2	1,3	2,9	2,1
C18:1	15,4	7,0	18,1	41,8	45,9	41,8	64,5	34,0	25,8
C18:2	2,0	1,0	2,4	17,4	1,3	12,1	20,9	57,5	56,4
C18:3	0,0	-	-	0,5	0,8	0,1	5,2	1,0	4,7
Outros	1,4	4,0	1,2	3,7	1,6	0,0	3,0	1,0	0,0
ΣAGC_C	72,2	77,0	70,1	1,3	1,8	0,9	0,1	0,0	0,1
ΣAGS	81,2	88,0	78,3	33,1	45,7	46,0	6,2	6,5	13,1
ΣAGMI	15,4	7,0	18,1	45,3	50,6	41,8	64,7	34,0	25,8
ΣAGPI	2,0	1,0	2,4	17,9	2,1	12,2	26,1	58,5	61,1

3.2.2. Propriedades Físico-Químicas dos Biodieseis

O diesel é majoritariamente formado por hidrocarbonetos de cadeias lineares ou pouco ramificadas, que variam no intervalo de 15 a 25 carbonos. Os ésteres obtidos

após o processo de transesterificação, que compõe o biodiesel apresentam cadeias lineares de 17 a 19 carbonos se metílicos, e 18 a 20 se etílicos, e embora sejam de ésteres e não hidrocarbonetos, as longas cadeias do biodiesel se assemelham muito com as do petrodiesel, o que resulta na facilidade de sua utilização direta, sem a necessidade de modificações nos motores. A Tabela 3.2 apresenta dados de propriedades físicas de biodieseis derivados de óleos de soja e canola e gorduras suína e de coco, comparadas ao diesel fóssil (SINGH, 2010).

Tabela 3.2. Propriedades físico-químicas dos biodieseis produzidos e analisadas no Laboratório de Química Orgânica da Universidade Luterana do Brasil (ULBRA).

Biodiesel	soja	coco	canola	banha
Aspecto	límpido	Límpido	límpido	Límpido
T _{EG} (%)	99 ± 1	97,6 ± 0,1	99 ± 1	100 ± 2
CX:3 (%)	5 ± 1	-	6 ± 1	1,3 ± 0,1
CX:2 (%)	51 ± 1	1,03 ± 0,03	25 ± 3	20 ± 1
CX:1 (%)	25 ± 3	4,3 ± 0,4	57 ± 2	47 ± 2
CX:0 (%)	19 ± 5	94,7 ± 0,4	11 ± 2	32 ± 1
M _M (g mol ⁻¹)	290 ± 2	200 ± 2	291 ± 3	298 ± 2
I _I (g de I ₂ por 100 g de amostra)	128 ± 2	9,2 ± 0,5	110 ± 1	77,1 ± 0,7
I _S (mg de KOH por g de amostra)	194 ± 2	281 ± 3	193 ± 4	188 ± 1
ρ (kg m ⁻³)	880 ± 1	869 ± 2	880 ± 1	871 ± 1
v (mm ² s ⁻¹)	4,29 ± 0,08	2,83 ± 0,02	4,70 ± 0,03	4,55 ± 0,06
PP (°C)	0	-6	-6	6

Pode-se observar que os derivados renováveis apresentam vantagens e desvantagens de desempenho quando comparadas ao diesel fóssil. Uma vez que são constituídos de ésteres e, conseqüentemente, cadeias já parcialmente oxidadas, os biodieseis apresentam poderes caloríficos ligeiramente inferiores ao do diesel. A presença de oxigênios em suas estruturas também traz outras peculiaridades, se por um lado prejudica nos aspectos de ponto de fluidez e viscosidades superiores, por outro, aumenta os valores de ponto de fulgor, o que impacta diretamente na redução de incêndios e explosões em seus armazenamentos e transportes (SINGH, 2010).

Duas das propriedades apresentadas pelos biodieseis, estabilidade oxidativa e ponto de entupimento de filtro a frio, estão diretamente relacionadas às composições das fontes graxas que eles derivam. Biodieseis derivados de óleos, geralmente apresentam cadeias insaturadas, o que resulta na fácil tendência à oxidação. Por outro lado, se derivam de gorduras, apresentam maior tendência a cristalização o que dificulta seu armazenamento e transporte.

A origem da lubricidade está diretamente relacionada ao teor de heteroátomos contendo elétrons livres no combustível (N, O e S). Com a necessidade da remoção dos compostos de enxofre para evitar a chuva ácida após a combustão, o diesel fóssil, sem a presença de aditivos apresenta uma baixa lubricidade. No biodiesel, por outro lado, cerca de 10% da cadeia do combustível é de átomos de oxigênio, o que resulta na maior lubricidade por ele apresentada. Nesse aspecto, os biodieseis derivados de palmáceas como o coco, palmiste e babaçu, por apresentarem um número médio de carbonos inferior aos demais, tendem a apresentarem valores de lubricidades superiores, uma vez que possuem em média uma concentração de átomos de oxigênio maior por unidade de cadeia (KNOTHE, 2005; PENG, 2017; MUÑOZ, 2011).

3.2.3. Oleaginosas e seu Potencial Uso na Produção de Biodiesel

A versatilidade de produção do biodiesel contempla uma grande variedade de matérias primas. Dentre os óleos mais utilizados pode-se destacar a soja, algodão, canola, amendoim e girassol. As gorduras, por sua vez, são majoritariamente banha e palma. Aliás, ainda podem ser utilizados matérias graxas residuais, como óleo de fritura (MAZZINI et al, 2013).

3.2.3.1. Óleo de Soja

A soja (*Glycine max*) atualmente cultivada no mundo é, geneticamente diferente, dos seus ancestrais, plantas rasteiras que se desenvolviam na costa leste do continente asiático. Junto de outros grãos considerados “sagrados”, as primeiras menções do grão datam de meados de 3000 AC. Apesar do seu amplo conhecimento pela civilização oriental, somente na segunda década do século XX, o grão, principalmente pela sua fonte proteica, desperta interesse mundial. Embora tentativas do seu cultivo foram realizadas sem sucesso na Rússia, Inglaterra e Alemanha, principalmente pelas condições climáticas, no Brasil por outro lado, ao final da década de 60, o grão surge como potencial substituto ao trigo (LIU, 2020).

Apesar da proteína de soja ter principal relevância econômica, o óleo que corresponde a 20% da massa do grão tem ampla utilização, principalmente na indústria alimentícia. Nas Américas, também têm grande emprego na produção de

biodiesel, sendo a principal fonte graxa utilizada. Por ser derivado de um óleo, o biodiesel produzido apresenta algumas limitações pela natureza da própria fonte graxa. Majoritariamente constituído de ácidos graxos insaturados, principalmente pelo ácido linoleico, o biocombustível tem alta tendência a oxidação e exige a necessidade de uso de antioxidantes para evitar a sua degradação no armazenamento, por outro lado, apresenta vantagens como a menor tendência a cristalização (MILAZZO, 2013).

3.2.3.2. Gordura de Coco

A maior parte dos cultivos de coco (*Cocos nucifera L.*) é utilizado para a produção de gordura. A simples adaptação da espécie em solos de baixa fertilidade e com pouca aptidão agrícola, permite com que o cultivo seja realizado por pequenos produtores, proporcionando inclusão social de um segmento da população.

O coqueiro originário do sudeste asiático foi introduzido no Brasil em 1553, sendo naturalizado majoritariamente na costa do nordeste. O fácil cultivo da palmácea proporciona uma farta quantia de matéria prima, tanto para agroindústrias regionais, quanto para o seu uso alimentício. O conteúdo de gordura na polpa é superior a 60%, o que equivale a uma produção de 500 a 3000 kg de óleo/ha. Majoritariamente constituído por ácido láurico, a gordura ganha destaque não apenas no mercado de cosméticos, com ampla aplicação em xampus e cremes, como também nas indústrias alimentícias, de sabões e álcoois graxos (EMBRAPA, 2022).

Embora a gordura de coco seja constituído principalmente por ácidos graxos de cadeias mais curtas que a média das fontes graxas, ainda assim, se apresenta sólida em temperatura ambiente e necessita o processo de transesterificação para o seu uso como biocombustível.

3.2.3.3. Gordura Suína

A carne suína se constituiu ao longo da história uma das mais importantes e nobres fontes de proteína da humanidade. Na Grécia Antiga, o alimento tornou-se prato principal nas principais cidades da época, como Atenas, Corinto, Tebas e

Esparta. Na idade média, a proteína continuou a ter seu papel fundamental como alimento, sendo a principal fonte de energia dos cidadãos europeus.

Segundo o Embrapa, no ano de 2023, o Brasil foi o quarto maior produtor de suínos no mundo, ficando atrás somente da China, União Europeia e EUA. Em média, cada suíno produz cerca de 8 kg de banha para comercialização e, associada à grande suinocultura que o Brasil apresenta, cerca de 355 mil toneladas da fonte graxa são produzidas anualmente, o que faz o custo da matéria prima para a produção de biodiesel seja baixo e extremamente competitivo, com excessão da banha, que possui alto valor agregado (EMBRAPA, 2022).

Ainda que exista a grande possibilidade de produção de biodiesel de banha suína, as características sólidas da matéria prima limitam o uso do biocombustível em algumas regiões e períodos do ano, no país (BRAUN, 2020).

3.2.3.4. Óleo de Canola

A canola (*Brassica napus L.*) é uma cultura que pertence à família *Brassicaceae* e ao gênero *Brassica*. A espécie é oriunda do melhoramento genético da hibridação de duas espécies de colza, *Brassica oleraceae* e *Brassica rapa*. A denominação CANOLA é relacionada à abreviação de *CANadian Oil Low Acid*, termo utilizado para designar uma melhoria com relação às suas espécies antecessoras com relação à um baixo teor de ácido erúico e glucosinolatos (Canola Council of Canada, 2021).

Em 2020, a produção de óleo de canola no Brasil foi de aproximadamente 12.000 toneladas e apesar de aqui, ter como principal aplicação à indústria alimentícia, na Europa por outro lado, o óleo é a principal fonte de obtenção de biodiesel (CONAB, 2021; GAIN REPORT NL1013).

Por ser principalmente constituído por ácido oleico, apresenta vantagens de estabilidade à oxidação com relação ao biocombustível derivado do óleo de soja, e não tem a fácil tendência a cristalização quando comparada com os biodieseis de óleo de coco e gordura suína (De MORI, 2014).

3.3. Propriedades do Biodiesel e Seus Efeitos sobre a Lubrificação

O biodiesel apresenta características que o diferenciam significativamente dos combustíveis fósseis, principalmente no que diz respeito à lubrificação. A lubrificação é uma propriedade crucial para a durabilidade e eficiência dos motores, e o biodiesel tem se destacado por suas qualidades lubrificantes aprimoradas em comparação ao diesel convencional (KUMAR, 2016).

Entre as propriedades mais importantes do biodiesel estão sua viscosidade, ponto de fluidez e teor de ésteres graxos. A viscosidade do biodiesel é geralmente maior do que a do diesel fóssil, o que pode afetar a atomização e a combustão do combustível, mas ao mesmo tempo, contribui para uma melhor formação de filmes lubrificantes sobre as superfícies metálicas (SULEK ET AL., 2010). O ponto de fluidez do biodiesel também tende a ser mais elevado, o que pode limitar sua utilização em climas frios sem a adição de aditivos (SUKJIT ET AL., 2019). A presença de ésteres graxos, em particular, é um fator chave para a capacidade lubrificante do biodiesel, pois esses compostos têm a capacidade de formar filmes protetores nas superfícies de contato (CHOURASIA, 2018).

A lubrificação proporcionada pelo biodiesel pode ser avaliada através de ensaios de fricção oscilatória, como o realizado pelo tribômetro HFRR (High-Frequency Reciprocating Rig). Estudos demonstram que o biodiesel geralmente possui um melhor desempenho na redução do coeficiente de atrito e no desgaste das peças do que o diesel fóssil. Por exemplo, pesquisas realizadas por Xiao et al. (2019) mostraram que o aumento da concentração de biodiesel na mistura com diesel reduz o coeficiente de atrito e o desgaste das superfícies metálicas, o que é atribuível à sua capacidade superior de formar um filme lubrificante.

Os efeitos do biodiesel sobre a lubrificação também estão relacionados ao tipo de biodiesel utilizado. O biodiesel de óleo de soja, por exemplo, tem mostrado uma boa capacidade lubrificante e reduzido o desgaste das peças em comparação com o diesel convencional (FAZAL ET AL., 2013). A adição de biodiesel de colza também demonstrou reduzir o coeficiente de atrito em comparação com o diesel puro, conforme observado por Sulek et al. (2010). Esses efeitos positivos na lubrificação

são atribuídos à presença de ésteres graxos no biodiesel, que formam uma película mais eficaz sobre as superfícies de contato.

Além das vantagens, o biodiesel também apresenta algumas limitações em relação à sua utilização em motores. A maior viscosidade pode levar a problemas na bomba de combustível e injetores se não for adequadamente ajustada (MUJTABA ET AL., 2021). A formação de depósitos e a degradação do biodiesel também são preocupações, pois podem afetar a performance do motor a longo prazo. Portanto, a escolha do tipo de biodiesel e a adaptação dos sistemas de injeção e lubrificação são essenciais para maximizar os benefícios do biodiesel em aplicações práticas.

O biodiesel oferece uma alternativa ao diesel fóssil, principalmente devido às suas propriedades lubrificantes superiores. A sua capacidade de formar filmes lubrificantes eficazes pode reduzir o desgaste e o atrito, melhorando a durabilidade dos componentes do motor. No entanto, é fundamental considerar as particularidades de cada tipo de biodiesel e suas interações com os sistemas de combustível e lubrificação para garantir o desempenho ideal dos motores.

3.4. Desgaste por Fricção Oscilatória

O biodiesel tem se consolidado como uma alternativa parcial ao diesel convencional em motores diesel, apesar das diferenças em suas propriedades (KUMAR, 2016). Uma das características mais relevantes do biodiesel, em comparação ao diesel fóssil, é sua boa capacidade lubrificante. Esta propriedade reduz o atrito e o desgaste das peças deslizantes, contribuindo para uma vida útil prolongada do motor. As propriedades lubrificantes dos biodieseis são geralmente avaliadas por meio de ensaios de fricção oscilatória de alta frequência, utilizando equipamentos como o tribômetro HFRR (High-Frequency Reciprocating Rig) e seguindo normas estabelecidas como ASTM G133 e ASTM D6059 (LUO, 2013; LAPORTA, 2016).

Fazal et al. (2013) estudaram o desgaste e o atrito de biodiesel de óleo de palma em diferentes concentrações (B10, B20, B50 e B100) sob condições de carga constante e várias rotações (600, 900, 1200 e 1500 rpm). Seus resultados indicaram

que o aumento na proporção de biodiesel levou a uma redução no desgaste e no atrito das peças deslizantes, demonstrando a eficácia do biodiesel na redução desses parâmetros. Kumar et al. (2016) analisaram o desgaste e a fricção de misturas de biodiesel de *Jatropha* (20%, 40% e 100% *Jatropha*) utilizando um conjunto de quatro esferas. Os resultados mostraram que o aumento da concentração de biodiesel melhorou a lubrificação, reduzindo a carga e a temperatura durante os testes.

Sulek et al. (2010) investigaram as propriedades tribológicas do biodiesel de colza com o tribômetro HFRR e observaram que o coeficiente de atrito para B5 (diesel misturado com 5% de biodiesel de colza) e B100 foi inferior ao do diesel convencional. Xiao et al. (2019) relataram que a área das marcas de desgaste nas esferas de aço foi reduzida com o aumento da concentração de biodiesel. Chourasia (2018) constatou que o desgaste em motores movidos com B20A4 (Biodiesel e Etanol) foi significativamente menor comparado ao de motores a diesel fóssil.

Mujtaba et al. (2021) realizaram um estudo tribológico focado na lubricidade do diesel em aplicações de injeção em motores diesel. A investigação experimental revelou que as amostras de B10 (diesel comercial) apresentaram resultados inferiores em termos de desgaste e coeficiente de atrito comparadas a outras amostras, como B100, B30, e misturas com aditivos como carbonato de dimetila (DMC), etanol, nano tubos de carbono (CNT) e TiO_2 . Entre as misturas ternárias, B30 + TiO_2 demonstrou uma redução promissora no coeficiente de atrito devido ao efeito do titânio. As amostras com etanol apresentaram altos níveis de desgaste e coeficiente de atrito, enquanto o carbonato de dimetila mostrou resultados melhores comparado ao etanol. O uso de nanopartículas, como TiO_2 e CNT, também revelou um comportamento tribológico superior, com redução do desgaste e do coeficiente de atrito devido à formação de um filme lubrificante fino.

O uso do tribômetro HFRR é amplamente aceito como uma ferramenta confiável para medir o coeficiente de atrito em lubrificantes a altas frequências de reciprocidade (HUAPING XIAO, 2019). Para o diesel, as amostras são testadas de acordo com o protocolo padrão ASTM D6079. A análise de lubricidade e o impacto da composição do biodiesel e dos aditivos abrasivos podem ajudar a avaliar objetivamente a qualidade lubrificante dos biodieseis, ampliar sua aplicação comercial

e fornecer suporte para estratégias de economia de energia e redução de emissões associadas a fontes renováveis de energia.

O desgaste por fricção é um fenômeno complexo que afeta a durabilidade e o desempenho dos componentes mecânicos. O aço ASTM 52100 é amplamente utilizado em aplicações que exigem alta resistência ao desgaste, como rolamentos e engrenagens, conhecido por sua resistência e dureza. No entanto, a performance deste aço pode ser significativamente impactada por diferentes regimes de fricção (HUTCHINGS, 2017).

A fricção oscilatória, caracterizada por variações cíclicas na carga e na velocidade de deslizamento, é uma condição crítica em muitos cenários industriais. Esse tipo de fricção pode resultar em desgaste acelerado dos componentes devido às variações repetitivas na força de contato e na velocidade relativa das superfícies, o que pode levar a falhas prematuras e exigir manutenções frequentes (RABINOWICZ, 1995). Compreender o comportamento do aço ASTM 52100 sob essas condições é essencial para o desenvolvimento de materiais e lubrificantes que minimizem o desgaste e melhorem a eficiência dos sistemas tribológicos.

3.5. Biodiesel e Seus Efeitos na Tribologia

O biodiesel tem emergido como uma alternativa viável ao diesel convencional devido às suas propriedades lubrificantes superiores, que podem oferecer vantagens significativas na área da tribologia, especialmente em sistemas de motores e outros mecanismos com alta demanda de lubrificação. A tribologia, que estuda o desgaste, atrito e lubrificação das superfícies de contato, é uma área crítica para garantir o desempenho e a longevidade dos componentes mecânicos. O uso de biodiesel tem mostrado impactos positivos na redução do atrito e do desgaste, o que é crucial para a eficiência e a durabilidade dos motores (KUMAR, 2016).

Uma das principais vantagens do biodiesel em comparação ao diesel fóssil é sua capacidade de formar um filme lubrificante mais eficaz sobre as superfícies metálicas. Esse efeito é em grande parte atribuído à presença de ésteres graxos no biodiesel, que ajudam a reduzir o coeficiente de atrito e o desgaste dos componentes

(SULEK ET AL., 2010). Estudos demonstram que a adição de biodiesel pode melhorar a performance lubrificante de combustíveis, resultando em menor atrito e desgaste quando comparado ao diesel convencional. Por exemplo, Xiao et al. (2019) observaram que a utilização de biodiesel resultou em uma redução significativa no desgaste e no coeficiente de atrito das superfícies metálicas.

A viscosidade do biodiesel, que é geralmente maior do que a do diesel fóssil, também desempenha um papel importante na lubrificação. Apesar de a viscosidade elevada poder levar a desafios em termos de atomização e combustão, ela contribui para uma melhor formação de filmes lubrificantes, o que é benéfico para reduzir o atrito e o desgaste dos componentes (SUKJIT ET AL., 2019). Assim, o biodiesel pode ajudar a prolongar a vida útil dos motores, reduzindo a frequência de manutenção e as falhas prematuras.

Além das propriedades básicas de lubrificação, o tipo de biodiesel também influencia o desempenho tribológico. Biodieseis produzidos a partir de diferentes matérias-primas, como óleo de soja, colza ou palma, têm características variadas que afetam sua eficácia como lubrificante. Por exemplo, o biodiesel de óleo de palma foi demonstrado ter uma boa capacidade lubrificante e reduzir o desgaste das peças em comparação ao diesel convencional (FAZAL ET AL., 2013). Esses efeitos são atribuídos à composição química específica do biodiesel, que pode variar conforme a fonte de óleo utilizada.

A análise do impacto do biodiesel na tribologia é frequentemente realizada utilizando tribômetros como o HFRR (High-Frequency Reciprocating Rig), que avalia o coeficiente de atrito e o desgaste em condições de fricção oscilatória (CHOURASIA, 2018). Estudos utilizando este equipamento mostraram que o biodiesel pode proporcionar uma redução no coeficiente de atrito e melhorar a durabilidade das superfícies de contato, o que confirma seus benefícios na aplicação prática.

Embora o biodiesel apresente muitas vantagens tribológicas, é importante considerar também suas limitações. A maior viscosidade do biodiesel pode causar desafios adicionais em termos de eficiência de combustão e manutenção do sistema de injeção, o que exige ajustes adequados para maximizar seus benefícios

(MUJTABA ET AL., 2021). Portanto, a adaptação do biodiesel em sistemas de motores deve ser cuidadosamente planejada para evitar possíveis problemas associados à sua viscosidade e às características específicas de cada tipo de biodiesel.

O biodiesel representa uma alternativa ao diesel convencional, oferecendo benefícios significativos em termos de lubrificação e redução do desgaste dos componentes mecânicos. Seus efeitos positivos na tribologia são evidentes em diversos estudos, que destacam a capacidade do biodiesel de melhorar a performance lubrificante e prolongar a vida útil dos sistemas mecânicos. No entanto, a implementação eficaz do biodiesel requer uma consideração cuidadosa de suas propriedades e a adaptação dos sistemas para aproveitar ao máximo suas vantagens tribológicas.

3.6. Aço ASTM 52100: Características e Aplicações

O aço ASTM 52100 é amplamente reconhecido por suas propriedades excepcionais de resistência ao desgaste e alta dureza, características que o tornam uma escolha preferida para aplicações críticas em engenharia. Este aço é uma liga de cromo-carbono, com aproximadamente 1,0% de carbono e 1,5% de cromo, o que proporciona uma excelente combinação de dureza e resistência ao desgaste (DAVIS, 2001). Essas propriedades são alcançadas através de um processo de tratamento térmico que inclui a têmpera e o revenido, resultando em uma microestrutura de martensita fina que é particularmente eficaz em suportar condições de atrito e carga (HUTCHINGS, 2017).

Devido à sua alta resistência ao desgaste, o ASTM 52100 é frequentemente utilizado em componentes como rolamentos, eixos, engrenagens e bombas de baixa e alta pressão em sistemas de injeção de combustível, onde a durabilidade e a confiabilidade são essenciais. A resistência ao desgaste é uma característica crítica nestas aplicações, pois o aço precisa suportar cargas repetitivas e altas taxas de fricção sem sofrer desgaste significativo (DAVIS, 2001). Além disso, a capacidade do ASTM 52100 de manter a dureza mesmo em condições de alta temperatura e carga faz com que seja adequado para uso em ambientes exigentes.

A performance tribológica do aço ASTM 52100 é fortemente influenciada pelas condições de lubrificação e os tipos de lubrificantes utilizados. Estudos mostram que a eficiência do aço em reduzir o desgaste pode ser aprimorada com o uso de lubrificantes de alta qualidade, incluindo biodieseis. Estes lubrificantes não apenas melhoram a formação de filmes lubrificantes eficazes, mas também contribuem para a redução do coeficiente de atrito, minimizando o desgaste do aço (KUMAR, 2016; SULEK ET AL., 2010). Assim, a escolha do lubrificante adequado é crucial para otimizar o desempenho do aço ASTM 52100 em aplicações de alta fricção.

Além de suas aplicações em engenharia, o aço ASTM 52100 é objeto de contínuas pesquisas para melhorar suas propriedades e expandir suas aplicações. Estudos recentes têm focado em avaliar o comportamento do aço sob diferentes condições de fricção, como a fricção oscilatória, para entender melhor como ele se comporta sob diversas cargas e tipos de lubrificantes (RABINOWICZ, 1995). Tais investigações são essenciais para o desenvolvimento de novos materiais e técnicas de tratamento que possam prolongar a vida útil dos componentes e melhorar a eficiência dos sistemas mecânicos.

No entanto, para ensaios padronizados de lubricidade de combustíveis e óleos lubrificantes segundo a norma ASTM D 6079, utiliza-se o aço ASTM 52100 na condição esferoidizada, com dureza entre 90 e 100 HRB, e microestrutura formada por uma matriz ferrítica com carbeto de cromo finos, esféricos e uniformemente distribuídos na matriz. Tal condição metalúrgica permite avaliar a interação entre esfera e disco na presença do lubrificante, pois as superfícies em contato não apresentando dureza elevada, permite evidenciar as variações nos comportamentos tribológicos em função dos parâmetros operacionais de ensaio (carga, distância percorrida, temperatura) e fluido lubrificante.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as principais técnicas e procedimentos utilizados na metodologia adotada para o desenvolvimento da pesquisa, bem como os materiais e equipamentos empregados.

4.1. Obtenção dos Biodieseis

Os biodieseis foram produzidos no Laboratório de Química Orgânica da Universidade Luterana do Brasil (ULBRA), Campus Canoas, seguindo o procedimento descrito por Santos (2018). O processo consistiu na introdução de 200 ml do óleo ou gordura fundida em um reator de vidro de 1,5 L, equipado com agitador mecânico e banho termostatizado. Adicionou-se, então, 4 g de gliceróxido de sódio e 120 ml de metanol. A mistura foi mantida sob forte agitação e refluxo a 70 °C durante 1 hora. Após esse período, a agitação foi interrompida e a mistura transferida para um funil de separação. A fase mais densa, o glicerol, foi removida e devidamente descartada. O biodiesel foi então lavado com água a 70 °C (três vezes, com 100 ml cada) para remoção de impurezas. Finalmente, os compostos voláteis foram eliminados por meio do aquecimento do biodiesel a 100 °C por 1 hora. A Figura 4.1 ilustra o fluxograma do processo de obtenção do biodiesel.

Como matérias-primas para produção dos biodieseis, foram utilizados óleos comerciais de soja (marca Coamo) e de canola (marca Liza), bem como gorduras comerciais de coco (marca QualiCoco) e suína (marca Pamplona). Adicionalmente, foi utilizado o biodiesel comercial de soja produzido pela empresa 3Tentos (Santa Bárbara do Sul, RS) para comparar com o biodiesel de soja produzido em laboratório.

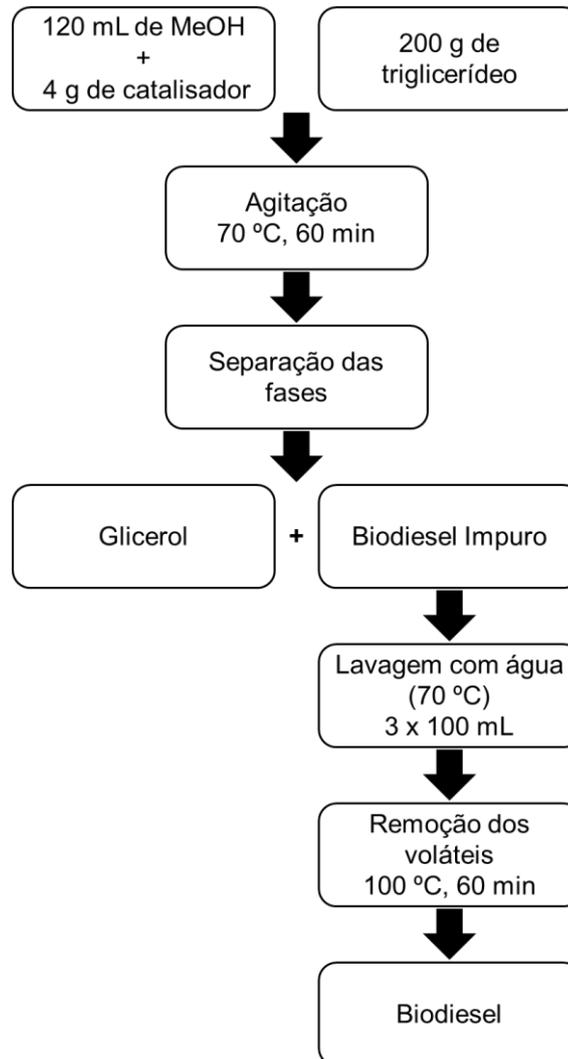


Figura 4.1. Representação esquemática das reações envolvidas no processo de obtenção dos biodieseis. Fonte: Santos et al. (2024).

4.2. Determinação de Propriedades dos Biodieseis

Para a caracterização dos diferentes biodieseis, foram determinadas as propriedades de massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C e ponto de fluidez.

a) Massa Específica

As massas específicas a 20 °C foram medidas utilizando densímetros, conforme o método descrito na norma ASTM D 1298 - *Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method*, que estabelece o procedimento para determinar a

densidade relativa (gravidade específica) ou a gravidade API de petróleo bruto e produtos petrolíferos líquidos pelo método de hidrômetro (ASTM D 1298, 2017). O procedimento consistiu em introduzir 200 ml do biodiesel em uma proveta de 250 ml. Após alcançar o equilíbrio térmico a 20 °C, o densímetro foi então imerso, e a leitura da massa específica foi realizada em triplicata.

b) Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática a 40 °C foi determinada utilizando tubos Cannon-Fenske, de acordo com a norma ASTM D 455 - *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)*, que descreve o método para a viscosidade cinemática de líquidos transparentes e opacos (ASTM D 455, 2021). Para isso, foi utilizado um copo de béquer encamisado, acoplado a um circulador de água termostatizado a 40 °C, no qual o viscosímetro Cannon-Fenske foi submerso e carregado com cerca de 30 ml de biodiesel. O tempo de escoamento foi medido em triplicata.

c) Ponto de Fluidez

Os pontos de fluidez foram medidos com um determinador PP-IBP, modelo 2018, conforme o método descrito na norma ASTM D 97 - *Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products*, que estabelece o procedimento para o ponto de fluidez de produtos petrolíferos (ASTM D 97, 2017). O resfriamento foi realizado em banho de gelo seco com etanol. O procedimento envolveu a adição de biodiesel em um tubo cilíndrico padrão até uma altura de 40 mm, com um termômetro ajustado ao centro. A leitura da temperatura foi realizada a cada 3 °C, começando a partir de 21 °C. O experimento foi conduzido em duplicata, sendo o valor médio determinado e utilizado neste trabalho.

4.3. Determinação dos Teores de Ésteres Graxos e Composição dos Biodieseis

Para a determinação dos teores de ésteres graxos e das composições dos biodieseis, foram realizadas análises por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de Hidrogênio. Os espectros de RMN de Hidrogênio foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Varian Oxford de 400 MHz, com 64 varreduras e um delay de 2 segundos, no intervalo de -6 a 12 ppm, pertencente ao Laboratório de Química

Orgânica da Universidade Luterana do Brasil (ULBRA). As amostras foram preparadas pela dissolução de 50 mg de biodiesel em 0,5 ml de CDCl_3 , e os espectros foram processados no software MestRe-Nova, com análises realizadas em triplicata.

Os teores de ésteres graxos (TEG) dos biodieseis foram estimados de acordo com a Equação (4.1), conforme o procedimento descrito por Guzatto e colaboradores (GUZATTO, 2011):

$$TEG = 100 \times \frac{A_{3,7}}{A_{2,3}} \quad (4.1)$$

na qual: $A_{2,3}$ é a área do tripleto em 2,3 ppm;

$A_{3,7}$ é a área do simpleto em 3,7 ppm.

As composições dos biodieseis, expressas como teores de grupos acila saturadas (CX:0), mono-insaturados (CX:1), di-insaturados (CX:2) e tri-insaturados (CX:3), foram estimadas utilizando as Equações (4.2), (4.3), (4.4) e (4.5), respectivamente. Esses cálculos seguiram o método descrito por Schaumlöffel e colaboradores (SCHAUMLÖFFEL ET AL., 2011).

$$CX:3 = \frac{2}{3} \times A_H \quad (4.2)$$

$$CX:2 = A_B - 2 \times CX:3 \quad (4.3)$$

$$CX:1 = \frac{1}{2} A_A - 2 \times CX:3 (\%) - 2 \times CX:2 \quad (4.4)$$

$$CX:0 = 100 - CX:3 - CX:2 - CX:1 \quad (4.5)$$

onde: A_H é a área do tripleto em δ 0.9 (metila homalífica);

A_B é a área do multiplete em δ 2.8 (metileno *bis*-alílico);

A_A é a área do multiplete em δ 2.0 (metileno alílico).

4.4. Obtenção das Blendas dos Biodieseis

Além dos biodieseis produzidos a partir dos óleos de soja, coco e canola, e da banha de porco, foram adquiridos em postos de combustíveis os seguintes diesel comerciais: S500 (diesel fóssil com teor de enxofre de 500 ppm e adição de 10% de biodiesel) e S10 (diesel fóssil com teor de enxofre de 10 ppm e adição de 10% de biodiesel). Adicionalmente, o diesel puro (sem adição de aditivos ou biodiesel) foi obtido por doação da Transpetro. Este combustível foi utilizado como base para a obtenção das blendas com diferentes teores de biodiesel (v/v), conforme detalhado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Combustíveis investigados e suas respectivas nomenclaturas.

Combustível	Nomenclatura
Diesel puro	Diesel
S500	S500
S10	S10
Biodiesel SOJA	Soja B100
Biodiesel CÔCO	Coco B100
Biodiesel CANOLA	Canola B100
Biodiesel BANHA (Porco)	banha B100
B25 SOJA	Soja B25
B50 SOJA	Soja B50
B25 CANOLA	Canola B25
B50 CANOLA	Canola B50
Biodiesel 3Tentos	Soja 3T B100

4.5. Análises do Desgaste por Deslizamento Oscilatório

Para as análises de desgaste foi utilizado o tribômetro HFRR (High-Frequency Reciprocating Rig) do fabricante DUCOM, conforme mostrado na Figura 4.2, situado no Laboratório de Materiais (LAMAT) da Escola Politécnica da PUCRS. As principais especificações técnicas do tribômetro são: frequência de oscilação entre 10 a 200 Hz, curso de reciprocidade (amplitude) de 1,0 mm, carga normal vertical de 100 gf a 1000 gf, temperatura de ensaio entre ambiente e 95 °C, esfera (contra-corpo) com diâmetro de 6 mm e disco (corpo) com diâmetro de 10 mm e espessura de 3 mm. A Figura 4.3

apresenta um desenho esquemático do sistema de atrito e desgaste for deslizamento oscilatório utilizado.

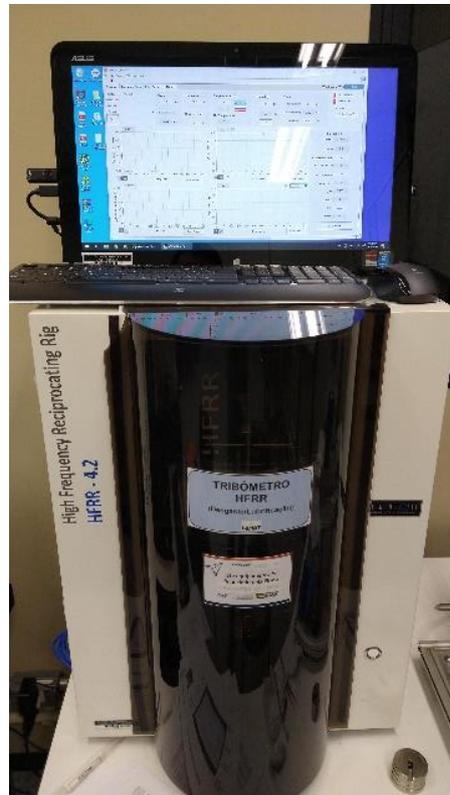


Figura 4.2. Equipamento HFRR, Laboratório de Materiais - PUCRS.

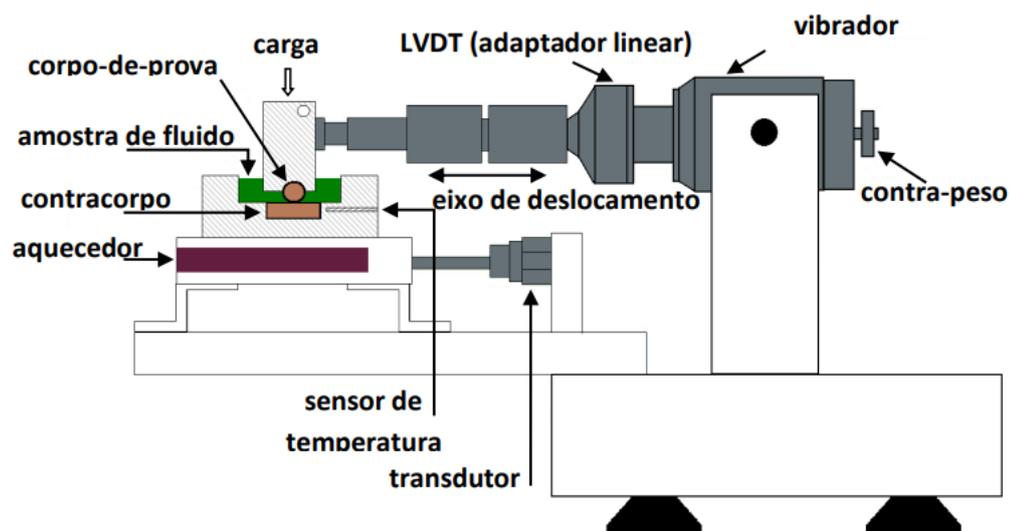


Figura 4.3. Representação esquemática do sistema de desgaste por deslizamento oscilatório. Fonte FARIAS et al. (2011).

4.5.1. Materiais da Esfera (Contra-Corpo) e do Disco (Corpo)

No presente trabalho foi escolhido o aço ASTM 52100 (aço rolamento) tanto para a esfera (contra-corpo) quanto para o disco (corpo), com as análises das pistas de desgaste focadas exclusivamente nas superfícies dos discos. De acordo com a norma ASTM A 295 - *Standard Specification for High-Carbon Anti-Friction Bearing Steel* (ASTM A 295, 2018), o aço ASTM 52100 tem a seguinte composição química nominal: Carbono entre 0,93-1,05%, Cromo entre 1,35-1,60%, Manganês entre 0,25-0,45%, Silício entre 0,15-0,35%, Níquel (máx.) 0,25%, Cobre (máx.) 0,30%, Molibdênio (máx.) 0,10%, Fósforo (máx.) 0,025% e Enxofre (máx.) 0,015%. Para as esferas e discos adquiridos com o equipamento HFRR, a condição do aço ASTM 52100 é a esferoidizada, com carbeto esférico de ferro e cromo uniformemente distribuídos em uma matriz ferrítica, conforme observado na Figura 4.4, apresentando durezas média de 98 ± 1 HRB (valores dentro da faixa recomendada pela norma ASTM A 295 para barras e tubos).

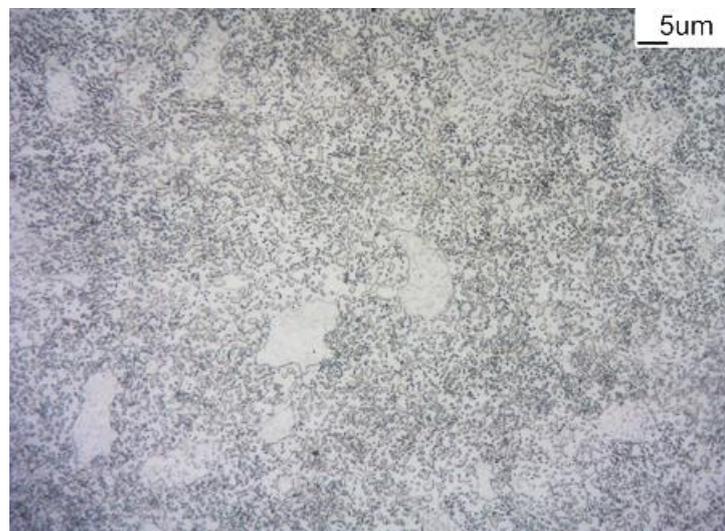


Figura 4.4. Microestrutura característica do aço ASTM 52100 na condição esferoidizada.

4.5.2. Normas e Procedimentos para os Ensaios

A norma ASTM D 6079 - *Standard Test Method for Evaluating Lubricity of Diesel Fuels by the High-Frequency Reciprocating Rig* (HFRR) (ASTM D 6079, 2022) descreve um método para avaliar a lubrificidade de combustíveis diesel utilizando um equipamento recíprocante de alta frequência (HFRR). Este método é aplicável a

combustíveis diesel destilados médios, incluindo os graus nº 1-D S15, S500 e S5000, e nº 2-D S15, S500 e S5000, conforme a especificação ASTM D 975 - *Standard Specification for Diesel Fuel* (ASTM D 975, 2021), além de outros combustíveis similares baseados em petróleo que podem ser usados em motores a diesel. Também se aplica a misturas de biodiesel, como o B5, que foi incluído em um programa de comparação (Round Robin) para estabelecer a precisão do método.

A ASTM G133 - *Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear* (ASTM G 133, 2016) abrange procedimentos laboratoriais para determinar o desgaste por deslizamento de cerâmicas, metais e outros materiais candidatos à resistência ao desgaste, utilizando uma geometria linear de esfera sobre disco plano. A direção do movimento relativo entre as superfícies deslizantes é invertida periodicamente, de forma que o deslizamento ocorra para frente e para trás. O método avalia principalmente os volumes de desgaste das superfícies de contato da esfera (contra-corpo) e do disco plano (corpo), mas também permite a medição do coeficiente de atrito cinético. Este método de teste pode ser aplicado a condições lubrificadas e não lubrificadas, mas não inclui testes em ambientes corrosivos ou quimicamente agressivos, e em extremos de temperatura e umidade. Os valores são reportados em unidades SI, de acordo com os princípios de padronização estabelecidos pelo TBT da Organização Mundial do Comércio (ASTM G 133, 2016).

Ambas as normas, ASTM D 6079 e ASTM G 133 são amplamente utilizadas para avaliar as propriedades de lubrificação de fluidos e combustíveis, bem como o desgaste de pares tribológicos sob fricção oscilatória ou cíclica. Elas fornecem uma base confiável e precisa para comparar diferentes amostras de biodiesel e suas blendas, ajudando a garantir a qualidade e consistência dos resultados dos testes.

No teste de lubricidade descrito pela ASTM D 6079, o atrito gerado é medido como uma força de fricção (F_T), e o coeficiente de atrito (COF) é calculado como a razão entre a força tangencial de fricção e a carga normal aplicada (F_N). O ensaio é conduzido a várias frequências de reciprocidade e cargas, com o objetivo de avaliar o desempenho de lubrificação da amostra ao longo de um determinado período. Segundo a norma, os parâmetros recomendados incluem: temperatura do fluido de 25 °C a 60 °C (preferencialmente 60 °C), temperatura ambiente de 25 °C, umidade

relativa de 60%, frequência de 50 Hz, amplitude de deslocamento cíclico de 1 mm, carga de 200 g e duração do ensaio de 75 minutos. No entanto estas condições referem-se a análises de lubricidade dos combustíveis. Para ensaios comparativos de desgaste em sistemas secos e/ou lubrificados, variações podem ser adotadas, desde que especificadas nos ensaios.

Para garantir resultados precisos e confiáveis, a preparação das amostras para o ensaio de atrito dinâmico conforme a ASTM D 6079 é crucial. O disco de ensaio deve ser limpo com acetona e mantido seco por no mínimo 12 horas antes do teste. A amostra de biocombustível deve ser aquecida a 20 °C para evitar a cristalização e decantação, garantindo uniformidade na quantidade utilizada. O procedimento inclui injetar a amostra entre a superfície do contra-corpo e a superfície de referência, equilibrar termicamente o equipamento e aquecer lentamente até 60 °C antes de iniciar o ensaio com a carga normal definida.

Para medir a trilha de desgaste após a realização do ensaio, a norma ASTM D 6079 recomenda o uso de um microscópio óptico com aumento de até 100x e um sistema de medição com resolução de 0,01 mm para calcular o diâmetro médio da pista de desgaste, conforme Equação 4.6:

$$WSD = (M + N) / 2 \quad (4.6)$$

onde: WSD = diâmetro médio da pista de desgaste (mm);

M = eixo maior (mm);

N = eixo menor (mm).

Neste trabalho, os ensaios foram realizados com uma frequência de 50 Hz, amplitude de deslocamento de 1 mm, temperatura de 60 °C e umidade de 60%, durante um período de 75 minutos (correspondente a uma distância de deslizamento percorrida de 225 m). A amostra de biocombustível, com um volume de 2 ml, foi injetada com auxílio de uma seringa plástica entre a superfície da esfera e a superfície do disco de ensaio. A Figura 4.5 mostra o porta amostra preenchido como a mistura a ser investigada.

Para a presente investigação foram estabelecidas considerações em relação aos procedimentos normatizados, uma vez que o objetivo principal da pesquisa é analisar a interação entre o material aço ASTM 52100 e os diferentes biodieseis e suas blendas, além de avaliar as respostas ao desgaste por fricção cíclica, e não quantificar o índice de lubrificidade dos combustíveis analisados.

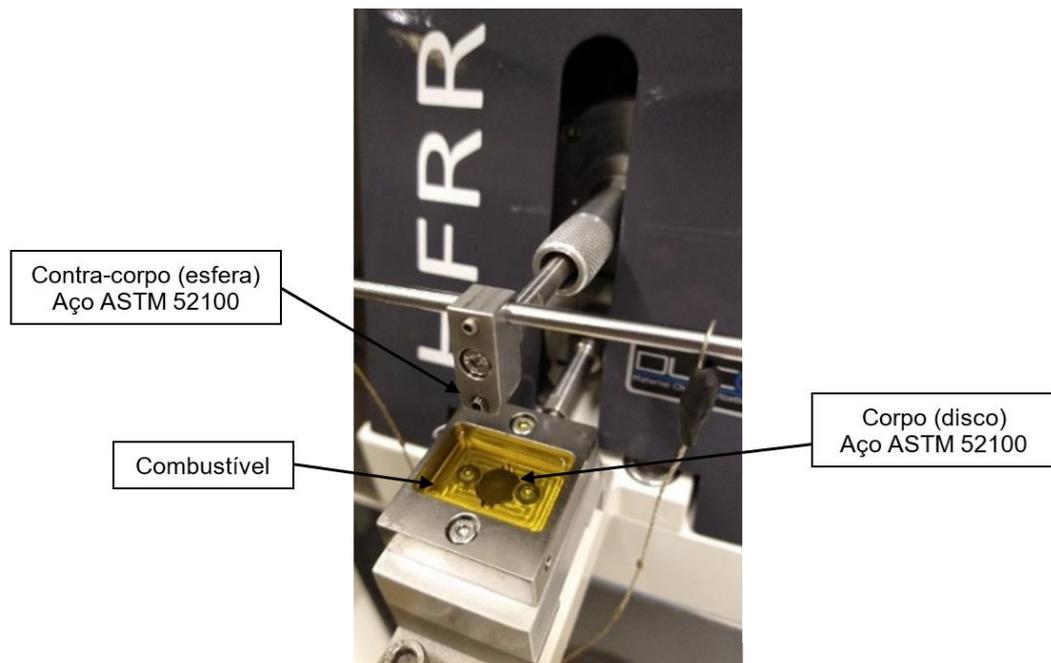


Figura 4.5. Disco de ensaio (inferior), banhado em biocombustível e contra-corpo com esfera (superior).

Para calcular algumas variáveis de interesse dos ensaios, como a distância total percorrida durante o teste, foi utilizada a Equação (4.7), recomendada pela norma ASTM G 133 (ASTM G 133, 2016):

$$DIST_{total} = \frac{F_{freq} \cdot (2 \cdot S_{stroke}) \cdot (t_{total} \cdot 60)}{1000} \quad (4.7)$$

onde: F_{freq} = frequência (Hz ou ciclos/seg.);

S_{stroke} = amplitude de deslocamento (mm);

t_{total} = tempo total (min).

Para determinar o volume desgastado, a norma ASTM D 7755 - *Standard Practice for Determining the Wear Volume on Standard Test Pieces Used by High-*

Frequency, Linear-Oscillation (SRV) Test Machine (ASTM D 7755, 2011) recomenda um procedimento semelhante ao descrito na Equação (4.8). Sendo assim, obtêm-se a Equação 4.9:

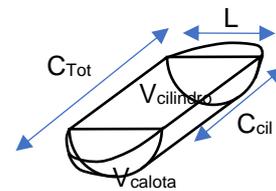
$$V = 2 \cdot V_{calota} + V_{trilha} \quad (4.8)$$

$$V = \left[\frac{\pi \cdot L^2}{64} \cdot (C_{Tot} - C_{cil})^2 \cdot \frac{1}{\left(\frac{L^3}{12 \cdot A_{cil}}\right)} \right] + V_{cil} \quad (4.9)$$

onde: w = largura da pista (mm);

C = comprimento da trilha (mm);

r = raio da esfera (mm).



Para determinação da taxa de desgaste (\dot{W}), recomenda-se a Equação (4.10), descrita por:

$$\dot{W} = \frac{V}{DIST} \quad (4.10)$$

dada em mm^3/m .

Nesta pesquisa, todos os ensaios foram realizados em triplicata, utilizando sempre as mesmas superfícies dos discos para as análises, o que ajudou a minimizar as incertezas relacionadas ao processo de preparação das amostras.

4.5.3. Análises das Superfícies de Desgaste

As superfícies de desgaste foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), no equipamento INSPEC 50, locado no Laboratório de Microscopia e Microanálises da PUCRS. Foram analisadas as amostras que apresentam as melhores e a piores respostas em relação ao coeficiente de desgaste objetivando comparar o comportamento das trilhas de desgaste, bem como identificar os micromecanismos de desgaste em função do combustível utilizado.

Para investigar a interação entre o combustível e a superfície do aço, foram realizadas análises pela técnica de Espectroscopia RAMAN, em equipamento Espectrômetro Raman Confocal, locado no Centro Interdisciplinar de Nanociência e Micro-Nanotecnologia (NanoPUCRS) da PUCRS. Essa técnica foi usada para identificar alterações químicas e compostos formados na superfície do material como resultado do desgaste por fricção oscilatória, com o objetivo de compreender como diferentes combustíveis afetam o comportamento tribológico do aço, especialmente em relação ao desgaste e possíveis reações entre o lubrificante e a superfície metálica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos a partir dos experimentos realizados para alcançar os objetivos propostos. A apresentação dos resultados segue a sequência estabelecida na metodologia experimental, dividida em três seções principais: caracterização do diesel fóssil, biodieseis e suas misturas; ensaios de desgaste por fricção oscilatória do aço ASTM 52100 lubrificado pelos combustíveis; e correlação entre as características dos biocombustíveis e as respostas ao desgaste.

5.1. Comparativo entre Composições e Propriedades dos Combustíveis

Os biodieseis são caracterizados por suas diferentes composições de ácidos graxos, que influenciam diretamente suas propriedades físico-químicas e, conseqüentemente, seu desempenho como lubrificantes. Neste estudo, foram analisados diesel fóssil e biodieseis derivados de várias fontes (banha, canola, coco, palma, soja e banha), considerando suas composições e propriedades, como ponto de fluidez, viscosidade, estabilidade e conteúdo energético.

Embora o diesel fóssil ainda ofereça maior densidade energética e estabilidade em uma ampla faixa de condições, os biodieseis apresentam vantagens ambientais, com menores emissões de poluentes e melhor capacidade de lubrificação. Contudo, a escolha do biodiesel ideal deve levar em consideração o contexto operacional, as condições climáticas e o tipo de aplicação, já que combustíveis com diferentes perfis de ácidos graxos apresentam desempenhos distintos

5.1.1. Composição dos Combustíveis

A principal diferença entre o diesel fóssil e os biodieseis reside na origem e composição. O diesel fóssil é uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, resultantes da destilação do petróleo bruto, enquanto os biodieseis são constituídos por ésteres de ácidos graxos derivados de óleos vegetais ou gorduras animais.

- Diesel Fóssil: Predominantemente composto por hidrocarbonetos de cadeias lineares e ramificadas, com uma alta proporção de hidrocarbonetos saturados, além de componentes aromáticos, que contribuem para sua densidade energética e estabilidade química (DIGAMBAR, 2019). No entanto, o diesel fóssil apresenta maiores emissões de poluentes, como CO₂, NO_x, enxofre e particulados, quando comparado a combustíveis renováveis.
- Biodieseis: A composição dos biodieseis varia significativamente de acordo com a fonte de origem, conforme descrito anteriormente. A presença de ácidos graxos saturados (AGS) e ácidos graxos insaturados (AGMI e AGPI) define propriedades como ponto de fluidez, estabilidade à oxidação e capacidade de lubrificação (SINGH, 2010; DIGAMBAR, 2019).

A composição dos biodieseis analisados é a seguinte:

- Banha: Predominantemente AGS com uma quantidade significativa de AGCC. Contém níveis moderados de AGMI e baixos níveis de AGPI;
- Canola: Alta concentração de AGMI e AGPI, com baixos níveis de AGCC e AGS;
- Coco: Predominantemente AGCC e AGS, com baixos níveis de AGMI e AGPI;
- Palma: Alta concentração de AGS, com níveis moderados de AGMI e baixos níveis de AGPI;
- Soja: Alta concentração de AGMI e AGPI, com baixos níveis de AGCC e AGS;
- Banha: Predominantemente AGS e AGCC, com níveis baixos de AGMI e AGPI.

5.1.2. Propriedades Físico-Químicas e Comparação com o Diesel Fóssil

- Ponto de Fluidez: Os biodieseis possuem pontos de fluidez variáveis, sendo que o biodiesel de coco apresenta valor em -3 °C e o biodiesel de canola a -6 °C, apresentando os menores valores entre os biodieseis analisados, enquanto

o biodiesel de banha apresentou ponto de fluidez em 6 °C e o biodiesel de soja a 0 °C, possuindo valores mais elevados. O ponto de fluidez é uma propriedade crítica para o uso em baixas temperaturas, sendo que os combustíveis com maiores concentrações de ácidos graxos saturados (AGS), como a banha e o banha, tendem a apresentar maiores pontos de fluidez. O diesel fóssil, por sua vez, apresenta uma ampla faixa de ponto de fluidez (geralmente entre -10 °C e -20 °C), dependendo de sua formulação.

- **Viscosidade:** A viscosidade dos biodieseis é geralmente maior que a do diesel fóssil, o que pode influenciar o desempenho de combustão e a atomização do combustível no motor. Os biodieseis derivados de óleos vegetais com altos teores de ácidos graxos insaturados, como o de soja e canola, tendem a ter viscosidade mais baixa em comparação com aqueles ricos em AGS, como o banha e a banha. (Tabela 3.2)
- **Estabilidade à Oxidação:** A estabilidade à oxidação é outro fator crucial que distingue os combustíveis. Biodieseis com alta concentração de AGPI, como os derivados de soja e canola, são mais suscetíveis à oxidação, o que pode comprometer sua durabilidade e a qualidade do combustível ao longo do tempo. Em contraste, o diesel fóssil tem maior estabilidade, mas a presença de enxofre e outras impurezas pode afetar o desempenho ambiental.
- **Capacidade de Lubrificação:** Os biodieseis são amplamente reconhecidos por suas melhores propriedades de lubrificação em comparação ao diesel fóssil, principalmente devido à presença de ésteres de ácidos graxos. Estudos indicam que combustíveis como os derivados de canola e soja, ricos em ácidos graxos monoinsaturados (AGMI), proporcionam um desempenho superior em termos de lubricidade. Segundo SUKJIT et al. (2019) e FAZAL et al. (2014), o biodiesel de palma, por exemplo, reduz significativamente o atrito e o desgaste em sistemas tribológicos, com coeficientes de atrito variando entre 0,08 e 0,10, dependendo da concentração de biodiesel na mistura com diesel. Além disso, KNOTHE & STEIDLEY (2005) mostraram que a lubricidade dos biodieseis é geralmente superior ao diesel devido ao teor de oxigênio em suas moléculas, que facilita a formação de filmes protetores sobre as superfícies de contato.

Nesse estudo, os biodieseis apresentaram coeficientes de atrito variando de 0,08 a 0,12, enquanto o diesel puro sem aditivos mostrou coeficientes mais elevados, acima de 0,14. Em outro estudo, SHARMA et al. (2015) investigaram a lubricidade do biodiesel de canola, observando que, no teste de HFRR (High-Frequency Reciprocating Rig), o biodiesel de canola apresentou um coeficiente de atrito de 0,08, enquanto o diesel fóssil alcançou valores superiores a 0,14, refletindo sua menor capacidade de lubrificação. MUJTABA et al. (2020) destacam que a adição de biodiesel ao diesel convencional melhora significativamente a capacidade de lubrificação, especialmente em misturas com concentrações superiores a 20%. Neste estudo, foi observado que amostras contendo 30% de biodiesel (B30) apresentaram coeficientes de atrito abaixo de 0,09, enquanto o diesel puro ficou acima de 0,14, reforçando a inferioridade do diesel fóssil em termos de lubricidade. Esses valores da literatura confirmam a superioridade dos biodieseis em relação ao diesel fóssil, principalmente em aplicações tribológicas, onde a lubricidade é essencial para reduzir o desgaste e prolongar a vida útil dos componentes mecânicos.

5.2. Desgaste por Deslizamento Oscilatório

5.2.1. Coeficientes de Atrito (COF)

Os coeficientes de atrito foram determinados em triplicata para cada condição experimental. As Figuras 5.1 a 5.4 apresentam os gráficos obtidos nos ensaios, mostrando as curvas representativas dos coeficientes de atrito para cada combustível testado. De uma forma geral, os resultados mostraram um aumento abrupto do COF para as condições iniciais de teste (tempos < 100 segundos), com um regime transiente devido às interações das superfícies e a rugosidade do disco, que mesmo sendo em nível microscópico, provoca uma resistência ao deslizamento. Após a quebra dos micropicos, a superfície torna-se praticamente lisa, e o regime passa a ser praticamente permanente ou estacionário, com variações ao redor de um valor médio na maioria dos casos.

A Figura 5.1 (a) mostra os resultados obtidos para o diesel puro, considerado como combustível referência para esta pesquisa. Foram plotadas duas curvas como

exemplo de repetibilidade das análises, sendo que é possível notar a sobreposição das mesmas, com algumas variações inerentes ao processo de desgaste da superfície do disco e arrancamento de material, o que em algumas situações se acumula na frente de deslizamento do contra-corpo (esfera), aumentando o atrito.

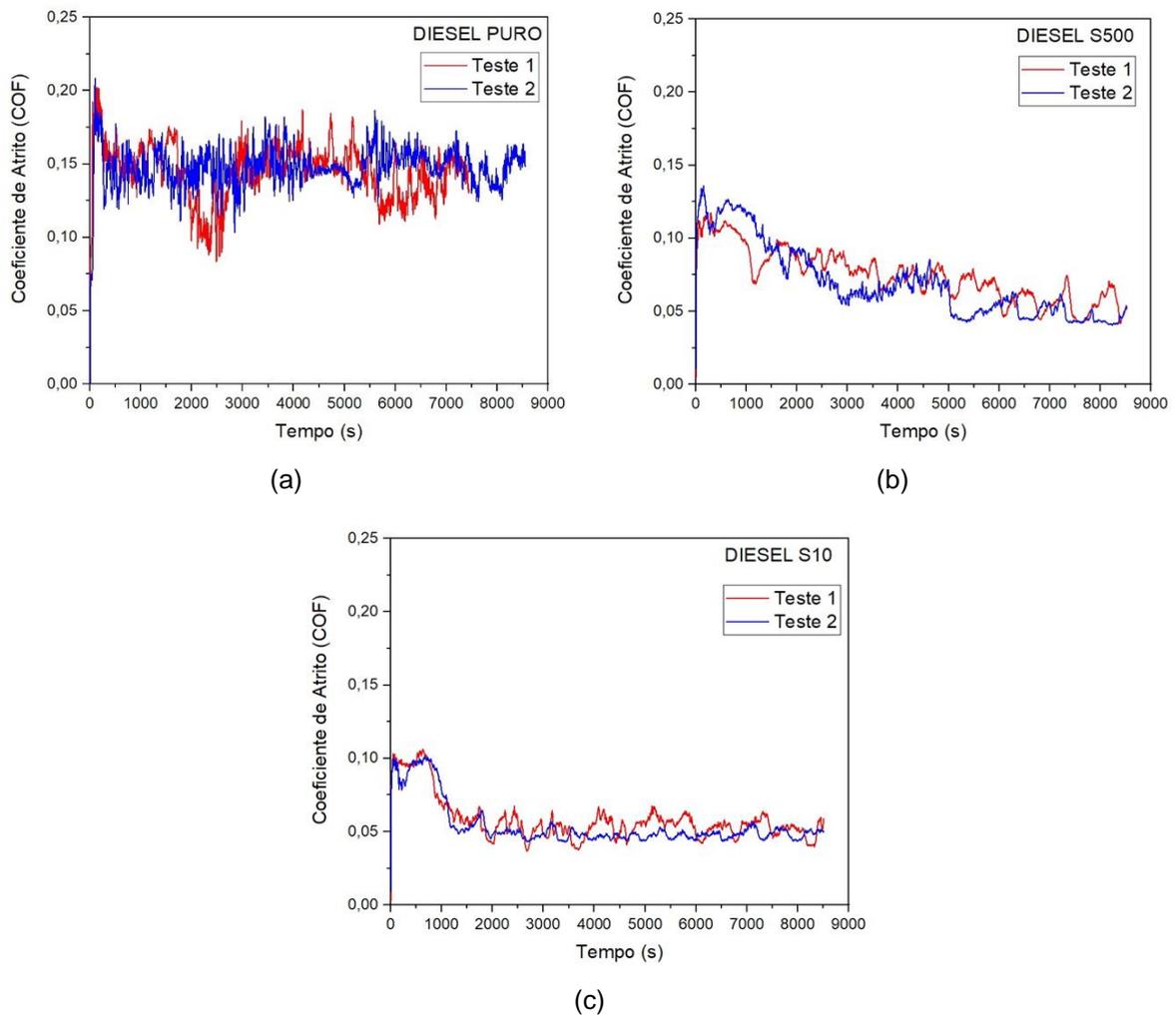


Figura 5.1. Coeficiente de atrito dinâmico – Diesel Puro (a), Diesel S500 (b) e Diesel S10 (c).

Para o diesel puro foi observado o maior COF entre todos os combustíveis analisados, o que pode ser atribuído à ausência de aditivos lubrificantes e à baixa quantidade de enxofre neste combustível (ANP, 2013) (ANP, 2018). Este resultado é consistente com a literatura revisada, que aponta para uma menor lubricidade do diesel fóssil. No regime inicial, os valores de COF atingiram picos de 0,20, enquanto que para o regime estacionário estes caíram para 0,15, com flutuações até 0,10.

Os testes com diesel comercial (S500 e S10) são apresentados nas Figuras 5.1b e 5.1c, respectivamente. No S10, que contém 10% de biodiesel, os coeficientes de atrito apresentaram melhores resultados devido à presença de aditivos comerciais de lubricidade e outros componentes que melhoram o desempenho de lubrificação.

No caso do diesel S500, os valores iniciais do COF atingiram 0,12, diminuindo gradativamente para valores na faixa entre 0,05 e 0,07. Observa-se no gráfico da Figura 5.1b que o Teste 2 foi o que apresentou maior discrepância entre os resultados. No entanto, comportamentos como este são possíveis devido à natureza estocástica do desgaste. Analisando o diesel S10 que é considerado um combustível premium, com formulação de aditivos de patenteada e não identificadas, por este motivo, observa-se que os valores de COF foram relativamente menores, não tanto nos instantes iniciais, mas principalmente no regime estacionário, com valores médios próximos a 0,05.

Entre os biodieseis puros, o biodiesel de banha de porco (B100 Banha), Figura 5.2a, foi o que apresentou o menor coeficiente de atrito, com valores entre 0,05 e 0,10, e que pode estar relacionado à sua viscosidade e à temperatura de teste de 60 °C. Esse resultado está em desacordo com as expectativas baseadas na revisão bibliográfica, que indicavam uma melhor lubricidade para o biodiesel de coco (B100 COCO – Figura 5.2b) devido à sua alta concentração de oxigênio, facilitando a adesão ao aço. Também analisando a Tabela 3.2 que apresenta as principais propriedades físico-químicas de biodieseis, observa-se que o biodiesel de banha de porco apresenta valores de viscosidade a 40 °C de 4,25 mm²/s, enquanto o biodiesel de óleo de coco valor de 3,20 mm²/s. Outra característica interessante são as massas específicas, sendo menor para o biodiesel de coco (867 kg/m³) do que para o biodiesel de banha de porco (875 kg/m³).

Quando se comparam as propriedades determinadas para os biodieseis produzidos, observa-se que à medida que a viscosidade aumenta, o coeficiente de atrito tende a diminuir, como observado no caso do biodiesel de banha de porco (B100 Banha), que apresentou menor coeficiente de atrito, apesar de sua viscosidade relativamente mais alta. Esse comportamento pode estar relacionado à melhor formação de filmes lubrificantes em temperaturas mais elevadas, como os 60 °C do teste. Embora a

literatura sugerisse que o biodiesel de coco, com maior concentração de oxigênio e menor viscosidade ($3,20 \text{ mm}^2/\text{s}$ a $40 \text{ }^\circ\text{C}$), apresentaria melhor lubricidade, os resultados experimentais demonstram o contrário, com o biodiesel de banha de porco superando o de coco, possivelmente devido à sua maior viscosidade e massa específica.

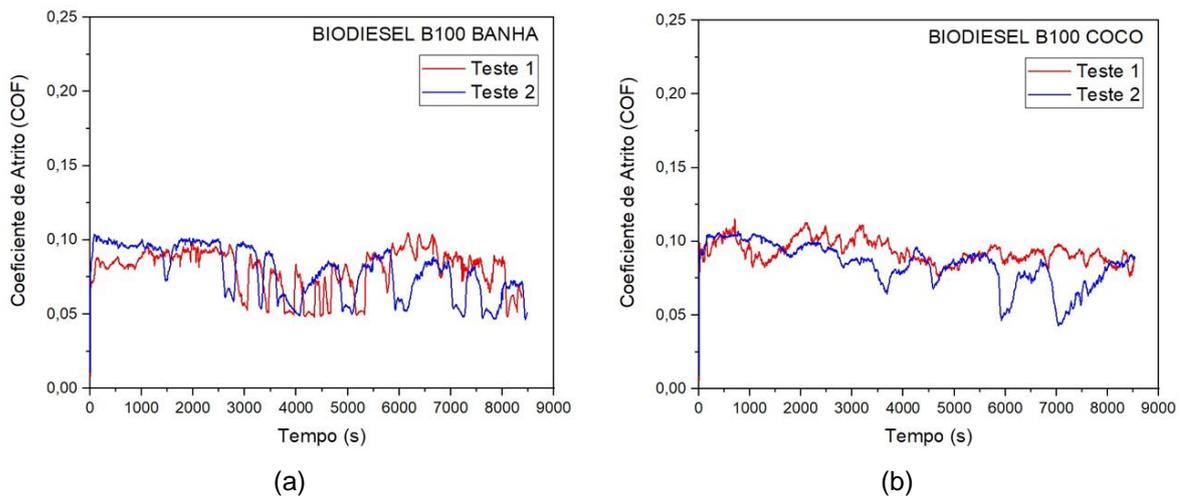
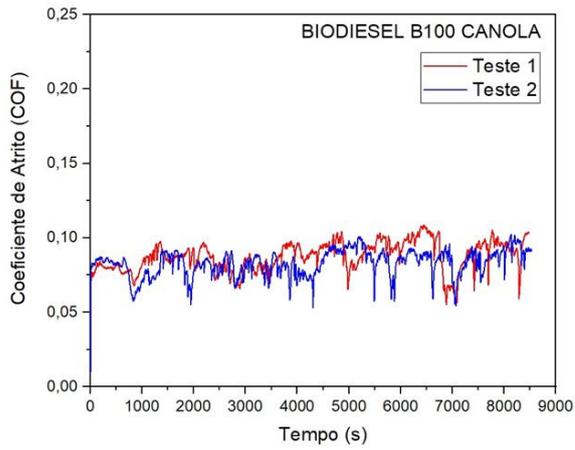
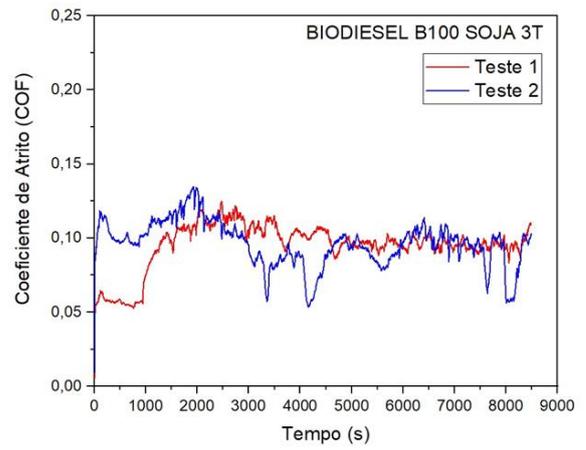


Figura 5.2. Coeficiente de atrito dinâmico – Biodiesel B100 Banha (a) e Coco (b).

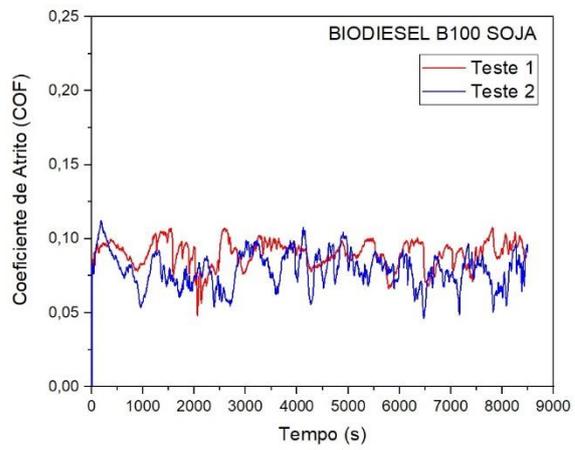
Na sequência são apresentados os gráficos que ilustram os coeficientes de atrito dinâmico para os diferentes tipos de biodiesel testados (Figura 5.3). Os gráficos incluem a Figura 5.3a, que mostra o coeficiente de atrito dinâmico para o biodiesel B100 de Canola; a Figura 5.3b, que apresenta o coeficiente de atrito para o biodiesel B100 de Soja 3Tentos; a Figura 5.3c refere-se ao coeficiente de atrito dinâmico do biodiesel B100 de Soja; a Figura 5.3d, mostra o coeficiente de atrito dinâmico para o biodiesel B25 de Soja; a Figura 5.3e, com o coeficiente de atrito dinâmico do biodiesel B50 de Soja; a Figura 5.3f, mostrando o coeficiente de atrito dinâmico do biodiesel B25 de Canola; e, finalmente, a Figura 5.3g, que ilustra o coeficiente de atrito dinâmico do biodiesel B50 de Canola. Esses gráficos fornecem uma visão detalhada dos comportamentos de atrito dos diferentes biodieseis, essencial para a análise comparativa e interpretação dos resultados obtidos.



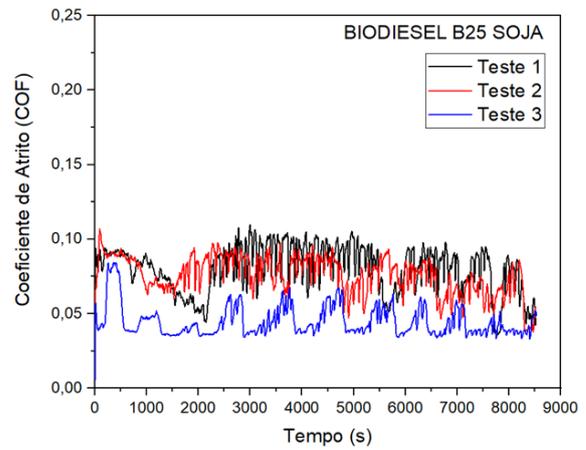
(a)



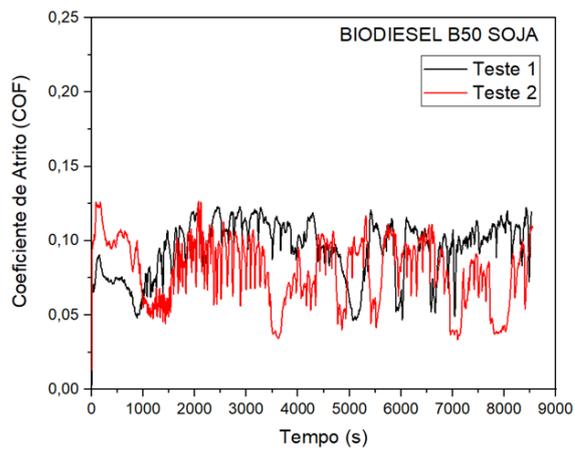
(b)



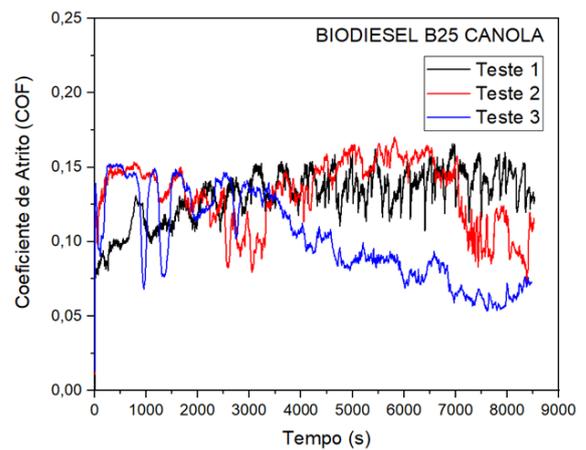
(c)



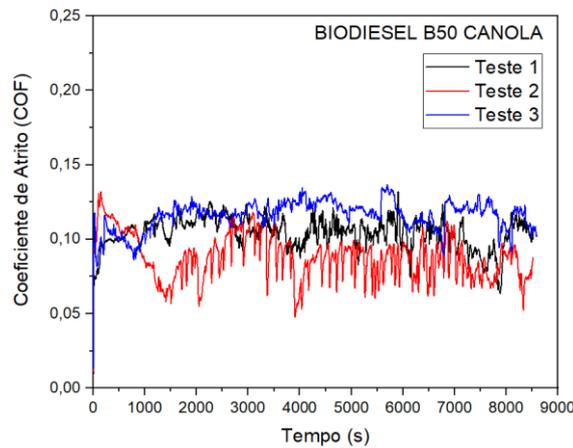
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 5.3. Coeficiente de atrito dinâmico – Biodiesel B100 Canola (a), Soja 3Tentos (b), Soja (c), B25 Soja (d), B50 Soja (e), B25 Canola (f) e B50 Canola (g)

A Figura 5.4 compila os resultados dos coeficientes de atrito medidos durante os ensaios em triplicata, exceção para o diesel fóssil que foi em duplicata.

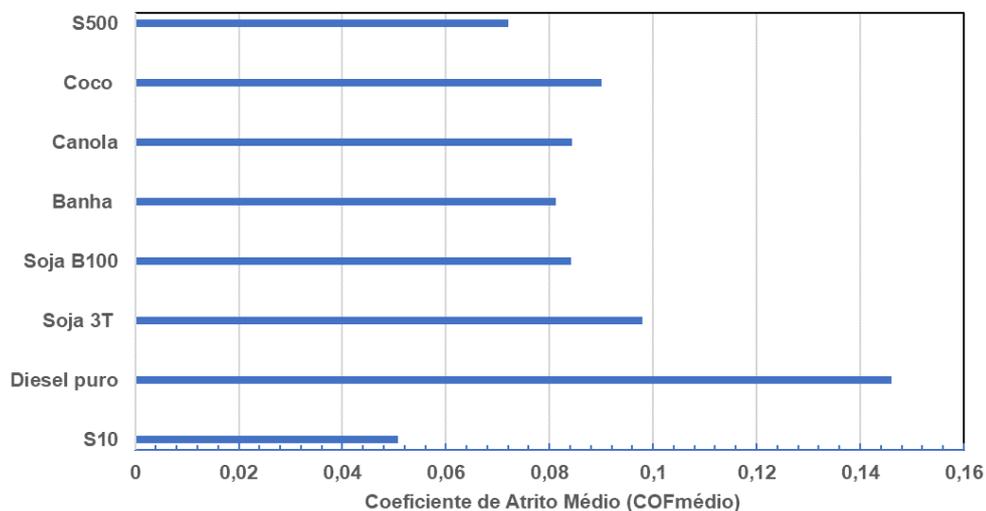


Figura 5.4. Médias dos coeficientes de atrito dinâmico para os combustíveis analisados.

Analisando somente os combustíveis fósseis, o diesel puro foi o que apresentou o maior COF médio com valor de 0,146, enquanto o S10 apresentou um COF médio de 0,0508 e o S500 valor de COF médio de 0,0721. Estes comportamentos podem ser explicados pela presença de um menor teor de enxofre no S10 (máximo de 10 ppm), o que desfavorece a lubrificidade, implicando em uma maior carga de aditivos lubrificantes. O diesel puro, com maiores impurezas e menor refinamento, tende a

apresentar maior atrito, corroborando outros estudos que associam combustíveis fósseis menos refinados com menor lubrificidade (KNOTHE, 2005).

Para os biodieséis, o biodiesel de banha apresentou o menor COF médio (0,0811), seguido pelo biodiesel de soja B100 (0,0841). A banha de porco, rica em ácidos graxos saturados, tem cadeias mais longas e estáveis, conferindo-lhe melhor capacidade de lubrificação. Isso concorda com a literatura, onde biodieséis com cadeias de ácidos graxos saturados tendem a apresentar melhores propriedades tribológicas (FAZAL, 2013). Já o biodiesel de soja, com maior conteúdo de ácidos graxos insaturados, pode ter uma lubrificidade ligeiramente inferior devido à instabilidade química das ligações duplas, o que resulta em menor resistência ao atrito.

O biodiesel de canola apresentou um COF médio de 0,0843, ligeiramente inferior ao do biodiesel de coco (0,0901). O biodiesel de canola, composto por cadeias longas e uma combinação de ácidos graxos insaturados, proporciona uma boa capacidade de lubrificação. Já o biodiesel de coco, apesar de ser um biocombustível promissor, apresenta uma alta porcentagem de ácidos graxos de cadeia curta, como o ácido láurico, que diminui sua capacidade lubrificante, resultando em maior atrito. Essa tendência de aumento no COF para cadeias mais curtas é amplamente relatada na literatura científica.

Os dados revelam que os biocombustíveis de origem animal e os vegetais com maior teor de ácidos graxos saturados, como a banha, tendem a apresentar melhores propriedades lubrificantes, confirmando resultados prévios relatados em estudos técnicos. A presença de cadeias longas e saturadas tende a melhorar a capacidade de formar filmes de lubrificação estáveis nas superfícies de contato, resultando em menor atrito.

Por outro lado, o biodiesel de coco, que apresentou um COF mais elevado do que o esperado, contraria a revisão bibliográfica. Isso pode ser atribuído à presença significativa de ácidos graxos de cadeia curta, como o ácido láurico, que é conhecido por gerar menos efeito lubrificante. Estudos como os de KNOTHE (2005) e MOSER

(2009) confirmam que biodieseis com ácidos graxos de cadeia curta têm menor eficiência lubrificante, o que explica esse comportamento.

Além disso, os resultados observados para o diesel fóssil, com o S10 apresentando melhor lubricidade em comparação ao diesel puro e ao S500, também estão alinhados com estudos sobre a influência do teor de enxofre e aditivos (RAMOS et al., 2009). Combustíveis com menor teor de enxofre tendem a apresentar melhores propriedades tribológicas devido a um processo de refino mais rigoroso, que elimina compostos que prejudicam a lubricidade (FOX & STACHOWIAK, 2007).

Os resultados reforçam a influência crítica da composição dos ésteres graxos na lubricidade dos biodieseis. Combustíveis com cadeias mais longas e saturadas apresentam melhores propriedades tribológicas, enquanto os compostos de cadeias curtas, como o biodiesel de coco, sofrem com a menor capacidade lubrificante. Esses resultados mostram a importância de considerar as propriedades físico-químicas no desenvolvimento de biocombustíveis para melhorar o desempenho em termos de atrito e desgaste.

5.2.2. Pistas de Desgaste

As Figuras 5.5a a 5.5c apresentam imagens das pistas de desgaste geradas pelos diferentes tipos de diesel durante os ensaios. Essas imagens, que mostram as marcas superficiais, foram utilizadas para determinar as áreas de desgaste, volumes desgastados e taxas de desgaste. A análise visual das pistas oferece informações adicionais sobre o comportamento de desgaste dos combustíveis, onde observamos uma relação direta de largura/volume desgastado, quanto mais larga é a pista, maior é o volume desgastado.

Ao examinar as medidas das pistas de desgaste dos diesels fósseis, nota-se que o diesel puro (Figura 5.5a) apresenta a maior largura de pista, com valores próximos a 440 μm . Em contraste, os dieseis S500 (Figura 5.5b) e S10 (Figura 5.5c) mostram larguras em torno de 230 μm e 240 μm , respectivamente, o que representa cerca da metade da largura da pista do diesel puro. Essa diferença indica que dieseis com teores de enxofre, como o Diesel S500 e o S10, oferecem melhor lubricidade.

Além disso, o diesel puro não só gera os maiores desgastes, mas também ressalta a necessidade de transição para combustíveis mais limpos e eficientes, beneficiando tanto a proteção do motor quanto a sustentabilidade ambiental.

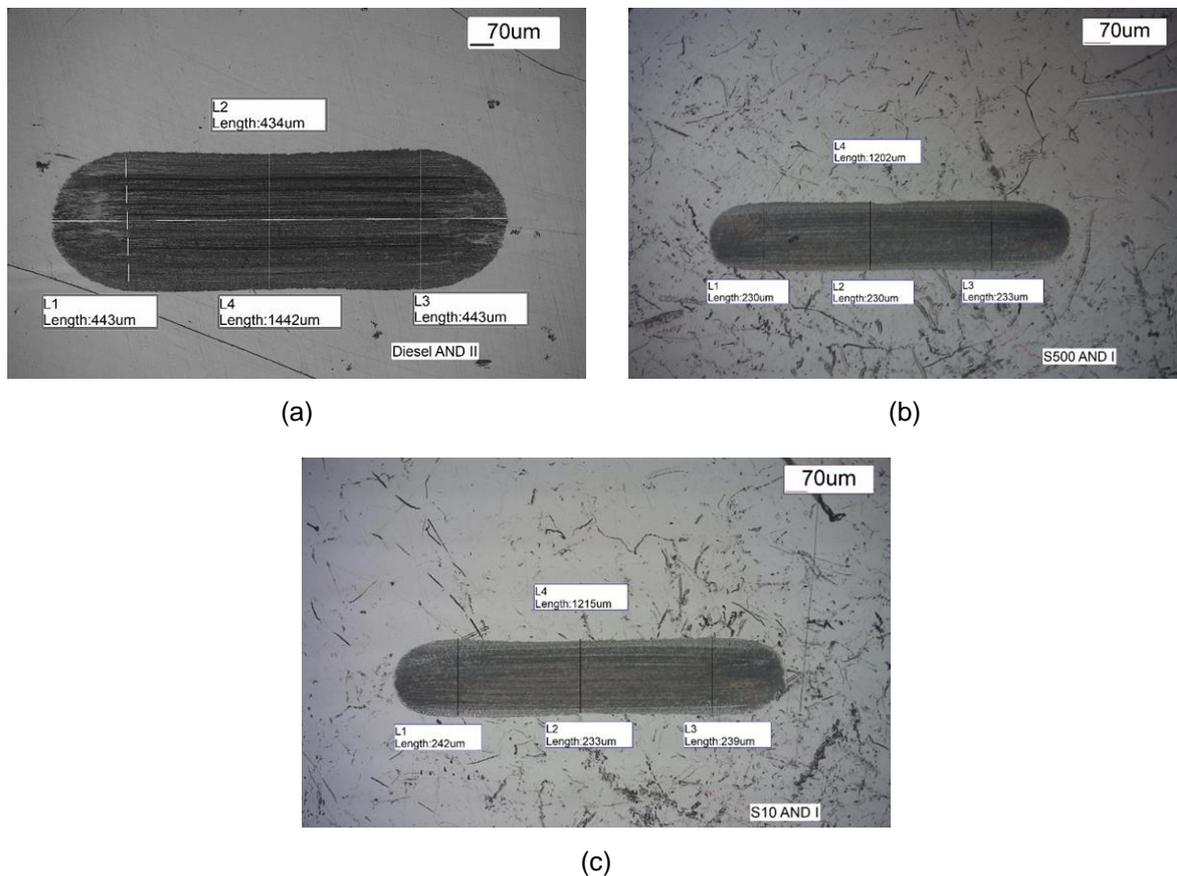


Figura 5.5. Pista de desgaste – Diesel Puro (a), S500 (b) e S10 (c).

Comparando os biodieseis puros, Figuras 5.6a até 5.6e, é observado que o biodiesel de banha (Figura 5.6a) apresenta larguras de desgaste relativamente menores em comparação ao coco, com L1 a L3 na faixa de 219 a 235 μm , indicando um comportamento intermediário entre os biodieseis. O biodiesel de coco (Figura 5.6b) apresenta os maiores valores de largura de pista de desgaste em todas as medições (L1 a L4) e valores médios relativamente altos, entre 260 e 290 μm . Isso sugere que o biodiesel de coco pode estar resultando em maior desgaste, o que pode ser um indicativo de menor lubrificidade. O biodiesel de canola (Figura 5.6c) e biodiesel de soja 3Tentos (Figura 5.6d) apresentam larguras de pista de desgaste muito semelhantes, com os valores de L1 a L3 oscilando próximos entre 212 e 226 μm . Esses biodieseis demonstram melhor desempenho em termos de menor desgaste em comparação ao biodiesel de coco, o que sugere uma melhor lubrificidade. O biodiesel

de soja puro (Figura 5.6e) apresenta os menores valores de largura de pista de desgaste em L1 a L3, variando entre 189 e 191 μm , indicando que o biodiesel de soja puro pode ter uma melhor lubricidade entre os combustíveis analisados, resultando em menores pistas de desgaste.

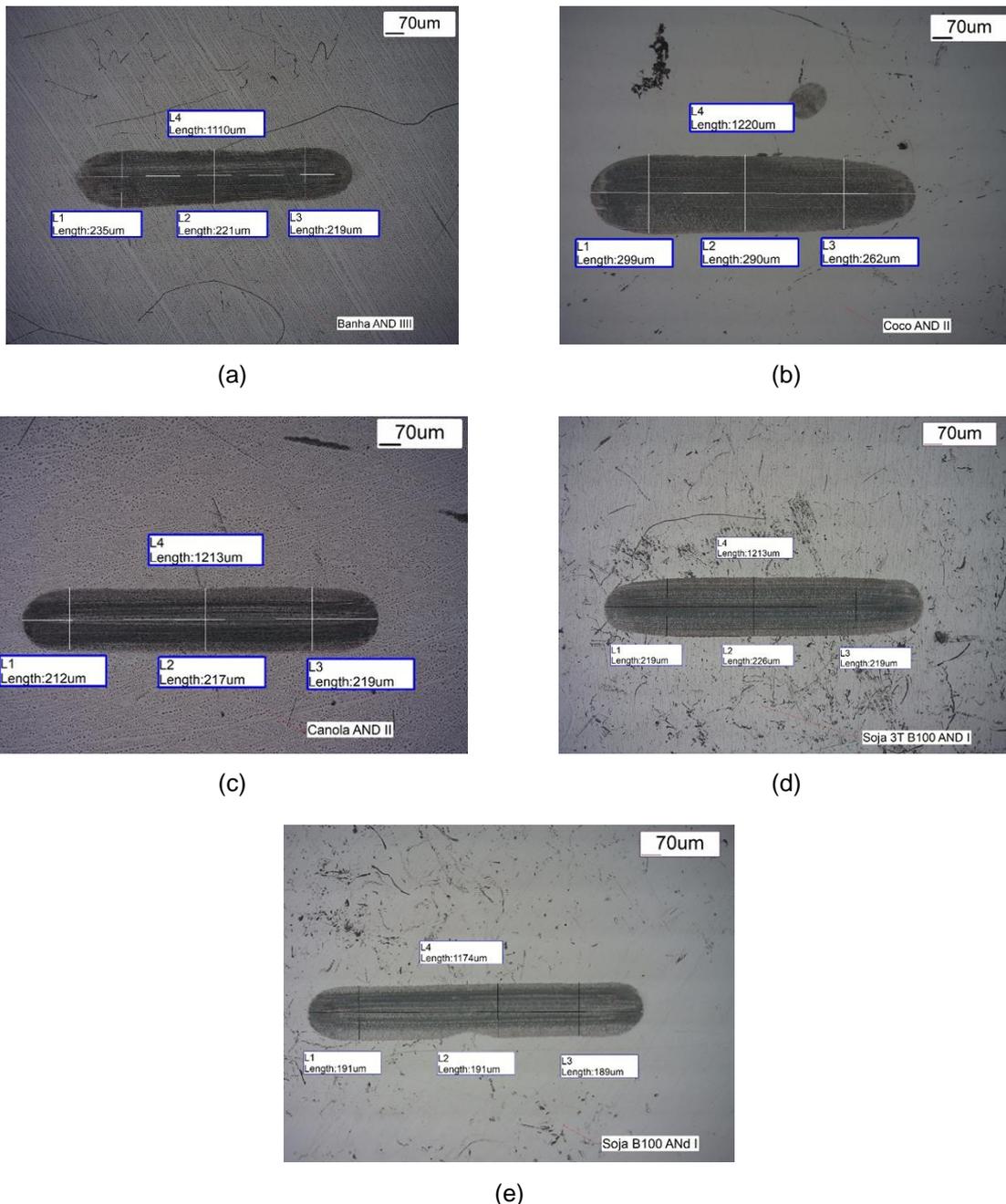


Figura 5.6. Pista de desgaste – (a) Biodiesel B100 Banha, (b) Coco, (c) Canola, (d) Soja 3Tentos, e (e) Soja.

Quando analisadas as larguras das pistas entre as misturas de soja e canola (Figuras 5.7a a 5.7d) verifica-se que os desgastes para o biodiesel de canola são

comparativamente maiores. Isso pode sugerir que a canola, mesmo em menores proporções, tende a ter um desempenho menos eficiente em termos de lubricidade do que a soja. As larguras de pista nas misturas B25 e B50 não apresentam um comportamento linear, indicando que a composição química dos biodieseis pode ter um papel significativo na lubricidade. É possível que a estrutura dos ésteres presentes em cada tipo de biodiesel influencie os resultados de desgaste. As diferenças nas larguras de pista de desgaste observadas entre os diferentes tipos de biodiesel podem ser atribuídas à composição dos ácidos graxos presentes. Isso reforça a ideia de que a estrutura química dos ésteres de ácido graxo é crucial para entender a lubricidade e o desgaste em aplicações de combustíveis.

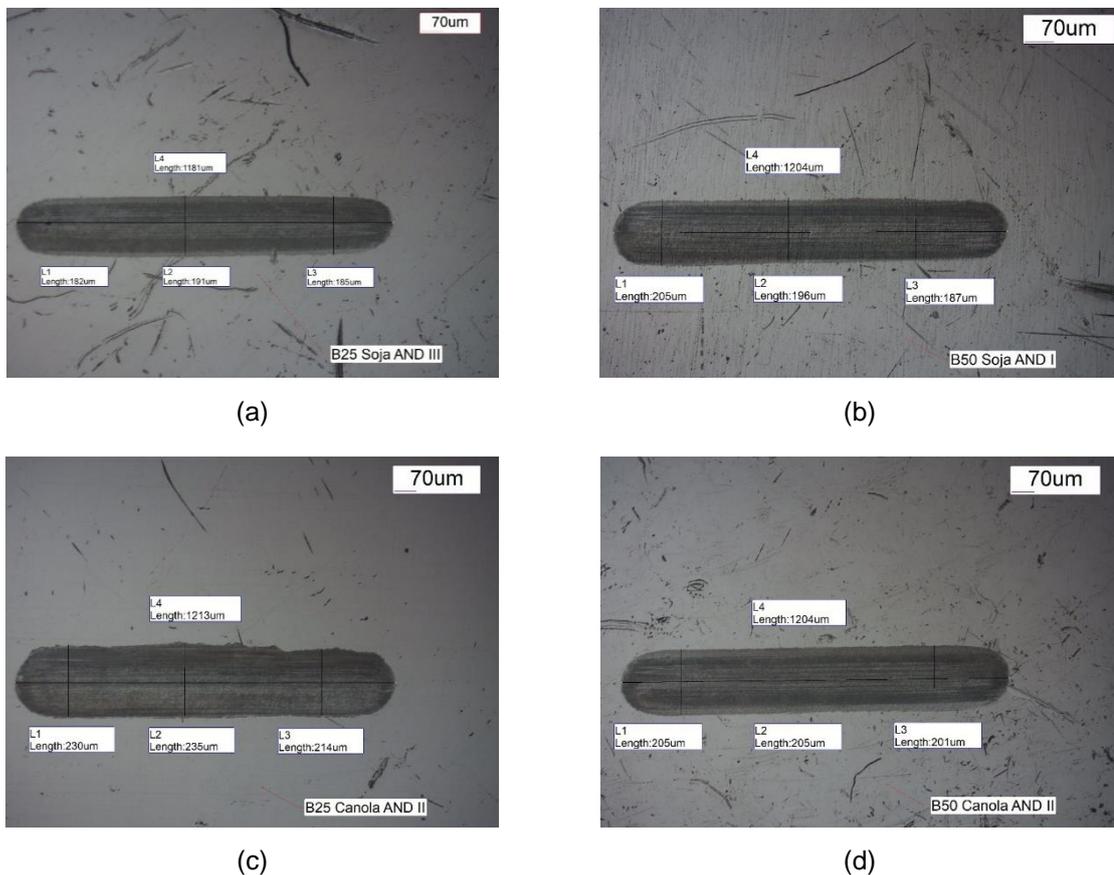


Figura 5.7. Pista de desgaste – (a) Biodiesel B25 Soja, (b) B50 Soja, (c) B25 Canola, e (d) B50 Canola.

Em geral, a comparação entre os biodieseis de soja B25 (Figura 5.7a), B50 (Figura 5.7b) e B100 (Figura 5.6e) mostra que a mistura B25 tem o melhor desempenho em termos de menor desgaste, enquanto o B100 ocupa uma posição intermediária e o B50 apresenta um desempenho aceitável, mas não tão bom quanto

o B25. A análise sugere que, ao aumentar a proporção de biodiesel nas misturas, a lubricidade tende a melhorar; no entanto, a proporção ideal deve ser cuidadosamente considerada, pois o aumento do biodiesel não apresentou linearidade nem resultou em melhorias significativas em todos os casos.

Os resultados experimentais indicam que a lubricidade dos biodieseis e do diesel fóssil é afetada por uma combinação de fatores, como composição química e propriedades físicas dos combustíveis. A literatura revisada, como os trabalhos de KHARE et al. (2017) e SINGH et al. (2021), enfatiza que a presença de grupos polares e a viscosidade são cruciais para a formação de filmes lubrificantes eficazes e, conseqüentemente, para a redução do coeficiente de atrito (COF) e do desgaste sofrido (KHARE et al., 2017; SINGH et al., 2021). Esses estudos destacam que os ésteres graxos com maiores quantidades de oxigênio, como os encontrados no biodiesel de coco, deveriam teoricamente oferecer melhor lubricidade devido à sua capacidade de formar filmes lubrificantes mais estáveis.

A análise dos dados demonstra que a presença de ácidos graxos insaturados (AGMI e AGPI) nos biodieseis está diretamente relacionada à redução do coeficiente de atrito e ao menor desgaste do aço ASTM 52100. Isso pode ser atribuído à capacidade desses ácidos graxos de formar filmes lubrificantes mais eficazes, que reduzem o atrito e o desgaste durante o contato com superfícies metálicas. Em contraste, a predominância de ácidos graxos saturados (AGS) e de cadeias curtas (AGCC) está associada a maiores coeficientes de atrito e desgaste, possivelmente devido à sua menor eficácia em formar filmes protetores.

Essas observações são cruciais para a seleção e otimização de biodieseis como lubrificantes, destacando a importância da composição química na performance de lubrificação e desgaste. A compreensão dessas relações pode levar ao desenvolvimento de biodieseis mais eficazes na redução de atrito e sustentáveis para aplicações industriais.

5.2.3. Volumes Desgastados e Taxas de Desgaste

Para a determinação dos volumes de desgaste foi utilizada a Equação (4.9) apresentada no Capítulo 4, considerando a marca superficial composta por uma região cilíndrica (com laterais paralelas) e duas regiões nas extremidades com formato de um quarto de esfera, denominadas calotas.

Os resultados determinados pela Equação (4.9) foram calculados com os valores obtidos por um aplicativo desenvolvido no Laboratório de Materiais (LAMAT) que permite o cálculo por meio da análise da imagem obtida por microscopia óptica com ampliação de 50x, e o mapeamento baseado no número de pixels das regiões de desgaste e do material. Assim, conforme a geometria da pista de desgaste, o aplicativo determina o volume desgastado. A Figura 5.8 mostra um exemplo da imagem tratada para uma das pistas de desgaste do diesel puro, onde observa-se o contorno destacado para delimitação da área da marca superficial.

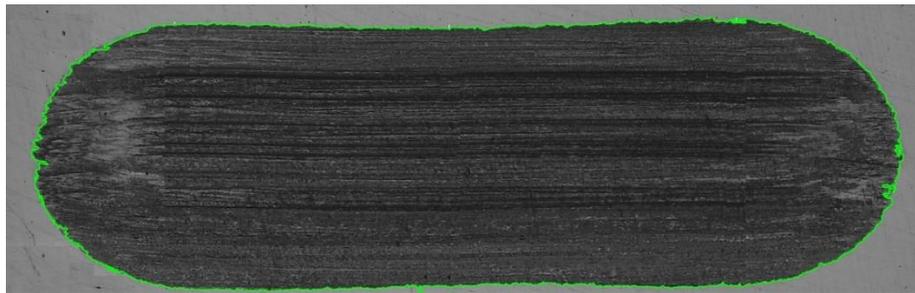


Figura 5.8. Exemplo da pista de desgaste com o contorno determinado para cálculo do volume desgastado – diesel puro.

A Tabela 5.1 apresenta os valores médios dos volumes desgastados (em mm^3) dos diferentes materiais, sob um zoom de 50x, calculados pela Equação (4.9) e determinados pelo software.

Os volumes desgastados de cada amostra são apresentados na Figura 5.9, onde o diesel apresenta o maior volume de desgaste, com $0,0268 \text{ mm}^3$, o que sugere menor resistência ao desgaste quando comparado com os demais combustíveis testados. Isso pode indicar que o diesel, quando usado em condições semelhantes, causa maior desgaste nas superfícies, sendo menos eficiente em termos de proteção ao aço, em movimentos oscilatórios.

Tabela 5.1. Volumes de desgaste calculados e determinados por software (desvio padrão + - 5%).

Material	Volume desgastado(Zoom 50x)(mm ³)(cilindrico)
Banha	0,003060126
Canola	0,002870253
Coco	0,007174002
Diesel	0,026845996
S10	0,003597282
S500	0,003339722
Soja 3t	0,002854620
Soja	0,002715562

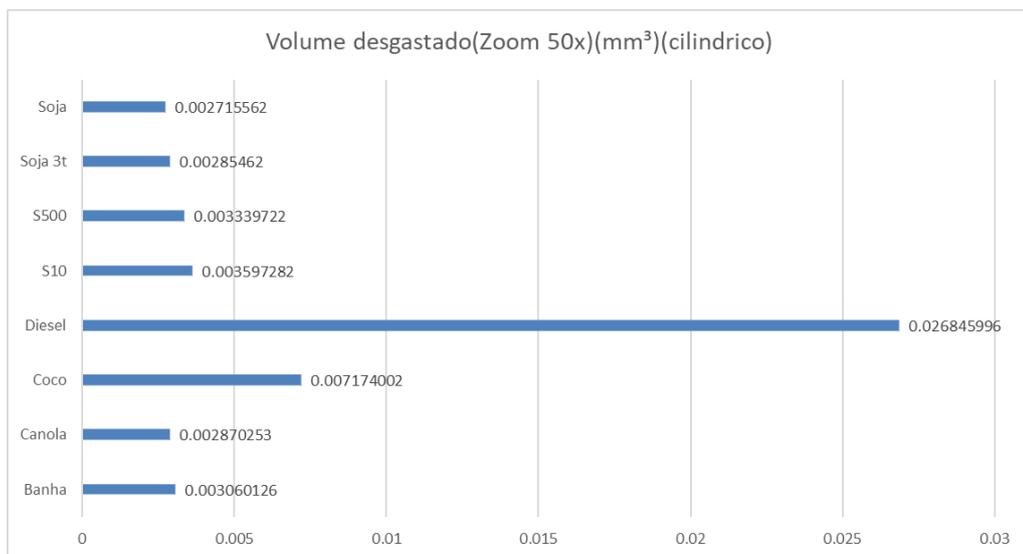


Figura 5.9. Volumes médios de desgaste calculados e determinados segunda a equação 4.9.

O biodiesel de coco apresentou um volume desgastado de 0,0071 mm³, também relativamente elevado, 163% maior que o biodiesel de soja, o melhor resultado, indicando que pode não ser tão eficiente em termos de resistência ao desgaste em comparação com outros materiais, como a soja e a canola.

A banha, a canola e a soja demonstram volumes de desgaste significativamente menores, todos abaixo de 0,004 mm³. O biodiesel de soja, em especial, tem o menor volume de desgaste 0,002715 mm³, muito próximo do biodiesel de banha 0,003060, apenas 11% maior, e quando comparado ao diesel S10 comercial o biodiesel de soja retirou 32% menos volume, o que sugere que eles podem ser uma alternativa mais eficaz em termos de lubricidade e proteção contra desgaste, quando pensado em manutenção preventiva, pode-se utilizar este tipo de estudo para alargar os tempos de uso de bombas e demais componentes de motores diesel, utilizando biodiesel de soja ou banha.

Os combustíveis S10 e S500 apresentam volumes de desgaste moderados, com valores próximos a $0,0035 \text{ mm}^3$. Embora o desgaste não seja tão elevado quanto o do diesel puro, ainda são superiores em comparação com os óleos vegetais, especialmente a soja e a canola.

Os volumes de desgaste para o óleo de soja e a variante Soja 3t são muito próximos ($0,0027 \text{ mm}^3$ e $0,0028 \text{ mm}^3$, respectivamente), indicando uma boa condição de lubricidade e minimização do desgaste para ambas as variações do óleo de soja.

Os Biodieseis, em particular os de soja e canola, demonstram uma resistência ao desgaste superior quando comparados ao diesel e ao óleo de coco, tornando-os mais adequados para aplicações onde menor abrasão e maior proteção são necessárias. Por outro lado, o diesel tem o pior desempenho na Tabela 5.1, sugerindo que causa maior desgaste das superfícies de contato. Essa análise pode apoiar escolhas em relação ao uso de combustíveis e lubrificantes em sistemas onde a redução de desgaste é crítica, como motores e outras máquinas com componentes de alta fricção.

As taxas de desgaste calculadas com auxílio da Equação (4.10) são apresentadas na Figura 5.10. Essa taxa é expressa em mm^3/m e indica a quantidade de material desgastado por unidade de distância percorrida, o que fornece uma ideia sobre a eficiência do lubrificante em condições de atrito.

Entre os materiais analisados, o diesel puro se destaca com a maior taxa de desgaste de $5,682\text{E-}05 \text{ mm}^3/\text{m}$, o que sugere que, sob as mesmas condições de teste, ele proporciona o menor desempenho como lubrificante, resultando em maior desgaste das superfícies de contato. Em contrapartida, a banha ($6,476\text{E-}06 \text{ mm}^3/\text{m}$) e o biodiesel de canola ($6,075\text{E-}06 \text{ mm}^3/\text{m}$), apresentam taxas de desgaste consideravelmente menores, indicando que eles são mais eficazes em reduzir o atrito e o desgaste entre as superfícies.

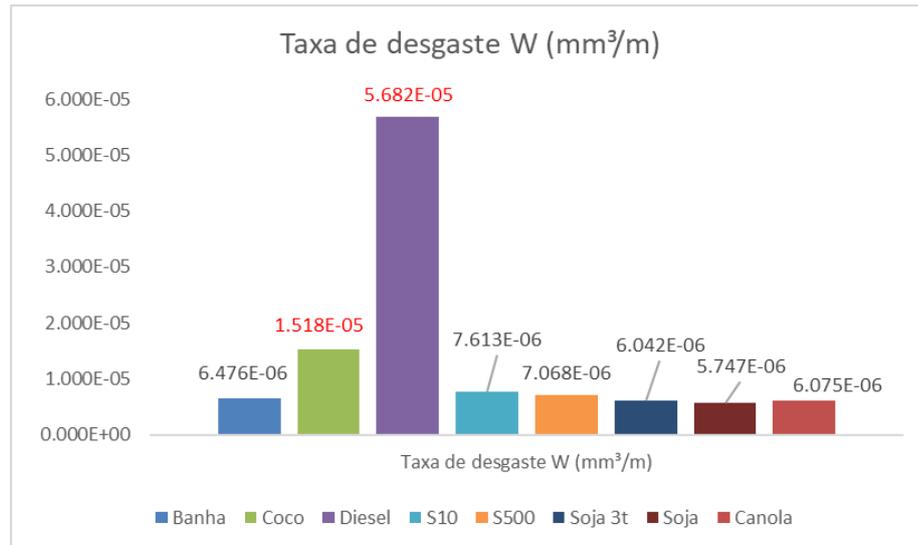


Figura 5.10. Taxa de desgaste calculadas.

O óleo de coco tem uma taxa de desgaste de $1,518E-05 \text{ mm}^3/\text{m}$, o que, apesar de ser a mais elevada do que os óleos de banha e canola, ainda é inferior ao diesel, com uma taxa na casa de E-05, apresenta um desempenho preocupante em aplicações de lubrificação e desgaste.

Por fim, a soja e a soja 3t também mostram taxas de desgaste que variam de $5,747E-06 \text{ mm}^3/\text{m}$ a $6,042E-06 \text{ mm}^3/\text{m}$, respectivamente. Esses valores demonstram que os biodieseis, em geral, têm um desempenho superior ao diesel em termos de desgaste, reforçando a ideia de que lubrificantes à base de óleo vegetal podem ser opções viáveis e menos prejudiciais ao desgaste de componentes mecânicos.

Com base nas taxas de desgaste mostradas e de acordo com a classificação encontrada na literatura (KATO, 2002), a análise das taxas de desgaste da Figura 5.10 pode ser feita da seguinte maneira:

- Taxas na faixa de E-6 (como os óleos de Banha, Soja, Soja 3t e Canola): São classificadas como "desgaste brando", o que significa que esses lubrificantes, especialmente os Biodieseis, proporcionam uma proteção eficaz contra o desgaste em superfícies metálicas.

- Taxas na faixa de E-5 (Diesel e Coco): São consideradas de "desgaste moderado". O diesel apresenta a maior taxa de desgaste, indicando um comportamento menos eficaz na lubrificação, enquanto o óleo de coco, embora melhor que o diesel, ainda se enquadra na categoria moderada.

Portanto, os óleos vegetais (exceto o coco) demonstram um desempenho superior na redução do desgaste, sendo classificados como lubrificantes mais adequados para aplicações onde o desgaste leve ou moderado é desejável.

5.2.4. Relação entre Coeficiente de Atrito e Taxas de desgaste

Nem sempre há uma correlação direta entre o COF e a taxa de desgaste, pois o atrito pode causar diferentes tipos de desgaste, dependendo da dureza do material, rugosidade superficial, e tipo de lubrificação (ou sua falta). Ou seja, um material pode ter um baixo COF mas ainda apresentar um desgaste elevado devido à sua fragilidade ou a outros mecanismos de desgaste como oxidação, corrosão ou abrasão (MUJTABA, 2021).

Cada material listado possui diferentes propriedades físico-químicas, como viscosidade, ponto de fluidez e interação, o que influencia como ele responde ao atrito. O diesel, por exemplo, apresentou um COF muito alto (0,145997) e também o maior volume desgastado, o que faz sentido, já que combustíveis fósseis podem ter menor capacidade de lubrificação em comparação aos óleos vegetais e gorduras. Já o óleo de coco, apesar de ter um COF relativamente baixo (0,090100), apresentou um volume desgastado alto (0,007174002 mm³) e uma taxa de desgaste moderada 1.518E-05 mm³/m, Isso pode ser devido à sua composição, onde a saturação dos esteres graxos e o alto teor de oxigênio influencia o comportamento tribológico, gerando oxidação excessiva, quando comparada com os demais biocombustíveis. O biodiesel de soja (0,002715562 mm³ de desgaste) tem um COF baixo e uma taxa de desgaste também baixa 5.747E-06, o que sugere boa lubrificação, resultando em menor desgaste.

Os biodieseis de banha e soja demonstraram boa capacidade lubrificante, com baixos COF, Taxa de desgaste e volumes desgastados baixos, provavelmente devido

a uma boa viscosidade e filmes protetores entre as superfícies de contato, a banha apresenta o maior ponto de fluidez e viscosidade cinemática, associada a teores elevados em ácidos graxos monoinsaturados (BRAUN, 2020), como o ensaio matem a temperatura em 60°C por um tempo prolongado (75 minutos) estas características se demonstraram relevantes no resultado de taxa de desgaste. O diesel, por outro lado, tem uma capacidade lubrificante menor, o que leva a maior desgaste, um COF mais alto e a maior taxa de todos. O óleo S10 e o S500 demonstram essa diferença: o S10 (diesel de baixo teor de enxofre) tem um menor desgaste e COF comparado ao S500, o que sugere uma aditivação e qualidade do combustível superior no S10 comercializado, contudo, apresentaram volume e taxa de desgaste superiores ao biodiesel de Soja, canola e banha, neste quesito não conseguimos precisar as causas devido a incerteza das características físico químicas dos aditivos e do combustível comercial.

5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV das pistas de desgaste são ferramentas valiosas para a análise de desgaste em ensaios tribológicos. Elas oferecem uma visão detalhada das superfícies desgastadas, permitindo a identificação de mecanismos de desgaste e a comparação entre diferentes combustíveis e condições experimentais. A seguir apresenta-se as imagens obtidas em MEV para as amostras de diesel puro, diesel S10, canola, soja e banha de porco. As Figuras 5.11 a 5.15 mostram as imagens obtidas pelo MEV para o diesel puro, diesel S10, canola, soja e banha, respectivamente.

Analisando as imagens da Figura 5.11 para o caso do diesel puro, observam-se regiões com marcas superficiais como sulcos e riscos paralelos, indicativos de ocorrência de desgaste abrasivo. Em algumas regiões também é possível observar locais com corrosão localizada, associada a delaminação de camadas superficiais, o que pode estar associado ao caráter mais corrosivo do diesel fóssil puro. Comportamento semelhante foi observado por Fang et al. (2017), onde os autores exploram os mecanismos de desgaste que incluem a interação entre o combustível, o lubrificante e as superfícies metálicas. Em particular, discute como o diesel e suas

impurezas podem contribuir para a formação de depósitos corrosivos e a delaminação de camadas superficiais dos componentes.

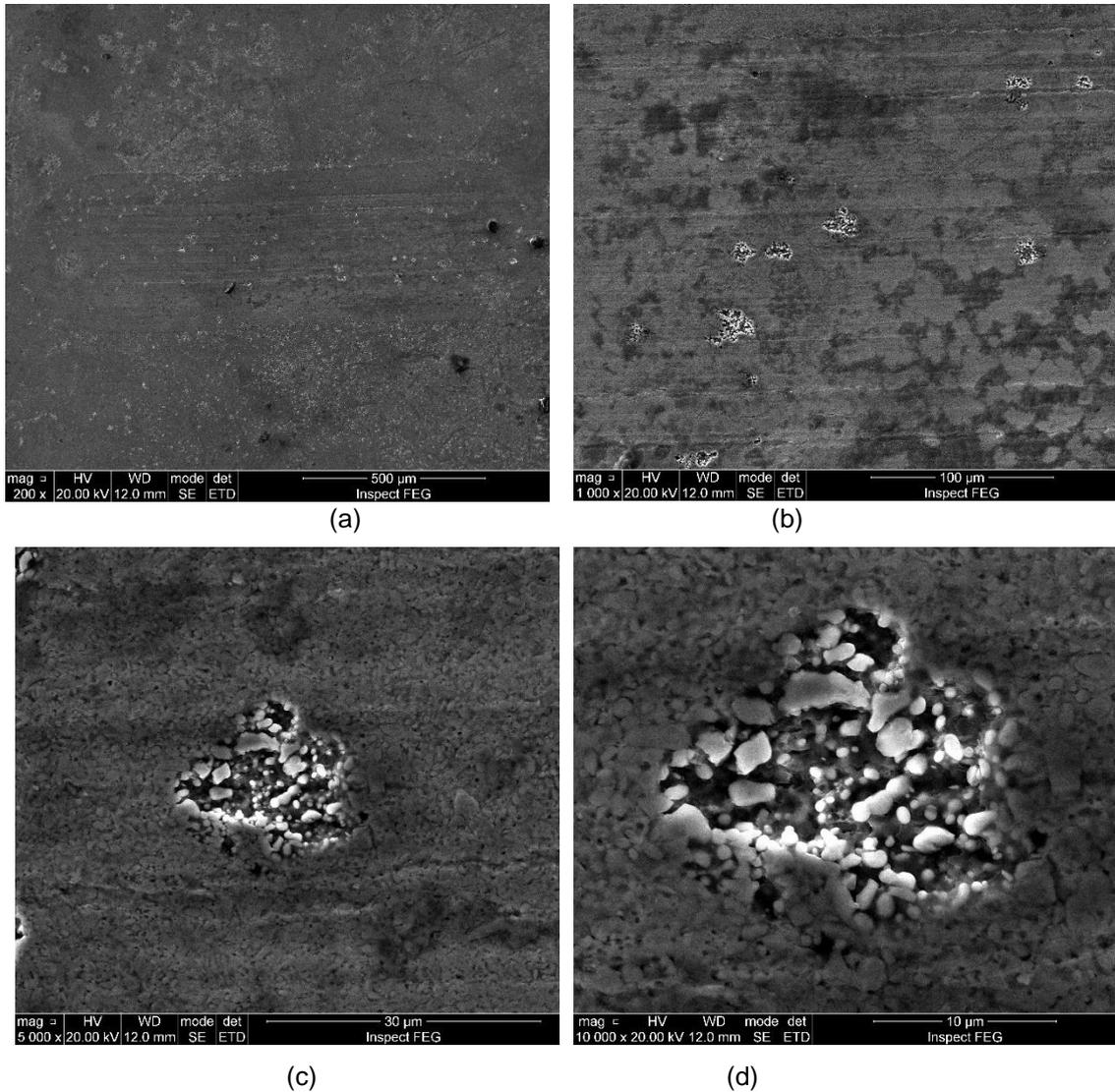


Figura 5.11. Imagens obtidas pelo MEV para o diesel puro com ampliações de: (a) 200x, (b) 1000x, (c) 5000x e (d) 10000x.

Para o diesel S10, as imagens da Figura 5.12 mostram uma quantidade maior de regiões com indícios de degradação da superfície, não sendo observadas marcas profundas de desgaste abrasivo. De acordo com a composição deste combustível, em função do menor teor de enxofre, aditivos como detergentes e dispersantes são adicionados, o que pode acarretar em uma redução da formação de depósitos e uma menor corrosividade, resultando em menos desgaste abrasivo, mas possivelmente em uma maior presença de desgaste superficial devido à interação dos aditivos com as superfícies metálicas.

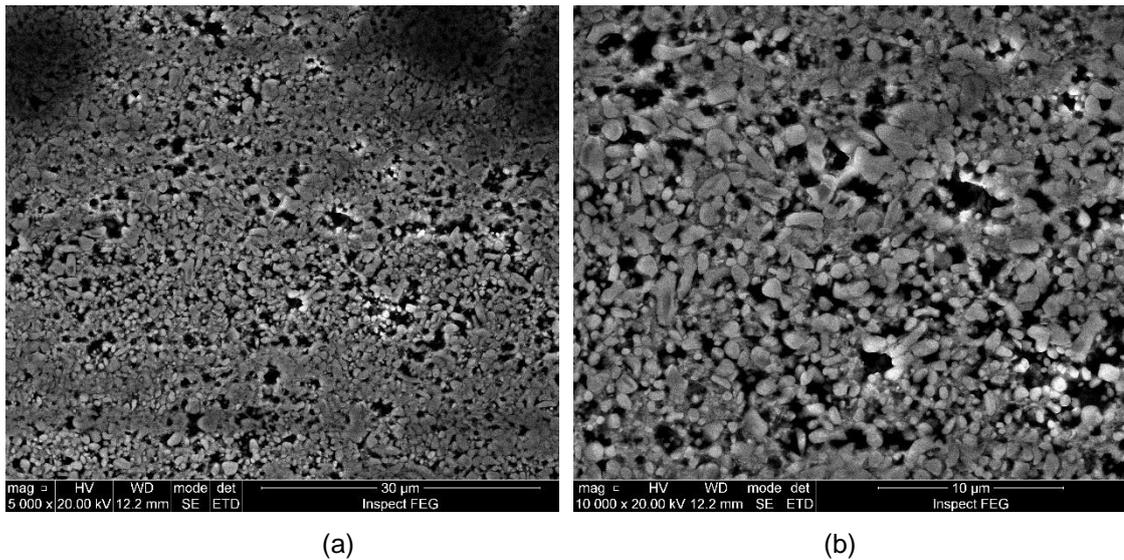


Figura 5.12. Imagens obtidas pelo MEV para diesel S10 com ampliações de: (a) 5.000x e (b) 10.000x.

Com o biodiesel de canola (Figura 5.13) foi observado um comportamento similar ao do diesel S10, com uma quantidade maior de regiões com indícios de degradação da superfície, mas sem marcas profundas de desgaste abrasivo. As imagens mostram que, embora o biodiesel de canola também apresente uma redução na formação de depósitos e menor corrosividade, semelhante ao diesel S10, pode haver uma maior presença de desgaste superficial devido à interação dos compostos do biodiesel com as superfícies metálica.

Para o biodiesel de soja (Figura 5.14) e biodiesel de banha (Figura 5.15) as pistas observadas apresentam um comportamento similar, sem marcas superficiais como sulcos e riscos paralelos, sem indicativos de ocorrência de desgaste abrasivo como vistas no Diesel (figura 5.11 c), por sua vez, não apresentaram marcas brancas em torno dos grãos, que são característica de oxidação como vistas no S10 (figura 5.12 a e b). As imagens mostram uma redução na formação de depósitos, menor corrosividade, uma menor presença de desgaste superficial devido à formação de camadas lubrificante mais eficientes, associadas à presença de ácidos graxos de cadeia longa.

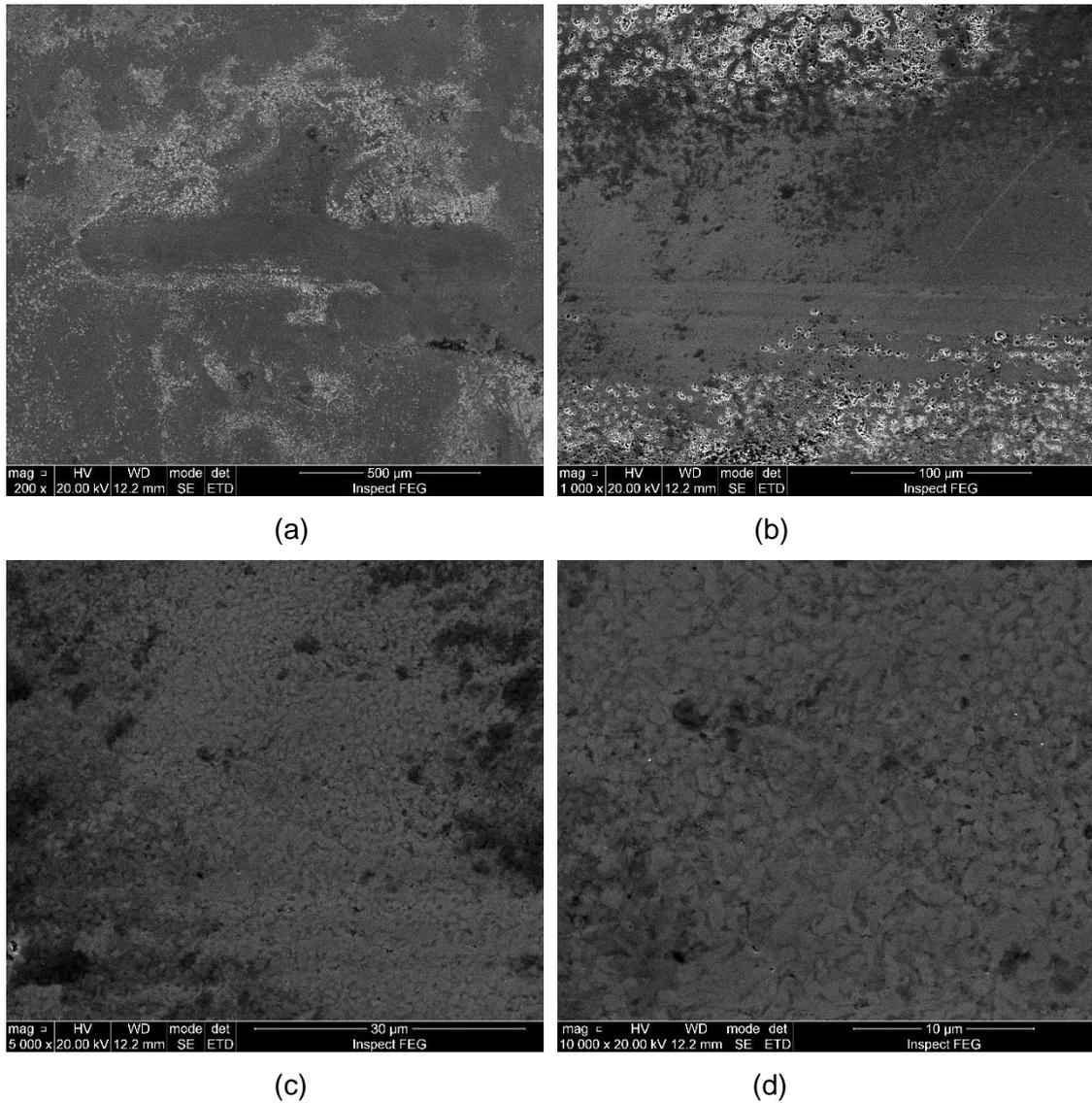
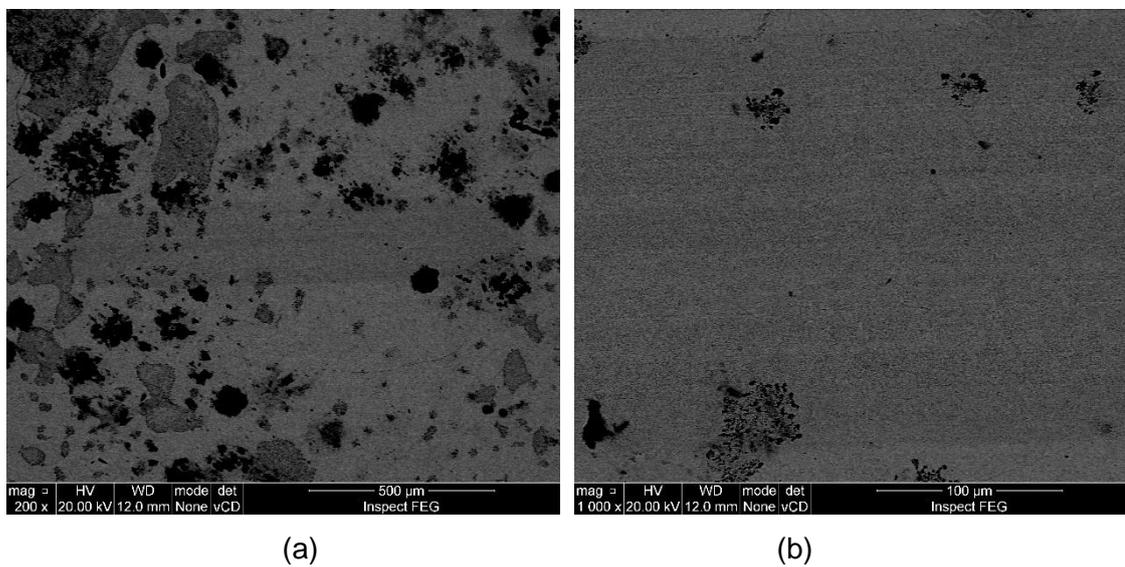


Figura 5.13. Imagens obtidas pelo MEV para a canola com ampliações de: (a) 200x, (b) 1000x, (c) 5000x e (d) 10000x.



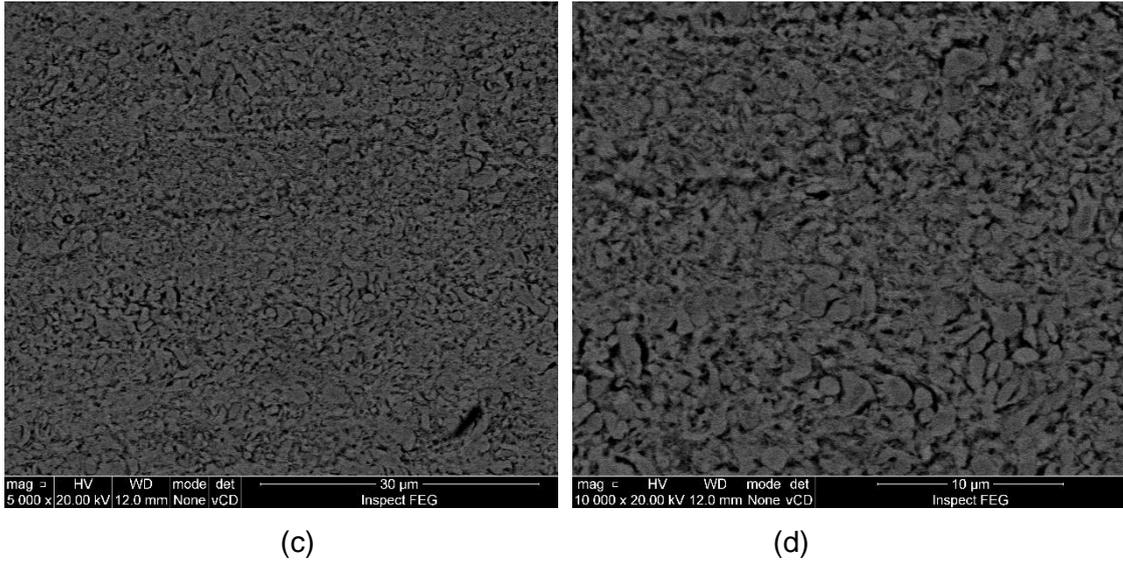


Figura 5.14. Imagens obtidas pelo MEV para a soja com ampliações de: (a) 200x, (b) 1000x, (c) 5000x e (d) 10000x.

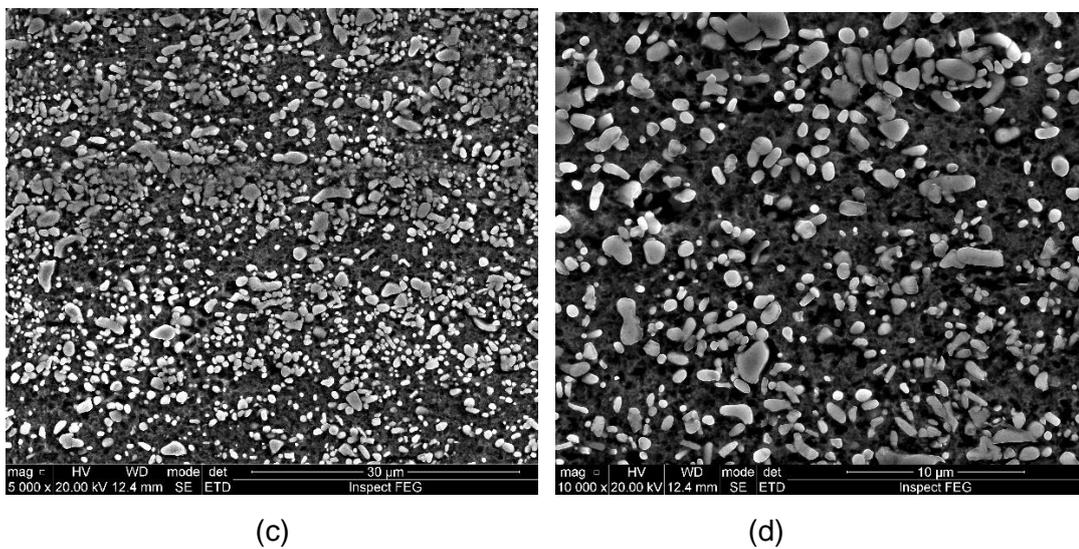
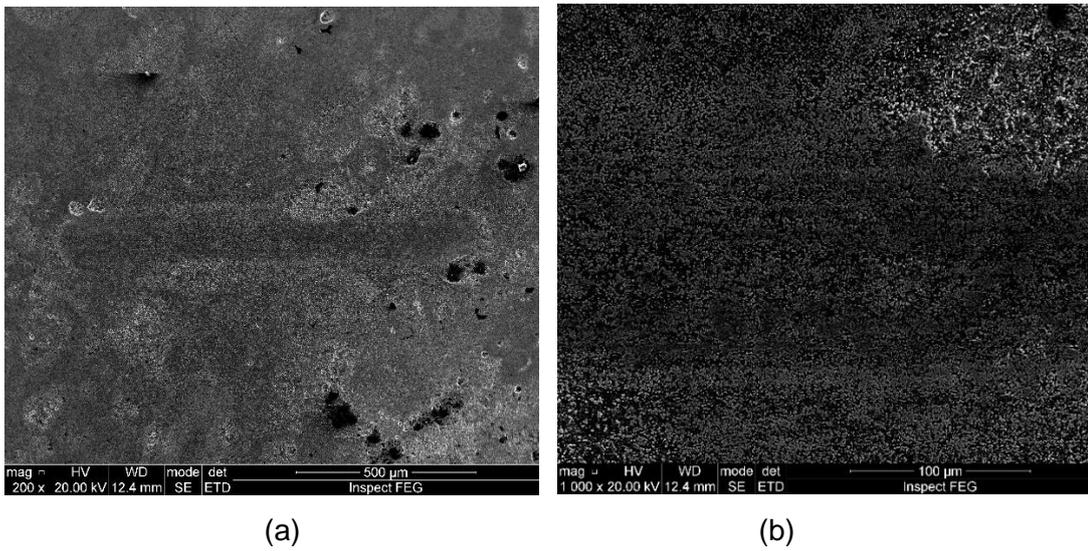


Figura 5.15. Imagens obtidas pelo MEV para a Banha com ampliações de: (a) 200x, (b) 1000x, (c) 5000x e (d) 10000x.

5.4. Espectroscopia Raman

Os rastros de desgaste formados nas superfícies de aço ASTM 52100, após os ensaios tribológicos de desgaste por fricção realizados com diferentes combustíveis (biodiesel, diesel e suas blends) foram analisados utilizando a técnica de espectroscopia Raman. Para essa caracterização, foi utilizado o Horiba LabRam HR Evolution, equipado com um laser de excitação de 532 nm. Esse espectrômetro Raman foi empregado para mapear a distribuição dos produtos de desgaste e analisar as modificações químicas na superfície de contato após os ensaios tribológicos, conforme Figura 5.16. O equipamento possibilita a detecção precisa das fases triboquímicas formadas, como óxidos metálicos e outros subprodutos da interação entre os lubrificantes e o aço 52100, para tanto escolhem pontos em destaque, dentro das trilhas de desgaste, nas imagens de MEV, dentre os principais combustíveis analisados, escolhidas em função de melhor e pior resultado de COF.

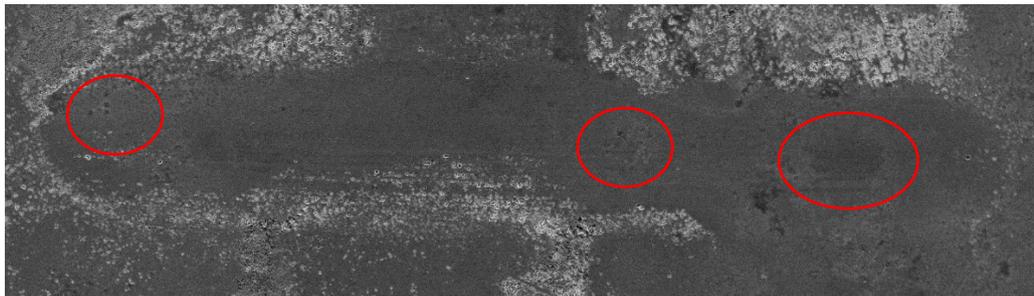


Figura 5.16. Trilhas de desgaste do aço ASTM 52100 com pontos de referencia para espectroscopia Raman.

A Figura 5.17 apresenta os dados Raman para os materiais que obtiveram os melhores e piores resultados em termos de COF, como Diesel, Banha, Soja e S10, sob diferentes condições experimentais. As amostras foram medidas em pontos distintos que demonstraram aspectos diferenciados na análise MEV. Existem variações nos picos em torno da faixa de 850 cm^{-1} a 950 cm^{-1} , onde as amostras parecem diferenciar-se bem. Essas regiões podem estar associadas a mudanças na superfície do aço devido ao desgaste, como a formação de óxidos ou camadas triboquímicas.

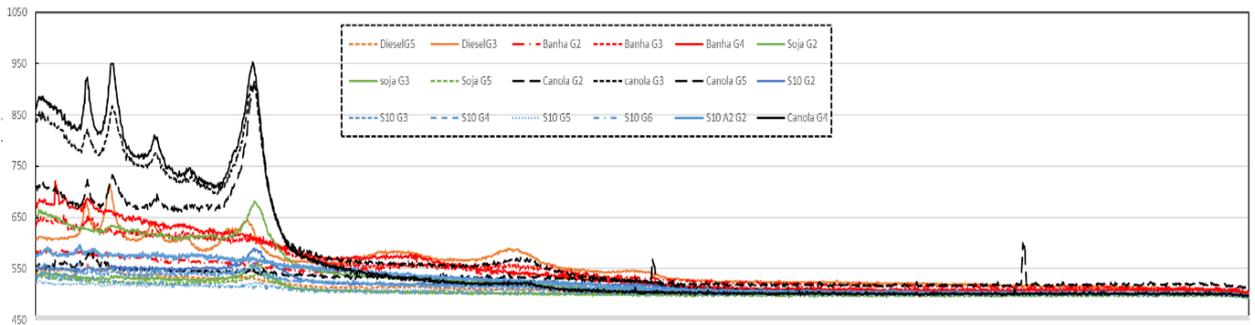


Figura 5.17. Análise RAMAN para o diesel, a banha, a soja e o S10 em trilhas de desgaste do aço ASTM 52100.

A faixa de $290 - 700 \text{ cm}^{-1}$ no espectro Raman está frequentemente associada a óxidos de ferro, como magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3), principalmente em estudos de desgaste e fricção de metais. Neste caso de análises tribológicas, esses compostos são formados na superfície do aço após ciclos de desgaste sob atrito, como observado na figura 5.18 com mais ênfase na parte inicial do espectro Raman.

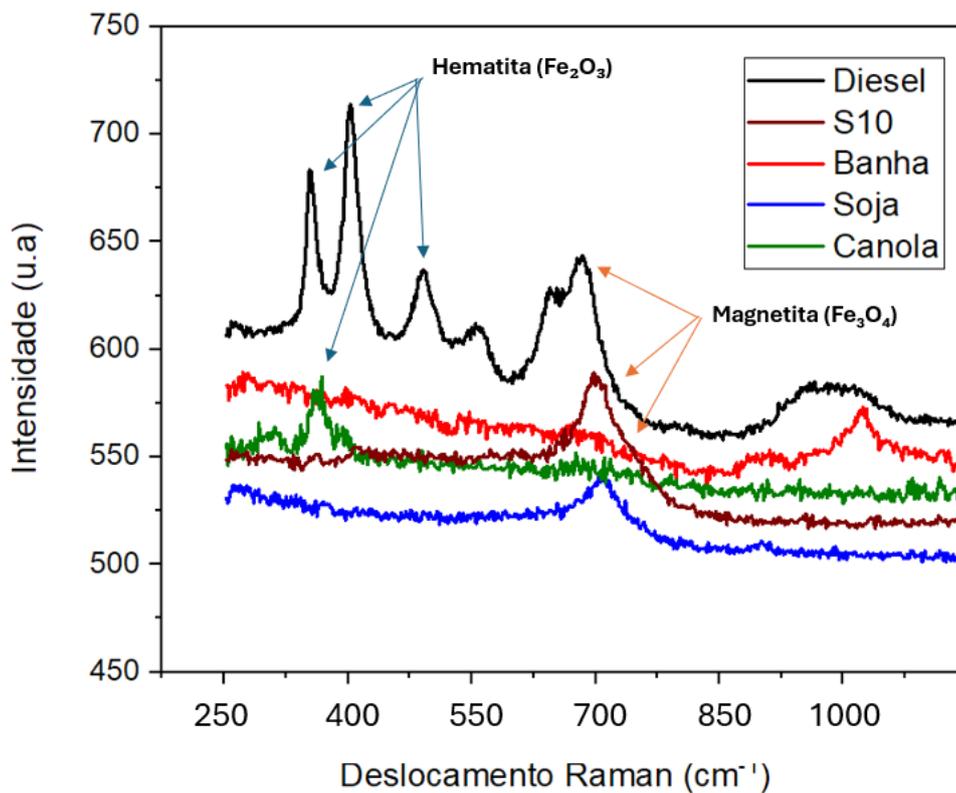


Figura 5.18. Análise do primeiro quadrante do espectro RAMAN para o diesel, a banha, a soja e o S10 em trilhas de desgaste do aço ASTM 52100.

- Magnetita (Fe_3O_4): Os picos típicos da magnetita podem ser encontrados em torno de $660 - 680 \text{ cm}^{-1}$, com alguns picos menos proeminentes na faixa de $540 - 550 \text{ cm}^{-1}$, dependendo do estado da superfície e das condições tribológicas. Magnetita é um dos primeiros produtos formados em processos de oxidação triboquímica de ferrosos (JUBB & ALLEN, 2010; THINAHARA et al., 2020);
- Hematita (Fe_2O_3): Hematita, por sua vez, apresenta picos Raman fortes em 225 cm^{-1} e também picos adicionais em torno de 293 cm^{-1} e $614-660 \text{ cm}^{-1}$. A presença de hematita no espectro Raman está relacionada à oxidação avançada da superfície metálica (HANESCH, 2009).

Esses óxidos são comuns quando há um alto nível de atrito e oxidação, sendo detectáveis em análises Raman após desgaste tribológico. As variações nas condições de teste podem resultar na predominância de um ou outro óxido, o que pode ser observado na intensidade dos picos no espectro.

As amostras de biodiesel de banha, mostram um comportamento mais estável, com menores variações de intensidade no espectro Raman em comparação com o Diesel. Os picos são menos pronunciados, sugerindo uma menor interação química com a superfície do aço. Isso indica que o biodiesel de banha é um lubrificante mais eficiente do ponto de vista de maior lubricidade e menor desgaste, formando uma camada de proteção mais homogênea na superfície de contato. O uso de banha parece reduzir a formação de subprodutos de oxidação, o que pode ser um sinal de menor desgaste em comparação com o diesel.

Os resultados para as amostras de biodiesel de soja também revelam um comportamento de menor reatividade em relação ao diesel. As intensidades observadas nos picos Raman são comparativamente mais baixas, sugerindo que o biodiesel de soja pode formar uma camada de lubrificação mais eficaz na superfície do aço, reduzindo a formação de óxidos e, portanto, o desgaste tribológico. Similarmente à banha, a soja apresenta um bom desempenho, com menor severidade de desgaste superficial.

As várias amostras de S10 apresentam uma variação de intensidade menor, mas ainda mais elevada do que os biodieseis, embora menos agressiva do que o Diesel puro. Isso sugere que o S10 tem um desempenho intermediário, melhor do que o Diesel puro em termos de proteção contra o desgaste, mas inferior aos óleos vegetais. O S10, ao reduzir o teor de enxofre, parece diminuir a agressividade química da interação com a superfície do aço, mas ainda há formação significativa de produtos de desgaste, como óxidos.

Os biodieseis (Banha, Soja, Canola) mostram uma menor formação de óxidos e uma menor intensidade nos picos de Raman, sugerindo que são mais eficazes na redução do desgaste tribológico no aço 52100. Eles parecem formar uma camada lubrificante mais estável e resistente ao desgaste, resultando em uma menor interação química (do oxigênio com a estrutura do aço) com a superfície de metal.

O diesel e S10 demonstram maiores intensidades nos picos de Raman, especialmente nas regiões associadas à formação de óxidos metálicos. Isso indica um maior desgaste e uma interação triboquímica mais agressiva com a superfície do aço, tornando-os menos eficazes como lubrificantes em comparação aos óleos vegetais.

6. CONCLUSÕES

Esta tese tem como objetivo principal a avaliação do desgaste por fricção oscilatória do aço ASTM 52100 lubrificado com diesel fóssil e biodieseis de diferentes matérias-primas e suas blends. A análise foi conduzida com base em uma metodologia rigorosa, envolvendo a caracterização detalhada dos combustíveis e a realização de ensaios de desgaste normatizados. As conclusões obtidas são fundamentais para compreender as propriedades tribológicas dos biodieseis e sua eficácia em comparação com o diesel fóssil, destacando-se os seguintes aspectos:

Caracterizar os biodieseis, determinando suas composições, teores de ésteres graxos, massas específicas, viscosidades cinemáticas e pontos de fluidez:

- As amostras de biodiesel foram produzidas e analisadas pelo Laboratório de Química Orgânica da Universidade Luterana do Brasil (ULBRA), Campus Canoas, conforme descrito no capítulo 4.

Determinar as condições de desgaste do sistema tribológico em termos de forças, coeficientes de atrito, volumes desgastados e mecanismos de desgaste:

- Desempenho tribológico dos biodieseis: Os resultados demonstraram que o biodiesel de banha de porco apresentou o melhor desempenho em termos de lubricidade, com o menor coeficiente de atrito entre os biocombustíveis testados. Contrariamente às expectativas levantadas pela revisão bibliográfica, que indicava o biodiesel de coco como superior devido à sua maior quantidade de oxigênio, esta característica apresentou uma oxidação acentuada no aço. O biodiesel de banha de porco superou-o em desempenho. Este achado sugere a necessidade de uma análise mais detalhada das propriedades dos biodieseis e sua interação com o material de contato.
- Impacto das propriedades dos biodieseis: A pesquisa confirmou que o coeficiente de atrito dos biodieseis está significativamente influenciado pela sua

composição química, especialmente pela presença de cadeias saturadas e suas características de viscosidade. O biodiesel de coco, apesar de seu alto teor de cadeias saturadas, apresentou desempenho inferior ao de outros biodieseis devido à predominância de ésteres de cadeia curta. A análise detalhada das características dos biodieseis e sua relação com o desempenho tribológico revela a importância da seleção adequada da matéria-prima para otimização da lubrificidade.

- Os biocombustíveis demonstraram uma taxa de desgaste menor em comparação com o diesel fóssil. O biodiesel de soja e banha apresentaram os menores volumes de desgaste, resultado que se deve à formação de camadas tribológicas mais eficientes, associadas à presença de esteres graxos de cadeia longa, como suportado pela literatura. O biodiesel de coco, por outro lado, exibiu um desgaste relativamente maior, o que pode ser explicado pela presença de ácidos graxos de cadeia mais curta, que tendem a formar camadas lubrificantes menos resistentes.

Correlacionar as características dos biodieseis e suas blends com os resultados dos ensaios de desgaste e os comportamentos tribológicos:

- A espectroscopia Raman mostrou claramente que os biodieseis de soja e banha, apresentam melhor eficiência lubrificante em termos de redução de desgaste e formação de óxidos, enquanto o diesel e o S10 são mais propensos a causar desgaste e danos tribológicos na superfície do aço 52100, revelando diferenças significativas na formação de produtos triboquímicos nas superfícies de contato. Os ensaios com diesel puro e suas variantes, como S10 e S500, apresentaram picos intensos característicos de óxidos de ferro, como magnetita (Fe_3O_4) e hematita (Fe_2O_3), evidenciando maior severidade de desgaste e reações oxidativas nas superfícies. Em contraste, os espectros de Raman das amostras expostas aos biodiesel de soja e banha, apresentaram picos menos intensos, sugerindo uma menor interação triboquímica e menor formação de óxidos. Esses resultados corroboram a literatura sobre a eficácia dos biolubrificantes na redução do desgaste tribológico. A análise comparativa entre diesel, suas variantes (S10 e S500) e os biocombustíveis demonstrou que o diesel gera uma maior formação de produtos oxidativos nas superfícies de contato. A intensidade mais elevada nos picos Raman dos ensaios com diesel

confirma essa maior tendência de degradação oxidativa. Os biocombustíveis, por outro lado, apresentaram uma menor formação de óxidos e menor taxa de desgaste, consolidando-se como alternativas mais eficientes em termos tribológicos e de sustentabilidade.

Estabelecer um ranking dos melhores desempenhos em termos de lubrificação:

- O biodiesel de banha de porco apresentou o menor coeficiente de atrito entre os lubrificantes testados, sendo considerado o mais eficaz na redução do atrito em superfícies de aço ASTM 52100. Esse comportamento está alinhado com a teoria, que sugere que ácidos graxos saturados presentes no biodiesel formam filmes lubrificantes mais estáveis e eficazes. O diesel puro, por outro lado, apresentou os maiores valores de COF, evidenciando seu desempenho inferior como lubrificante em sistemas tribológicos, devido à falta de aditivos de lubricidade e sua propensão a reações oxidativas, apontando a superioridade dos biodieseis em termos de propriedades de lubricidade. Essa conclusão é consistente com as propriedades conhecidas dos biodieseis, como o aumento do número de cetano e do ponto de fulgor, que contribuem para uma melhor performance em comparação com o diesel fóssil.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade ao trabalho desenvolvido nesta tese, diversas abordagens podem ser exploradas. Em primeiro lugar, seria valioso investigar a estabilidade oxidativa dos biodieseis, uma vez que essa propriedade afeta a durabilidade e o desempenho dos combustíveis a longo prazo. Além disso, a realização de ensaios em condições operacionais reais, que incluam variações de temperatura, pressão e carga, pode oferecer uma visão mais prática sobre o desempenho dos biodieseis em situações de uso cotidiano.

Outra direção promissora seria a exploração de novas matérias-primas e processos de produção para os biodieseis, como óleos residuais ou algas, que podem oferecer melhor desempenho ou maior sustentabilidade. A adição de aditivos aos biodieseis também pode ser investigada, com o objetivo de melhorar propriedades como a lubricidade e a estabilidade oxidativa, tornando esses combustíveis mais competitivos em relação ao diesel fóssil.

Além disso, um estudo mais aprofundado sobre a interação entre biodiesel e diferentes materiais de contato pode ajudar na escolha de materiais mais adequados para sistemas que utilizam biodiesel.

Por fim, é recomendável realizar uma avaliação do impacto ambiental e econômico do uso de biodieseis, incluindo análise da pegada de carbono e dos custos de produção, para estabelecer sua viabilidade econômica e benefícios ambientais. Essas abordagens complementarizam e expandiriam o conhecimento atual, promovendo o desenvolvimento de soluções mais eficazes e sustentáveis para a área de lubrificação e combustíveis alternativos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRÉ, L. Estudo das propriedades tribológicas de biodiesel e suas blends. *Journal of Renewable Energy*, v. 45, p. 130-145, 2018.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 50, de 23 de dezembro de 2013. Dispõe sobre a especificação de biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2014. *Diário Oficial da União: Seção 1, Brasília, DF, 24 dez. 2013.*

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 16, de 29 de março de 2018. Estabelece a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2018. *Diário Oficial da União: Seção 1, Brasília, DF, 30 mar. 2018.*

ASTM A 295. Standard Specification for High-Carbon Anti-Friction Bearing Steel. ASTM International, 2018.

ASTM D 97 - 17 Standard test method for pour point of petroleum products. ASTM International, 2017.

ASTM D 1298-17 - ASTM, C. Standard test method for density of hydraulic cement. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2017.

ASTM D 455. Standard Test Method for Distillation of Liquid Chemicals. ASTM International, 2021.

ASTM D 6079 - 11 Standard test method for evaluating lubricity of diesel fuels by the high-frequency reciprocating rig (HFRR). ASTM International, 2011.

- ASTM D 7755 - 11 Standard practice for determining the wear volume on standard test pieces used by high-frequency, linear-oscillation (SRV) test machine. ASTM International, 2011.
- ASTM G 133 - 05 Standard test method for linearly reciprocating ball-on-flat sliding wear. ASTM International, 2005.
- AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 33, n. 3, p. 233-271, 2007.
- ARAÚJO, G. S.; CARVALHO, R. H. R. DE; SOUSA, E. M. B. D. Produção de biodiesel a partir de óleo de coco (*Cocos nucifera* L.) bruto. In: *Anais do 2º International Workshop: Advances in Cleaner Production. Key Elements for a Sustainable World: Energy, Water and Climate Change*. São Paulo, Brasil, 2009. p. 1-8.
- BATTIST, D. S.; NAYLOR, R. I. Historical warnings of future food insecurity with unprecedented seasonal heat. *Science*, v. 323, p. 240-244, 2009.
- BRAUN, J. V. et al. Oxidative stability and cold filter plugging point of biodiesel blends derived from fats and soy oil. *Química Nova*, v. 43, n. 9, p. 1246-1250, 2020.
- CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Transactions of the ASAE*, v. 44, n. 6, p. 1429-1436, 2001.
- CHOURASIA, S.; PATEL, P. D.; LAKDAWALA, A.; PATEL, R. N. Study on tribological behavior of biodiesel–diethyl ether (B20A4) blend for long run test on compression ignition engine. *Fuel*, v. 230, p. 64-77, 2018.
- CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento de safra brasileira: grãos. *Safra 2020 / 21*, v. 8, n. 4, 2021.

- DE OLIVEIRA, D. M. et al. Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica. *Química Nova*, v. 36, n. 5, p. 734-737, 2013.
- DE MORI, C. et al. Levantamento de ações de controle de doenças de canola utilizadas por produtores no Sul do Brasil. In: *Anais do SIMPÓSIO BRASILEIRO DE CANOLA*. Passo Fundo, Brasil, 2017. p. 59-67.
- DAVIS, J. R. *Heat-Resistant Materials*. ASM International, 2001.
- EMBRAPA. Suinocultura. Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/criacoes/suinos>. Acesso em: 16 nov. 2022.
- FARIAS, A. C. M. de; SANTANA, J. S. de; OLIVEIRA FILHO, M. F.; SANTANA, J. S. de; BARBOSA, C. R. F.; MEDEIROS, J. T. N. de. Os combustíveis verdes do Brasil – Avaliação da lubricidade do biodiesel B5 e óleos de mamona e coco. *Holos*, v. 27, n. 3, p. 183-193, 2011.
- FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. Investigation of friction and wear characteristics of palm biodiesel. *Energy Conversion and Management*, v. 67, p. 251-256, 2013.
- FAZAL, M. A.; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H. A critical review on the tribological compatibility of automotive materials in palm biodiesel. *Energy Conversion and Management*, v. 79, p. 180-186, 2014.
- FOX, J. M.; Stachowiak, G. W. "Vegetable oil-based lubricants: A review of oxidation." *Tribology International*, v. 40, n. 5, p. 1035-1046, 2007.
- GAIN REPORT NL1013. EU-27 Annual Biofuels Report. Disponível em: https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/report/downloadreportbyfilename?filename=Biofuels%20Annual_The%20Hague_EU-27_6-22-2011.pdf.

- GELLER, D. P.; GOODRUM, J. W. Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity. *Fuel*, v. 83, n. 17, p. 2351-2556, 2004.
- GUZATTO, R. et al. The use of a modified TDSP for biodiesel production from soybean, linseed, and waste cooking oil. *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 2083-2088, 2011.
- Haas, M. et al. The future of biofuels. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 3, n. 5, p. 377-395, 2009.
- HANESCH, Monika. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy) hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophysical Journal International*, v. 177, n. 3, p. 941-948, 2009.
- HOSSEINPOUR, S. et al. Exact estimation of biodiesel cetane number (CN) from its fatty acid methyl esters (FAMES) profile using partial least square (PLS) adapted by artificial neural network (ANN). *Energy Conversion and Management*, v. 124, p. 389-398, 2016.
- HOLMBERG, K. *Tribology of Mechanical Systems: A Guide to Present and Future Technologies*. Elsevier, 2020.
- HUANG, D; ZHOU, H.; LIN, L. Biodiesel: an alternative to conventional fuel. *Energy procedia*, v. 16, p. 1874-1885, 2012.
- HUTCHINGS, I. M. *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*. CRC Press, 3. ed., 2017.
- IBETO, C. N.; OKOYE, C. O. B.; OFOEFULE, A. U. Comparative study of the physicochemical characterization of some oils as potential feedstock for biodiesel production. *International Scholarly Research Notices*, v. 2012, p. 1-5, 2012.
- IPEA. *Emissões de gases de efeito estufa no Brasil: 2011*. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, 2011.

- JUBB, Aaron M.; ALLEN, Heather C. Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 2, n. 10, p. 2804-2812, 2010.
- KATO, K. Classification of wear mechanisms/models. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, v. 216, n. 6, p. 349-355, 2002.
- KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*, v. 86, n. 10, p. 1059-1070, 2005.
- KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Lubricity of components of biodiesel and petrodiesel. The origin of biodiesel lubricity. *Energy & Fuels*, v. 19, p. 1192-1200, 2005.
- KUMAR, A. Comparative analysis of biodiesel and conventional diesel: Performance, emissions and wear. *Energy Conversion and Management*, v. 112, p. 1305-1314, 2016.
- KUMAR, A. et al. Wear and friction characteristics of Jatropha biodiesel blends. *Tribology Letters*, v. 62, n. 2, p. 1-15, 2016.
- LAPUERTA, M. et al. Effect of fatty acid composition of methyl and ethyl esters on the lubricity at different humidities. *Fuel*, v. 184, p. 202-210, 2016.
- LIU, S. et al. Toward a “Green Revolution” for Soybean. *Molecular Plant*, v. 13, n. 5, p. 688-697, 2020.
- LUO, K. Evaluation of biodiesel lubricity using high-frequency reciprocating rig (HFRR). *Fuel*, v. 104, p. 523-529, 2013.
- MADHU, S. R. D. & NANTHAGOPAL, K. Tribological aspects of biofuels – A review. *Fuel*, v. 258, p. 116066, 2019.

- MARTYR, A. J. Engine Testing: Theory and Practice. 3. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2007.
- MOSER, B. R. Biodiesel production, properties, and feedstocks. In *Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant*, v. 45, n. 3, p. 229-266, 2009.
- MAZZINI, L. A. Biodiesel. 3º Escola do Biodiesel, CIENTEC, Porto Alegre, 2013.
- MILAZZO, M. F. et al. Sustainable soy biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, p. 806-852, 2013.
- MUJTABA, M. A. et al. Effect of additivized biodiesel blends on diesel engine performance, emission, tribological characteristics, and lubricant tribology. *Energies*, v. 13, n. 13, p. 3375, 2020.
- MUJADA, M. A. et al. Effect of alcoholic and nano-particles additives on tribological properties of diesel–palm–sesame–biodiesel blends. *Energy Reports*, v. 7, p. 1162–1171, 2021.
- RAMOS, M. J. et al. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 1, p. 261-268, 2009.
- SANTOS, S. et al. Sodium Glyceroxide: An Efficient Homogeneous Alkaline Catalyst for Biodiesel Synthesis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 35, n. 7, p. e-20240013, 2024.
- SHARMA, Rajesh V.; SOMIDI, Asish KR; DALAI, Ajay K. Preparation and properties evaluation of biolubricants derived from canola oil and canola biodiesel. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 63, n. 12, p. 3235-3242, 2015.
- SUKJIT, E. et al. Improvement of the tribological behaviour of palm biodiesel via partial hydrogenation of unsaturated fatty acid methyl esters. *Wear*, v. 426, p. 813-818, 2019.

Thinaharan, C., George, R. P., & Philip, J. (2020). In situ Raman spectroscopic analysis on carbon steel, immersed in aqueous solutions at different pH and anions. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29, 2792-280.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Av. Ipiranga, 6681 – Prédio 1 – Térreo
Porto Alegre – RS – Brasil
Fone: (51) 3320-3513
E-mail: propesq@pucrs.br
Site: www.pucrs.br