

COMPARATIVO DA LUBRICIDADE DE MATERIAIS DE REFERÊNCIA DE BIODIESEL PELA CURVA DE STRIBECK¹

Marcia Marie Maru²
Rafael Mello Trommer²
Flávia Aparecida Almeida³
Carlos Alberto Achete⁴

Resumo

Neste trabalho são apresentados os resultados de lubricidade de materiais de referência de biodiesel puros e em mistura B20 com combustível diesel. A lubricidade foi caracterizada em termos de diâmetro médio de desgaste da esfera, bem como de coeficiente de atrito em função da velocidade de ensaio (curva de Stribeck) em ensaios de esfera-contra-disco. As diferenças no atrito e no desgaste resultantes com os diferentes combustíveis foram comparadas com resultados de ensaios de lubricidade conforme método descrito na norma ASTM 6079. Os combustíveis foram caracterizados por calorimetria diferencial de varredura e variações ocorridas nos ensaios são discutidas. Como resultado geral, além do procedimento de ensaio em si, foi também delineado o procedimento de análise de resultados, englobando microscopia óptica e perfilometria para determinar o desgaste.

Palavras-chave: Lubricidade; Biodiesel; Stribeck.

LUBRICITY COMPARISON OF REFERENCE MATERIALS FOR BIODIESEL BY STRIBECK CURVE

Abstract

This paper presents the results of lubricity of reference materials of pure biodiesel and B20 blended with diesel fuel. The lubricity was characterized in terms of ball wear diameter and coefficient of friction as a function of speed (Stribeck curve), in ball-on-disk tests. The differences in friction and wear resulting from the different fuels are compared with the results from lubricity tests by the ASTM 6079 method. The fuels were characterized by differential scanning calorimetry and variations occurred after the tribological tests are discussed. As a general result, an alternative method for lubricity test of fuels was established, considering yet analysis of friction and wear by optical microscopy and profilometry.

Key words: Lubricity; Biodiesel; Stribeck.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Dr.Eng., Pesquisador-Tecnologista do Inmetro/Dimci/Labit

³ Dr.Eng., Pesquisadora em nível de Pós-Doutorado do CICECO/Universidade de Aveiro - Portugal

⁴ Professor Titular do PPGEM-COPPE-UFRJ, Coordenador do Programa de Infraestrutura do Inmetro/Dimci

1 INTRODUÇÃO

Tendo em vista as necessidades ambientais atuais, materiais de substituição ao combustível fóssil são cada vez mais procurados. Em substituição ao diesel, o biodiesel vem sendo vastamente estudado. Para que o biodiesel seja produzido, óleos vegetais e animais são submetidos a uma reação química com um álcool em presença de um catalisador, denominada transesterificação.⁽¹⁾ Por ser miscível ao diesel, em muitos países o biodiesel vem sendo utilizado em misturas com o diesel. Os materiais de biodiesel em geral proporcionam às misturas um aumento na lubricidade do combustível.⁽²⁻⁴⁾ A lubricidade do combustível é importante visto que funciona como lubrificante dos componentes do sistema de injeção no caso dos motores diesel.⁽⁵⁾ A medição da lubricidade do combustível é realizada em escala laboratorial em ensaios tribológicos,⁽⁶⁾ em que esta pode ser medida indiretamente pela medição do tamanho da marca do desgaste resultante do ensaio, tais como no ensaio HFRR (*high frequency reciprocating rig*),⁽⁷⁾ ou pela medição da carga limite para atingir um determinado valor de coeficiente de atrito, como no ensaio SLBOCLE (*scuffing load ball on cylinder lubricity evaluator*).⁽⁸⁾ Ambos os ensaios avaliam a capacidade lubrificante do combustível fazendo uso de diferentes parâmetros tribológicos em situações de lubrificação limítrofe.^(7,8) Diversos são os trabalhos encontrados de estudos de lubricidade utilizando esses sistemas de ensaio com variados tipos de biodiesel e misturas diesel-biodiesel.⁽⁹⁻¹²⁾ As diferenças na lubricidade entre tipos de biodiesel são atribuídas à própria composição do biodiesel, como os graus de insaturação das moléculas que compõem o material, além de outras características, como a presença de ácidos graxos livres, glicerídeos e glicerol.⁽¹³⁾ Na prática, os componentes lubrificados podem operar sob condições variadas de lubrificação, podendo ir desde a lubrificação limítrofe nos momentos de parada e início de operação, até a um regime de lubrificação hidrodinâmica sob operação contínua, como ocorre em sistemas de mancais deslizantes. Nesse caso, é de interesse tecnológico conhecer a resposta do atrito nos diferentes regimes de lubrificação. Um método que permite conhecer o comportamento do atrito em diferentes regimes é a curva de Stribeck.⁽¹⁴⁾ No presente trabalho, a lubricidade de dois tipos de biodiesel comercializados como materiais de referência foi avaliada em termos do desgaste e do coeficiente de atrito a partir da curva de Stribeck.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras de três tipos de combustível nos ensaios de lubricidade pelo método Stribeck: diesel, biodiesel de soja e biodiesel de sebo, tanto puros como misturas B20 (20% de biodiesel e 80% de diesel em volume). Os biodieseis são materiais de referência desenvolvidos pelo Nist (*National Institute of Standards and Technology* - EUA) em parceria com o Inmetro e comercializados pelo Nist sob a designação SRM 2772 (biodiesel de soja⁽¹⁵⁾) e SRM 2773 (biodiesel de sebo animal⁽¹⁶⁾). De acordo com os respectivos certificados, os biodieseis são ésteres metílicos, com uma maior quantidade de tipos de ésteres no biodiesel de sebo. Já quanto aos ésteres insaturados, observa-se maior quantidade no biodiesel de soja, principalmente do ácido linoleico (523 g/kg no biodiesel de soja contra 226 g/kg no biodiesel de sebo). A Figura 1 apresenta as maiores diferenças dos ácidos graxos constituintes dos biodieseis, destacando como a maior delas o ácido linoleico. A viscosidade cinemática de ambos é muito similar, por volta de 4 mm²/s a 40 °C, com uma pequena diferença a 20°C (7,1 mm²/s para biodiesel de sebo e 6,4 mm²/s para

o de soja). O biodiesel de sebo contém uma quantidade de enxofre (7,4 mg/kg), não mencionado no biodiesel de soja. Outra diferença é na quantidade de glicerina livre, muito maior no biodiesel de soja (164 mg/kg no soja contra 12 mg/kg no sebo). As características mencionadas (quantidade de ésteres insaturados, viscosidade cinemática, presença de enxofre e quantidade de glicerina livre) estão entre as principais características que afetam o desempenho tribológico e, portanto, da lubrificidade dos materiais fluidos operando em condição de atrito.⁽¹³⁾

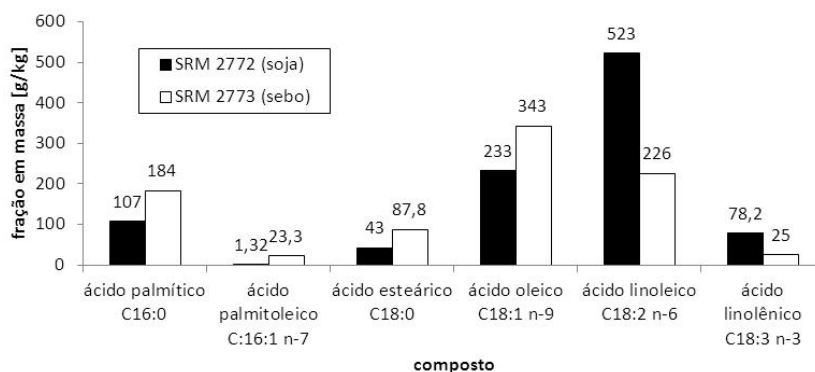


Figura 1: Ésteres metílicos de ácidos graxos presentes nos biodieseis de soja e sebo.^(14,15)

O combustível diesel utilizado nos ensaios é composto de hidrocarbonetos saturados (63%), aromáticos (35%) e olefinas, com baixo conteúdo de enxofre (0,03% em peso) e viscosidade de 2,5 cSt a 40°C e é utilizado como padrão para calibração de equipamentos de medição de índice de cetano de combustíveis utilizados em motores diesel.

Os ensaios foram realizados no equipamento CETR UMT3 com o módulo esfera-sobre-disco rotativo cíclico alternado, lubrificado por banho (14 ml de fluido), sob temperatura ambiente (20°C) e aquecido a 60°C. O disco foi de aço AISI 52100, diâmetro 70 mm, temperado e revenido para dureza nominal de 62 HRC, com acabamento retificado com uma rugosidade média Ra de 0,14 µm. A esfera foi a de rolamentos de esferas, diâmetro 6,35 mm, com dureza média nominal de 60 HRC. Ambos os corpos-de-prova foram limpos previamente aos ensaios utilizando-se desengordurantes apropriados e secos conforme o procedimento descrito na norma ASTM D 6079.⁽⁷⁾

Para obtenção dos valores de coeficiente de atrito da curva de Stribeck utilizou-se uma carga normal constante de 4 N e a velocidade de rotação do disco foi variada em revoluções cíclicas alternadas entre 1 rpm e 750 rpm, em dois raios (15 mm e 20 mm), mantendo-se 2 min em cada rotação. Previamente à etapa de variação da rotação procedeu-se ao assentamento das superfícies em rotações cíclicas alternadas por 60 min em 50 rpm e 15 min em 600 rpm, para cada raio.

Para estabelecer referências, foram realizados também ensaios com fluidos padrões de alta lubrificidade “ASTM D 6079 A” (combustível diesel com 0,4% em peso de enxofre e viscosidade de 2-4 cSt a 40°C) e baixa lubrificidade “ASTM D 6079 B” (hidrocarboneto isoparafínico com viscosidade de 2,6 cSt a 40 °C), comercializados pela empresa PCS Instruments. Esses fluidos são utilizados como referência para ensaios de lubrificidade pelo método HFRR descrito na norma ASTM D 6079⁽⁷⁾ que determina a lubrificidade pela medição do diâmetro da marca de desgaste da esfera com um microscópio óptico, tomando-se a média de duas medidas, uma paralela e outra ortogonal ao deslizamento. Para efeito comparativo, foram também realizados ensaios com o método HFRR, que consiste em um ensaio esfera-sobre-disco, com movimento linear oscilatório de 1 mm de curso a 50 Hz e 200 g de carga, com esfera

de rolamento de aço AISI 52100, diâmetro 6 mm, dureza nominal de 62HRC, e disco de aço AISI 52100 polido, dureza nominal de 200 HV(30), nas temperaturas de 25°C e 60°C.

A microscopia óptica foi realizada utilizando o microscópio óptico Olympus BX51M com ampliação de 100x; a medição do desgaste foi realizada utilizando o software Image Pro. Perfis tridimensionais do desgaste foram obtidos com o perfilômetro PGI 830 Taylor Hobson.

Os fluidos foram analisados antes e após os ensaios tribológicos pela técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC), para verificação de possíveis modificações químicas dos mesmos. As análises de DSC foram conduzidas utilizando o equipamento DSC Q2000 da TA Instruments, com o acessório de refrigeração RCS, previamente calibrado com padrões. Os ensaios foram realizados sob fluxo de N₂ (50 ml/min), resfriando a amostra a uma taxa de 0,5°C/min até a temperatura de -90°C e novamente aquecidas até 20°C sob a mesma taxa.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise do Desgaste

As fotomicrografias das áreas de desgaste resultantes nas esferas ensaiadas com os fluidos de referência da ASTM estão apresentadas na Figura 2. Essa Figura também mostra os valores do diâmetro médio da marca de desgaste da esfera. Quatro aspectos são evidenciados nessa Figura: 1) tamanho da área de desgaste, maior no método Stribeck devido à maior carga do ensaio; 2) formato da área, geometricamente mais definida no método Stribeck, 3) diferenciação da lubricidade entre os fluidos A e B, maior no método Stribeck; 4) delimitação da marca de desgaste, mais claramente definida no método Stribeck, proporcionando maior confiança na medição do tamanho da marca. Os fatores mencionados são características que podem vir a favorecer a diminuição da incerteza na determinação da lubricidade pelo método Stribeck.

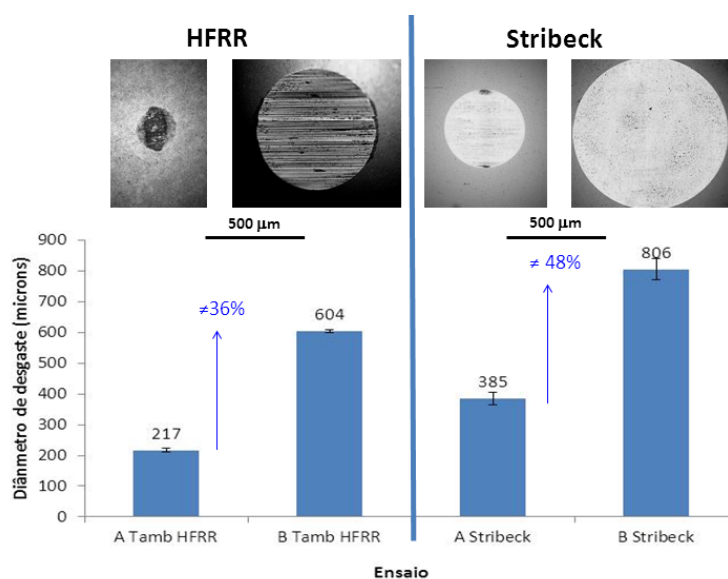


Figura 2: Comparação da lubricidade dos fluidos ASTM D6079 A e ASTM D 6079 B medida pelo desgaste da esfera. Barras de erro: desvio-padrão da média de 2 ensaios.

No 2º ponto mencionado, a forma elíptica do desgaste da esfera, gerada no método HFRR indica desgaste também do contra-corpo (Figura 3f), fator que não é considerado na lubricidade do fluido por esta técnica segundo a norma ASTM D 6079.⁽⁷⁾ Já no método Stribeck, o desgaste do contra-corpo ocorreu no nível das asperezas da rugosidade resultante do acabamento da superfície. Um exemplo do desgaste no disco obtido por este método com fluido A pode ser visto na Figura 3a e a esfera correspondente na Figura 3b. Tanto o perfil 3D medido no disco (Figura 3d) como o perfil 2D correspondente (Figura 3e) mostram que o sulco de desgaste é de fato imperceptível, diferentemente do sulco formado no disco ensaiado pelo método HFRR (Figura 3f). Logo, desprezar o desgaste do contra-corpo não implica em erros significativos na determinação da lubricidade pelo método Stribeck.

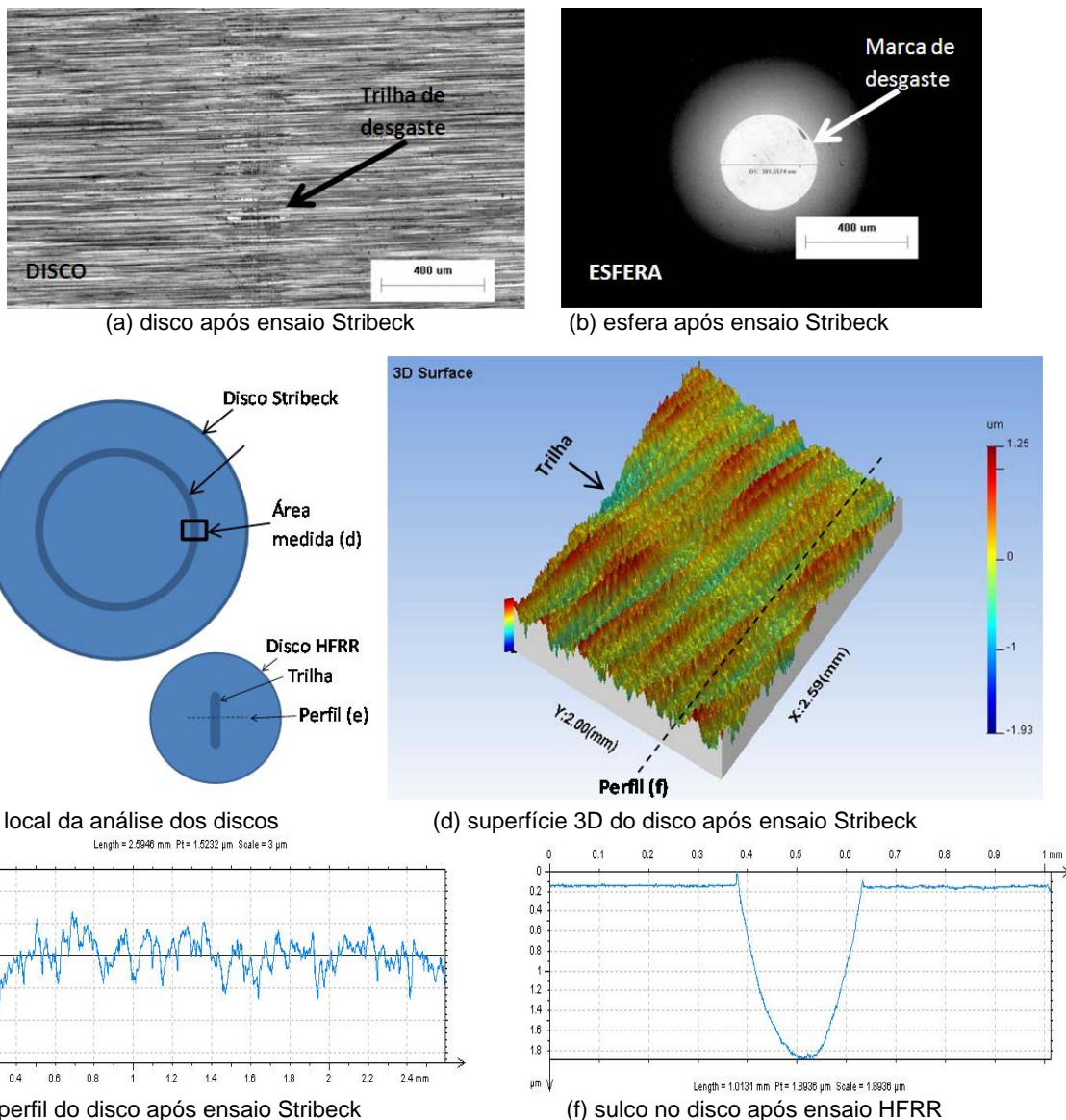


Figura 3: Imagem de microscópio óptico após ensaio Stribeck com fluido padrão de alta lubricidade do (a) disco e (b) esfera; (c) local da medição nos discos de ambos métodos; (d) superfície 3D do disco após ensaio Stribeck; perfis de rugosidade do disco na região da trilha de desgaste após ensaio (e) HFRR, (f) Stribeck.

As Figuras 4 e 5 mostram as marcas de desgaste e os valores do diâmetro médio resultantes nas esferas ensaiadas com combustível diesel e biodiesel de soja e sebo à temperatura ambiente e a 60°C pelos métodos HFRR e Stribeck, respectivamente. À temperatura ambiente, nota-se que os diâmetros médios medidos com os três fluidos têm valores próximos ao fluido “ASTM D6079 A” para ambos os métodos, o que indica serem tanto o diesel como os biodieseis combustíveis de alta lubrificidade. Entretanto, considerando os valores médios, nota-se um valor menor de desgaste com o biodiesel de soja no ensaio a 60°C. Também quando utilizado em mistura B20, conforme a Figura 5 (7^a coluna), nota-se também a maior lubrificidade do biodiesel de soja a 60°C. A imagem correspondente revela uma superfície escurecida quando observada em microscópio óptico, indicando um mecanismo de desgaste diferenciado, que está em estudo. Já com o combustível diesel o aquecimento a 60°C causa uma elevada dispersão no diâmetro médio com ambas as técnicas (2^a coluna das Figuras 4 e 5), o que mostra uma boa correlação dos resultados entre as duas técnicas utilizadas para determinação da lubrificidade.

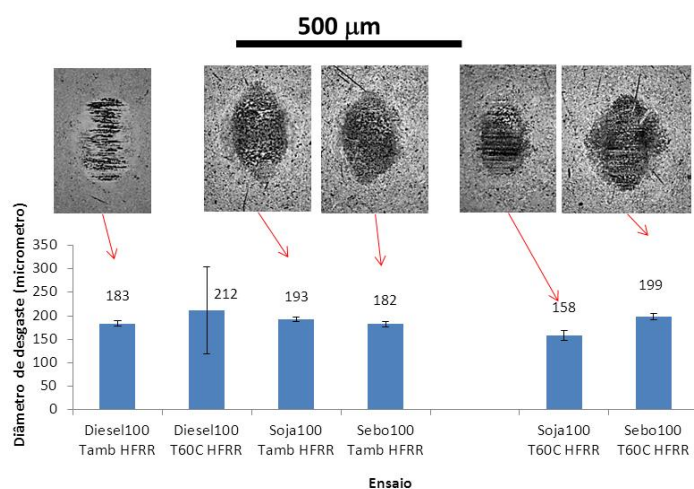


Figura 4: Diâmetro de desgaste das esferas após ensaio pelo método HFRR com combustíveis puros, à temperatura de 25 °C (indicada como ambiente) e 60 °C. Barras de erro: desvio-padrão da média de 2 ensaios.

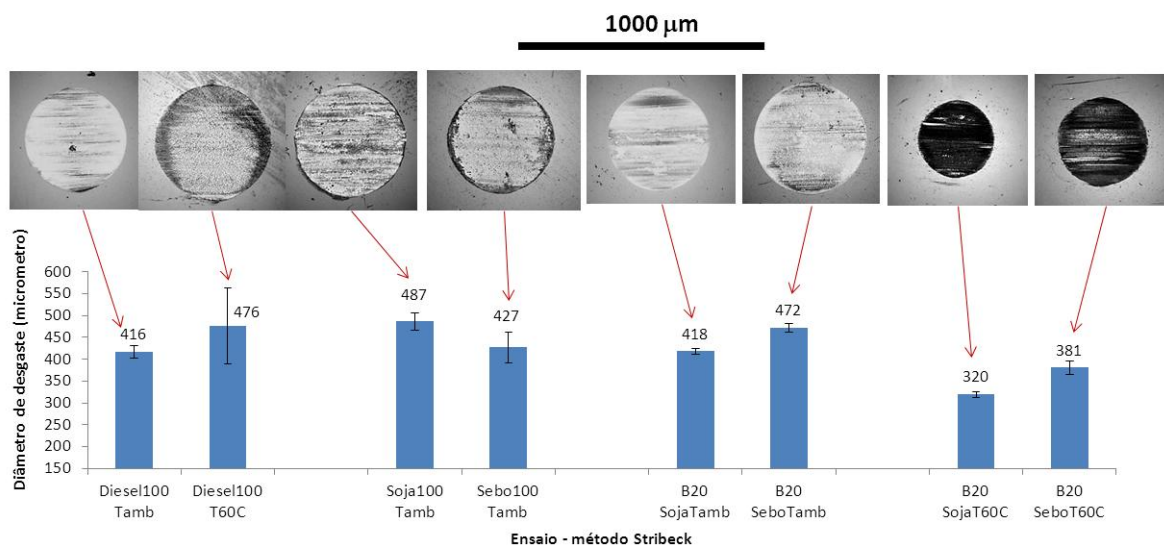


Figura 5: Diâmetro de desgaste das esferas após ensaio pelo método Stribeck com fluidos puros à temperatura ambiente e com misturas B20 à temperatura ambiente e a 60°C. Barras de erro: desvio-padrão da média de 2 a 4 ensaios.

A técnica de perfilometria foi utilizada para avaliar a forma geométrica da marca de desgaste resultante nas esferas. A Figura 6 ilustra a diferença observada entre as marcas resultantes de um ensaio Stribeck e um HFRR. Na análise do perfil das marcas de desgaste nas esferas (Figura 6a, c) nota-se que é possível verificar a formação de uma calota circular de base aproximadamente plana nos ensaios pelo método Stribeck, decorrente do desgaste mínimo do contra-corpo (Figura 3a, 3d, 3e). A análise perfilométrica também mostra que pelo método HFRR não há a formação de uma calota e o desgaste na esfera é mínimo, detectável somente após a remoção da forma esférica feita pelo software dedicado ao perfilômetro (Figuras 6d, 6f). Nesse caso, o desgaste é decorrente também do desgaste do contra-corpo (disco), que não é contabilizado na lubricidade pelo método HFRR.

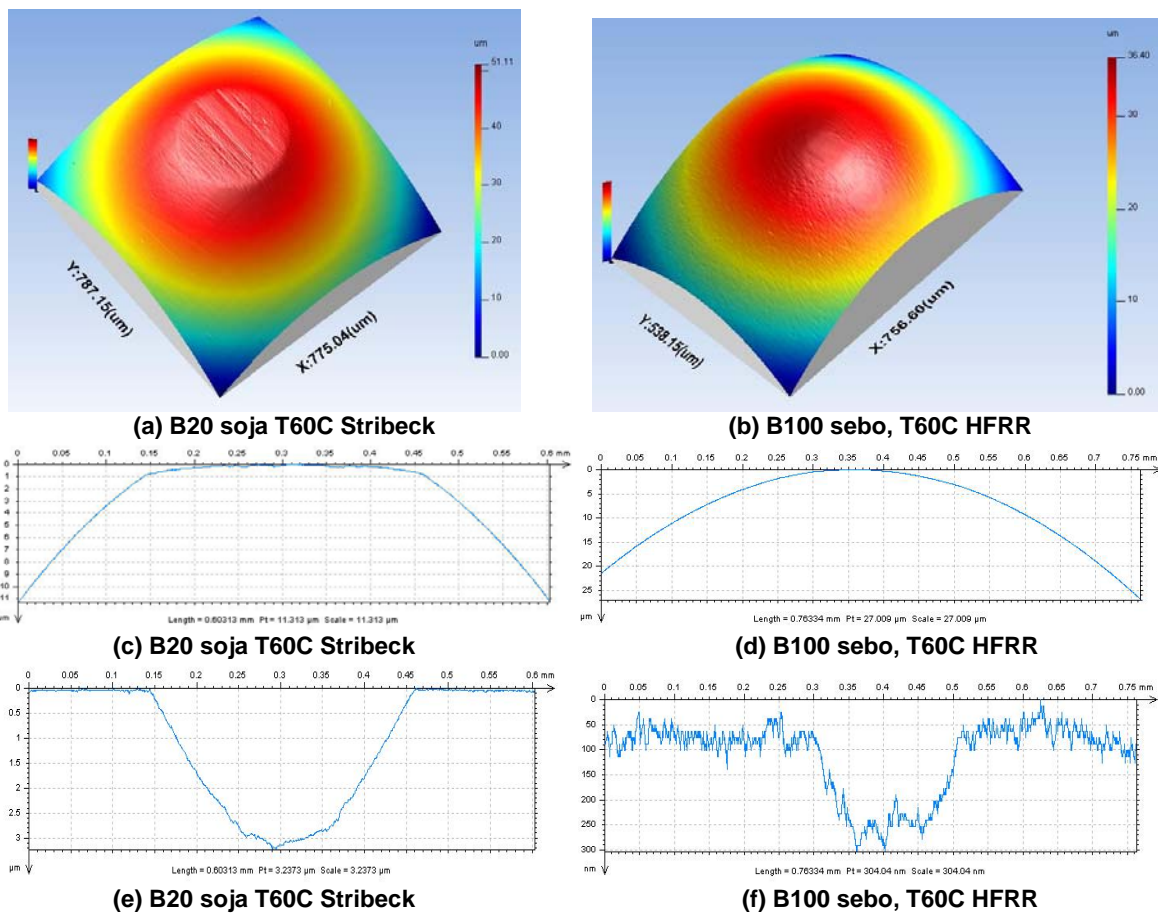


Figura 6: Perfil do desgaste nas esferas após ensaios pelo método Stribeck (fluido B20 soja, T60C) e HFRR (fluido B100 sebo, T60C). (a, b) tridimensional; (c, d) bidimensional; (e, f) bidimensional após a remoção da forma esférica.

3.2 Análise do Coeficiente de Atrito

O conhecimento do desempenho lubrificante de um fluido pode ser complementado pela medição do coeficiente de atrito (COF – *coefficient of friction*). O método HFRR permite a obtenção do COF médio referente aos 75 minutos de ensaio, ainda que este não seja considerado na determinação da lubricidade por este método. Já o método Stribeck permite a observação do comportamento do COF em diferentes velocidades de operação. O conhecimento desse comportamento é importante na lubricidade, pois pode haver sistemas que operam sob regime de baixo desgaste,

porém com alto atrito, o que pode ser prejudicial em algumas aplicações na prática, como seria no caso dos motores Diesel, onde o combustível opera lubrificando uma série de componentes em atrito. A Figura 7 apresenta os valores de COF dos fluidos de referência da ASTM obtidos pelo método HFRR (Figura 7a) e pelo método Stribeck (Figura 7b). Observa-se uma grande diferença entre os fluidos e, pelo método Stribeck, é possível identificar que essa diferenciação ocorre apenas na faixa de baixa rotação. Esses gráficos podem ser denominados de curvas de Stribeck.

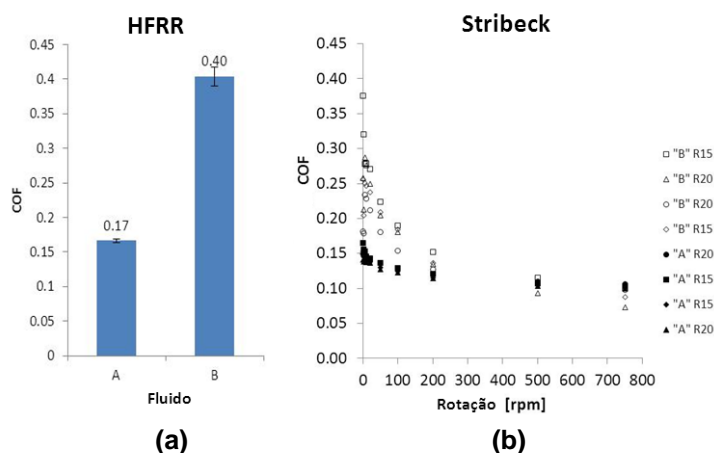


Figura 7: Coeficiente de atrito médio (COF) dos fluidos de referência pelo método (a) HFRR (barras de erro: desvio-padrão da média de 2 ensaios) e (b) Stribeck.

A Figura 8 apresenta as curvas de Stribeck obtidas dos ensaios com o combustível diesel e com os biodieseis. Alguns pontos podem ser destacados:

- COF diminui com o aumento da rotação do disco para todos os combustíveis; comportamento típico de curvas de Stribeck para a faixa de condições de lubrificação limítrofe à lubrificação elastohidrodinâmica ou mista;⁽¹⁴⁾
- COF para o diesel independe da temperatura de ensaio, exceto na faixa de rotações mais baixas, onde COF é menor na temperatura de 60°C;
- COF para ambos os biodieseis à temperatura ambiente é menor do que com diesel, por toda a faixa de rotações;
- COF (temperatura ambiente) com biodiesel de soja é maior que com biodiesel de sebo, principalmente na faixa de baixas rotações;
- mistura B20 diminui COF do diesel puro somente na faixa de baixas rotações; e
- COF para as ambas as misturas B20 não é afetado pela temperatura, exceto uma pequena tendência de elevação vista com o B20 de biodiesel de soja na faixa de altas rotações.

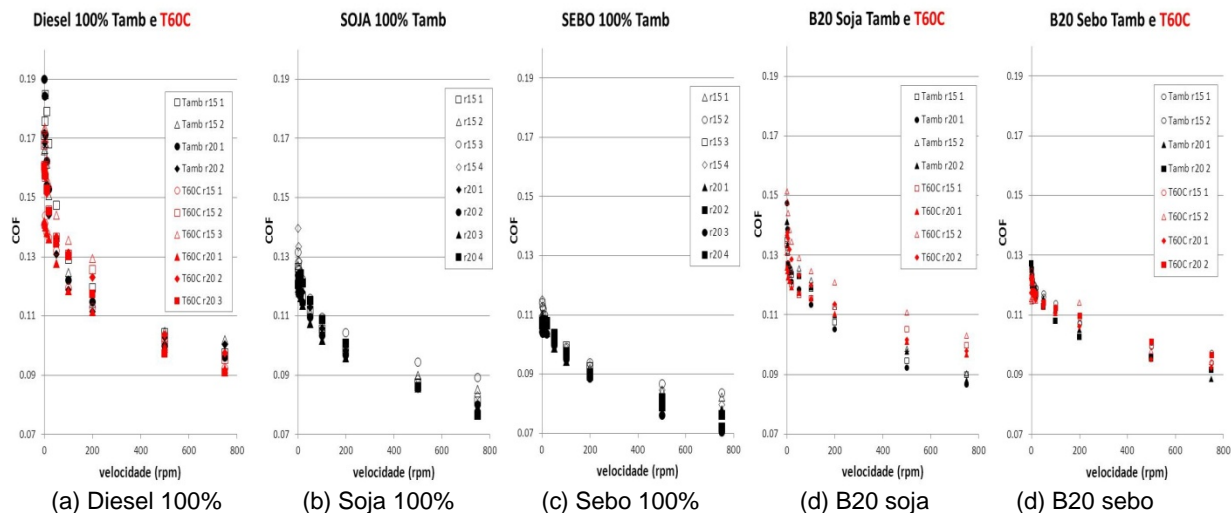


Figura 8: Curvas de Stribeck resultantes dos ensaios com os combustíveis (a) diesel 100%, (b) soja 100%, (c) sebo 100% (d) B20 soja (e) B20 sebo. Cor preta: temperatura ambiente (20°C), cor vermelha: temperatura de 60°C.

A Figura 9 apresenta os valores de COF medidos na faixa das rotações mais baixas (1 rpm, 2 rpm e 5 rpm). Comparados ao diesel, observam-se valores menores com ambos os biodieseis. Também pode ser visto uma tendência a valores menores de COF com o biodiesel de sebo. O comportamento de COF na Figura 8 e o detalhe em baixas rotações na Figura 9 formam um conjunto de dados complementares à simples medição da marca de desgaste (Figura 5), que revelam com mais clareza o melhor desempenho lubrificante dos biodieseis e, portanto, de melhor lubricidade, comparado ao diesel puro.

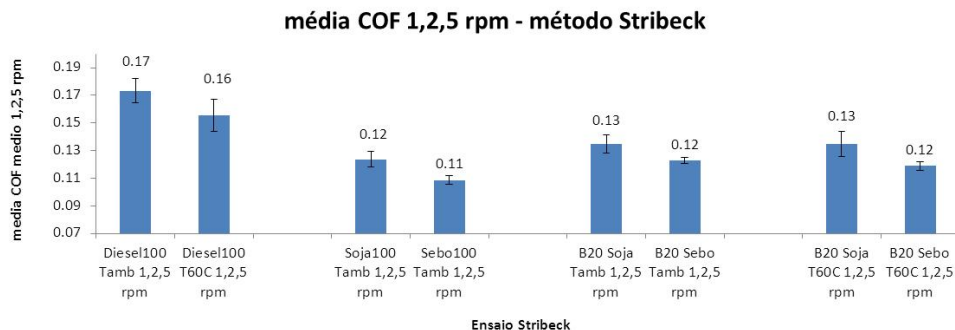


Figura 9: Valores de COF medidos na faixa de baixas rotações (1,2,5 rpm). Barras de erro: desvio-padrão da média de dois ensaios.

3.3 Análise dos Fluidos por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A técnica DSC foi utilizada com o objetivo de se verificar diferenças ou modificações no comportamento térmico dos materiais fluidos decorrentes dos ensaios de lubricidade pelo método Stribeck. As Figuras 10 e 11 mostram os resultados obtidos do resfriamento e posterior aquecimento em condições controladas, monitorando-se o fluxo de calor em cada temperatura. Os dados mais relevantes são observados na curva de resfriamento, onde são observados picos relativos aos fenômenos de cristalização dos constituintes dos fluidos. Nota-se que para ambos os fluidos (Figura 10) ocorre um ligeiro aumento das temperaturas de cristalização dos ésteres metílicos insaturados e da temperatura inicial de cristalização (T_c , correspondente aos ésteres saturados) após terem sido utilizados no ensaio de lubricidade. No caso

do biodiesel de soja (Figura 10a), observa-se um aumento de -57°C para -55°C da temperatura de cristalização associada principalmente ao linoleato de metila⁽¹⁶⁾ e aumento da T_c de $-3,5^{\circ}\text{C}$ para $-1,7^{\circ}\text{C}$. Já para o biodiesel de sebo (Figura 10b), há um aumento de -66°C para -64°C da temperatura de cristalização associada principalmente ao oleato de metila⁽¹⁷⁾ e de -50°C para -46°C da temperatura de cristalização associada ao linoleato de metila em presença do linolenato de metila,⁽¹⁷⁾ sendo que a T_c passou de 4°C para $6,5^{\circ}\text{C}$. Os aumentos vistos nas temperaturas de cristalização podem estar relacionados a uma diminuição da concentração de ésteres insaturados presentes no material e, portanto, degradação dos mesmos ocorrida provavelmente pela quebra das ligações por ação termomecânica durante o ensaio de lubricidade. Outro fato observado em todas as medidas realizadas é a diferença na temperatura de transformação do biodiesel de soja em relação ao de sebo, este último apresentando picos a uma temperatura maior do que o biodiesel de soja, ou seja, o biodiesel de sebo cristaliza a temperaturas maiores que o biodiesel de soja. Essa informação é importante no caso do uso do biodiesel a baixa temperatura, mais crítico com biodiesel de sebo. Já o diesel utilizado nos ensaios de lubricidade não apresenta picos característicos de cristalização do material, como observado na curva azul do gráfico à esquerda da Figura 11. O mesmo gráfico mostra que as misturas B20 de diesel com biodiesel de soja e de sebo se modificam em relação às curvas dos mesmos materiais puros. Como misturas B20, as respectivas curvas quase não apresentam picos característicos, provavelmente devido à maior concentração de diesel na mistura, já que este não cristaliza na faixa de temperaturas estudadas. No gráfico da Figura 11b são mostradas as curvas de DSC para as misturas B20 dos biodieseis ensaiados a 60°C . Comparando as temperaturas dos picos desse gráfico com o gráfico da Figura 11a, notam-se temperaturas de cristalização maiores nos fluidos ensaiados a 60°C , indicando que houve um maior grau de degradação do fluido por ter sido submetido à temperatura de 60°C no ensaio de lubricidade. Esse dado é importante para mostrar que o ensaio a 60°C acarreta em maior modificação dos fluidos durante o ensaio de lubricidade.

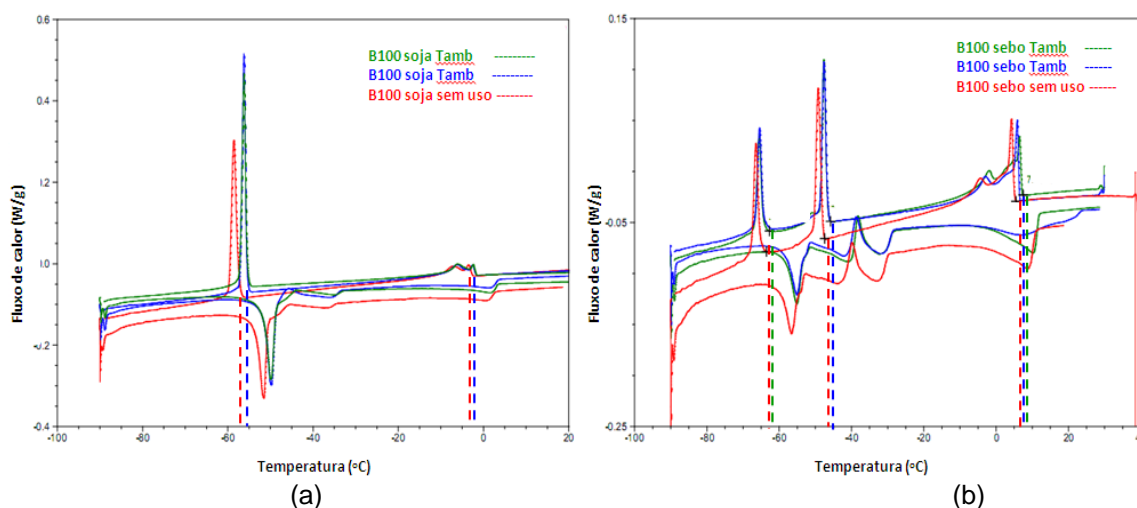


Figura 10: Curvas de DSC dos fluidos. (a) biodiesel de soja e (b) sebo antes (vermelho) e após (azul e verde) ensaio a 20°C pelo método Stribeck. Eixo x: temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

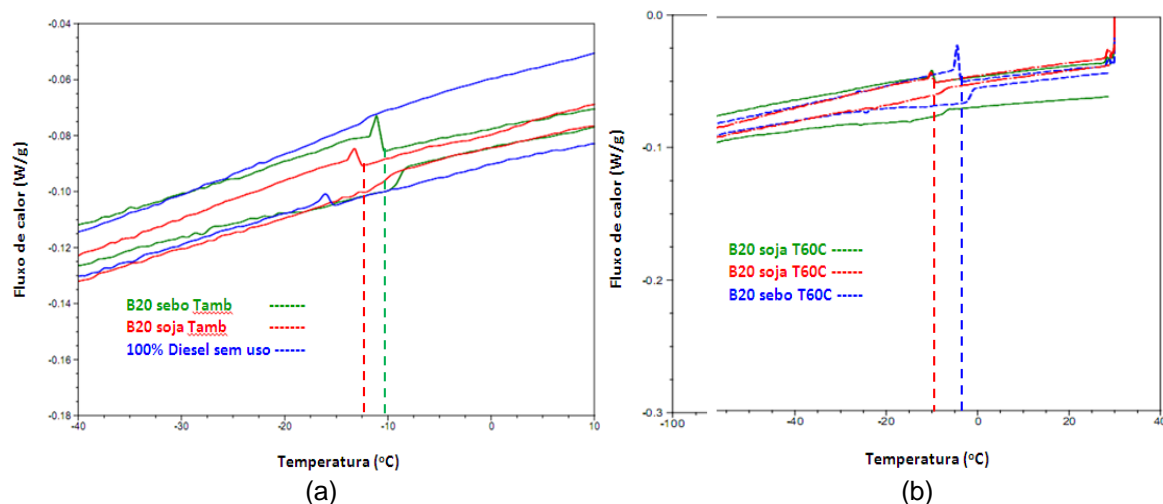


Figura 11: Curvas de DSC dos fluidos. (a) diesel antes do ensaio (azul) e mistura B20 de sebo (verde) e B20 de soja (vermelho) após ensaio a 20 °C; (b) mistura B20 de sebo (azul) e B20 de soja (vermelho e verde) após ensaio a 60 °C. Eixo x: temperatura (°C).

4 CONCLUSÕES

O presente trabalho apresentou resultados de lubricidade de materiais de referência de biodiesel utilizando dados de desgaste e atrito pela curva de Stribeck. A proposição do ensaio de Stribeck visava ao estabelecimento de um procedimento alternativo de medição de lubricidade de fluidos considerando informações do comportamento do coeficiente de atrito frente a várias velocidades de ensaio (curva de Stribeck), além da lubricidade determinada pela medição do diâmetro da marca de desgaste na esfera como ocorre no método HFRR. As seguintes constatações foram observadas:

- o método Stribeck diferencia a lubricidade dos padrões de alta e baixa lubricidade tanto quanto o método HFRR;
- o método Stribeck resulta em marcas de desgaste bem definidas, proporcionando, portanto, confiança na medição da marca também para fluidos de alta lubricidade e, conseqüentemente, do desempenho de lubricidade desses fluidos;
- no método Stribeck o desgaste do contra-corpo pode ser negligenciado na análise da lubricidade do fluido, por este ser considerado mínimo;
- da lubricidade medida pelo diâmetro de desgaste da esfera, tanto os combustíveis diesel como os biodieseis tiveram lubricidade próxima ao fluido padrão de alta lubricidade, destacando o biodiesel de soja, que apresenta menor desgaste a 60°C, inclusive em misturas B20. Aparentemente houve nessa condição a ação de um mecanismo de desgaste diferenciado, identificado pela coloração escura da marca gerada pelo método Stribeck observada no microscópio óptico;
- a medição do COF pela curva de Stribeck proporciona melhor clareza no desempenho de lubricidade dos combustíveis em diferentes regimes de lubrificação. Ambos os biodieseis resultam em menor atrito que o diesel, inclusive nas misturas B20, e sempre ligeiramente menor para o biodiesel de sebo. É possível que a diferença nos constituintes (presença de enxofre, maior quantidade de glicerina e maior quantidade de tipos de ésteres) tenha levado ao menor atrito com o biodiesel de sebo; e

- a análise térmica dos combustíveis mostrou degradação dos ésteres ocorrida no ensaio de lubricidade, mais acentuada a 60°C.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Finep e ao CNPq pelo suporte financeiro, às pesquisadoras do Laboratório de Análises Térmicas e Particulados (Latep) da Divisão de Metrologia de Materiais do Inmetro, Dra. Eveline de Robertis pela colaboração na análise dos resultados de DSC e Dra. Gabriela F. Moreira pela execução e discussão das análises de DSC dos combustíveis, e ao Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (Lacol) do Instituto Nacional de Tecnologia pela execução dos ensaios HFRR. F.A. Almeida agradece ainda ao apoio financeiro concedido pela FCT, número SFRH/BPD/34869/2007.

REFERÊNCIAS

- 1 Knothe, G., Introdução, In: Manual de Biodiesel Knothe, G., Gerpen, J.V., Krahl, J., Ramos L.P. (ed.), São Paulo: Edgard Blücher, 2006, cap. 1, pag.1-3
- 2 Atabani, A.E., Silitonga, A.S., Badruddin, I. A., Mahlia, T.M.I., Masjuki, H.H., Mekhilef, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012), 2070-2093
- 3 Atadashi, I.M., Aroua, M.K., Abdul Aziz A., High quality biodiesel and its diesel engine application: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010), 1999–2008
- 4 Muñoz, M., Moreno, F., Monné, C., Morea, J., Terradillos, J., Biodiesel improves lubricity of new low sulphur diesel fuels, *Renewable Energy*, 36 (2011), 2918-2924
- 5 Haseeb, A.S., Fazal, M.A., Jahirul M.I., Masjuki H.H. Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review, *Fuel* 90(2011), 922–931
- 6 Margaroni, D., Fuel lubricity, *Industrial Lubrication and Tribology*, (1998) 50-3, 108–118
- 7 ASTM D 6079 11, Standard Test Method for Evaluating Lubricity of Diesel Fuels by the High-Frequency Reciprocating Rig (HFRR), ASTM International (2011)
- 8 ASTM D6078 - 04, Standard Test Method for Evaluating Lubricity of Diesel Fuels by the Scuffing Load Ball-on-Cylinder Lubricity Evaluator (SLBOCLE), ASTM International (2010)
- 9 Jianbo Hu, Zexue Du, Changxiu Li, Min, E. Study on the lubrication properties of biodiesel as fuel lubricity enhancers, *Fuel*, 84 (2005), 1601–1606
- 10 Bhatnagar, A.K., Kaul, S., Chhibber, V.K. Gupta A.K. HFRR Studies on Methyl Esters of Non edible Vegetable Oils, *Energy&Fuels* (2006), 20, 1341-1344
- 11 Goodrum, J.W., Geller, D.P. Influence of fatty acid methyl esters from hydroxylated vegetable oils on diesel fuel lubricity *Bioresource Technology* 96 (2005) 851–855
- 12 Haseeb, A.S.M.A. Sia, S.Y. Fazal, M.A. Masjuki H.H. Effect of temperature on tribological properties of palm biodiesel, *Energy*, 35 (2010), 1460–1464
- 13 Knothe, G., Steidley, K.R., Lubricity of Components of Biodiesel and Petrodiesel. The Origin of Biodiesel Lubricity, *Energy&Fuels* (2005), 19, 1192-1200
- 14 ASM Handbook, Friction, Lubrication & Wear Technology, ASM International, V18, 1992
- 15 NIST, SRM 2772 – B100 Biodiesel (Soybean-Based), https://www-s.nist.gov/srmors/view_cert.cfm?srm=2772 (Available April 2011)
- 16 NIST, SRM 2773 - B100 Biodiesel (Animal-Based), https://www-s.nist.gov/srmors/view_detail.cfm?srm=2773 (Available April 2011)
- 17 Robertis, E., Moreira, G.F. Silva, R.A. Silva, Achete, C.A., Thermal behavior study of biodiesel standard reference materials, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2011) 106:347–354