

FELIPE DOS ANJOS RODRIGUES CAMPOS

**MANUTENÇÃO PREDITIVA DE LUBRIFICANTES EM
MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA PARA APLICAÇÕES
LEVES**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

2018

FELIPE DOS ANJOS RODRIGUES CAMPOS

**MANUTENÇÃO PREDITIVA DE LUBRIFICANTES EM
MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA PARA APLICAÇÕES
LEVES**

Projeto de fim de curso apresentado
ao curso de Graduação em Engenharia
Mecânica da Universidade Federal de
Uberlândia, como parte dos requisitos para
obtenção do título de **Engenheiro
Mecânico**.

Área de Concentração: Materiais e
Processos de Fabricação

Orientador: Dr. Wisley Falco Sales.

UBERLÂNDIA – MG
2018

FELIPE DOS ANJOS RODRIGUES CAMPOS

**MANUTENÇÃO PREDITIVA DE LUBRIFICANTES EM
MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA PARA APLICAÇÕES
LEVES**

Projeto de fim de curso apresentado
ao curso de Graduação em Engenharia
Mecânica da Universidade Federal de
Uberlândia, como parte dos requisitos para
obtenção do título de **Engenheiro
Mecânico**.

Área de Concentração: Materiais e
Processos de Fabricação.

Prof. Dr. Wisley Falco Sales
Universidade Federal de Uberlândia

Profa. Dra. Ana Marta de Souza
Universidade Federal de Uberlândia

Msc. Rodrigo de Souza Ruzzi
Universidade Federal de Uberlândia

UBERLÂNDIA – MG
2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, que está sempre a frente dos meus passos, me fortalecendo e capacitando.

Aos pais e familiares, pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

Ao professor Dr. Wisley Falco Sales pela oportunidade, apoio e orientação neste trabalho.

À Universidade Federal de Uberlândia e seus servidores, pela estrutura oferecida e os serviços prestados.

Aos amigos e todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

CAMPOS, F. A. R. **MANUTENÇÃO PREDITIVA DE LUBRIFICANTES EM MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA PARA APLICAÇÕES LEVES**. 2018. 102 p. TCC – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

Resumo

O lubrificante utilizado nos motores a combustão dos veículos se degrada durante o uso, devido a reações químicas e contaminações, e eventualmente precisa ser substituído. A velocidade e o nível de deterioração dependem das condições de operação do motor, temperatura e umidade do ambiente, e sobretudo, da formulação do lubrificante. Os intervalos estipulados para troca são conservadores, e é comum que esses produtos sejam substituídos quando ainda lhes resta longo tempo de vida, o que significa prejuízo econômico e ambiental. Por outro lado, também é possível que o óleo se deteriore completamente antes do intervalo pré-estabelecido, de forma que o uso nessas condições acarreta desgaste acentuado, maior consumo de combustível e excessiva formação de depósitos. A manutenção preditiva surge como alternativa através da aplicação de sensores ‘onboard’ para monitoramento ‘online’ e ‘in situ’ da qualidade. Após estudo dos mecanismos de degradação e principais parâmetros de qualidade do lubrificante, várias técnicas são avaliadas através de uma revisão dos trabalhos já publicados nessa área. As tecnologias possíveis incluem os sensores microacústicos para medição de viscosidade; sensores de estado sólido e de fase gasosa para verificação de combustível diluído; sensores eletroquímicos que avaliam uma ou mais propriedades de acordo com a influência em parâmetros elétricos como condutividade e permissividade; sensores de reconhecimento químico, que apresentam sensibilidade seletiva a componentes determinados do óleo, como algum produto específico da oxidação ou contaminação; e por fim, sensores óticos, que verificam a transmissão da luz através do lubrificante. Os sensores microacústicos e os de reconhecimento químico foram considerados os mais promissores e são candidatos a eventuais estudos mais aprofundados. O número de dispositivos no mercado capazes de precisar o momento ideal da troca do óleo ainda é pequeno. Logo, esse campo apresenta grande potencial comercial no segmento automotivo. No entanto, a validação de qualquer sistema requer testes diversificados e abundantes que atestem sua precisão e confiabilidade.

Palavras chave: lubrificação, óleo do motor, monitoramento ‘online’, sensores ‘onboard’.

CAMPOS, F. A. R. **PREDICTIVE MAINTENANCE OF LUBRICANTS IN INTERNAL COMBUSTION ENGINES FOR LIGHT APPLICATIONS**. 2018. 102 p. Course completion work, School of Mechanical Engineering, Federal University of Uberlândia, Uberlândia/Brazil.

Abstract

Lubricant oil utilized on internal combustion engines is degraded throughout the use due to chemical reactions and contaminations and sooner or later it must be replaced. The speed and degree of deterioration depend upon the engine operating conditions, air temperature, air humidity and most importantly the oil formulation. The usual interval is conservative and it is common for these products to be replaced while they still have long remaining useful life. This leads to economic and environmental disadvantages. On the other hand it is also possible that lubricant becomes completely deteriorated before said interval is reached. The use of such degraded oil causes pronounced wear, increased fuel consumption and intense deposit formation within the engine. Predictive maintenance can be an interesting solution through application of onboard sensors for online and in situ monitoring of oil quality. Firstly, study of degradation processes and main parameters of lubricant quality is carried out. Secondly, several techniques are evaluated through review of related published works. The possible technologies include microacoustic sensors for viscosity measurement; solid-state and gas-phase sensors for verification of diluted fuel; electrochemical sensors which evaluate one or more properties according to their influence on electric parameters such as conductivity and permittivity; chemical recognition sensors which present selective sensitivity to specific components in the oil such as particular oxidation byproducts or contaminants; and optic sensors that verify light transmission through lubricant. The microacoustic and chemical recognition sensors were considered the most promising and are candidates for further studies. The number of devices available on the market that are capable of pinpointing the ideal oil change time is still small. Therefore, this field has great commercial potential. However, validation of any system requires thorough testing to attest its accuracy and reliability.

Keywords: lubrication, engine oil, online monitoring, onboard sensors.

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

$\partial u / \partial y$	taxa de cisalhamento
μ	coeficiente de atrito; viscosidade dinâmica
AAMA	‘Automobile Manufacturers Association’
AC	oscilação de corrente alternada
ACEA	‘Association des Constructeurs Européens de L’Automobile’
AD	aditivos antidesgaste
API	‘American Petroleum Institute’
ASTM D...	Norma da ASTM
ASTM	‘American Society for Testing and Materials’
C	capacitância elétrica
CCS	‘Cold Crank Simulator’
CEC L...	‘Norma do Coordinating European Council’
CGS	Sistema Centímetro-Grama-Segundo de Unidades
CNT	‘Carbon NanoTubes’
CON	‘Alarme Change Oil Now’
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COS	‘Alarme Change Oil Soon’
cP	centipoise
cSt	centiStoke
DSC	‘Differential Scanning Calorimetry’
EIS	‘Electrochemical Impedance Spectroscopy’
EOLCS	‘Engine Oil Licensing and Certification System’
EP	aditivos extrema pressão
f_0	frequência natural do circuito elétrico
FTIR	Fourier Transform Infra Red Spectroscopy’
GC	‘Gas Chromatography’
HDD	Aditivo ‘Heavy Duty Diesel’
HTHS	‘High Temperature High Shear’
I	corrente elétrica

IDT	‘Inter Digital Transducers’
ILSAC	‘International Lubricants Standardization and Approval Committee’
IV	índice de viscosidade
JASO	‘Japanese Automotive Standards Organization’
L	indutância elétrica
LDR	‘Light Dependant Resistor’
MA	aditivos modificadores do atrito
MEMS	‘Micro Eletro Mechanical Systems’
MOS	‘Metal Oxide Semiconductor’
MS	‘Mass Spectrometry’
MWCNT	‘MultiWalled Carbon NanoTubes’
η	resposta do sensor de condutividade
η	viscosidade
OCP	copolímero de olefina
OCS	‘Optical Colour Sensor’
OCS80	tensão medida pelo sensor de condutividade
P	carga
PF	Ponto de Fulgor; Ponto de Fluidez
PI	Poiseuille
PMA	polialquilmecrilato
ppm	partes por milhão
QCM	‘Quartz Crystal Microbalance’
QCR	‘Quartz Crystal Ressonator’
R	resistência elétrica
SAE J...	Norma da SAE
SAE	‘Society of Automotive Engineers’
SAW	‘Surface Acoustic Wave’
SI	Sistema Internacional de Unidades
STW	‘Shear Transverse Wave’
t	tempo

T	tensão de cisalhamento
TAN	'Total Acid Number'
TBN	'Total Base Number'
TSM	'Thickness Shear Mode'
UV	Ultra Violeta
V	tensão elétrica
V	velocidade relativa de deslizamento
VCO	'Voltage Controlled Oscillator'
VFEI	'Viscous Fuel Efficiency Index'
ZDDP	ditiofosfatos de zinco
λ	fator de lubrificação
ν	viscosidade cinemática

SUMÁRIO

1. CAPÍTULO I - Introdução	1
1.1. Objetivos gerais	2
1.2. 1.2 Objetivos específicos	3
2. CAPÍTULO II - Aspectos teóricos e estado da arte	4
2.1. O lubrificante e sua atuação	4
2.1.1. Regimes de lubrificação	5
2.1.2. Funções	8
2.1.3. Sistema de lubrificação	9
2.1.4. Efeitos da falta do óleo	10
2.2. Graduação	10
2.2.1. Classificação SAE	12
2.2.2. Classificação API	13
2.2.3. Classificação ACEA	14
2.2.4. Classificação ILSAC	15
2.3. Composição	16
2.3.1. Tipos de base e suas características	16
2.3.2. Tipos de aditivos e suas características	18
2.4. Parâmetros importantes e limites de variação	22
2.4.1. Viscosidade	22
2.4.2. Número de basicidade total	27
2.4.3. Teor de água	30
2.4.4. Ponto de fulgor (PF) e ponto de chama	31
2.4.5. Quantidade de insolúveis	33
2.4.6. Elementos metálicos	34
2.4.7. Número de acidez total	35
2.4.8. Teor de oxidação	35
2.4.9. Teor de nitração	36
2.4.10. Teor de sulfonação	36
2.4.11. Índice de viscosidade	37
2.4.12. Conteúdo de asfalto	37
2.4.13. Ponto de fluidez (PF)	37
2.5. Importância da troca no momento ideal	37
2.5.1. Aspectos de desempenho	38
2.5.2. Aspectos econômicos	39
2.5.3. Aspectos ambientais	40
2.6. Degradação	40
2.6.1. Neutralização	41
2.6.2. Cisalhamento	41
2.6.3. Hidrólise	41
2.6.4. Oxidação, nitração e sulfonação	42
2.6.5. Degradação térmica e por compressão	48
2.6.6. Lavagem por água	49
2.6.7. Adsorção em agregados	49
2.6.8. Adsorção superficial	49
2.6.9. Depleção por contato deslizante	50

2.6.10.	Diluição por combustível	50
2.6.11.	Filtração	51
2.6.12.	Evaporação	51
3.	CAPÍTULO III - Metodologia	52
4.	CAPÍTULO IV - Discussão	53
4.1.	Parâmetros para monitoramento da qualidade	53
4.2.	Técnicas de medição dos parâmetros	54
4.2.1.	Medições de viscosidade	55
4.2.2.	Sensores de estado sólido	56
4.2.3.	Sensores eletroquímicos	56
4.2.4.	Medições em fase gasosa	58
4.2.5.	Sensores de reconhecimento químico	59
4.2.6.	Estratégias de espectroscopia	63
4.2.7.	Limitações e desafios	64
4.3.	Estudos de caso	66
4.3.1.	Sensor de condutividade	66
4.3.2.	Sensor microacústico	69
4.3.3.	Sensor ótico	76
4.3.4.	Comentários	82
4.4.	Dispositivos disponibilizados no mercado	82
5.	CAPÍTULO V - Comentários Finais e Conclusões	84
5.1.	Comentários finais	84
5.2.	Conclusões	86
6.	CAPÍTULO VI - Referências bibliográficas	87

CAPÍTULO I

Introdução

O óleo lubrificante utilizado nos motores a combustão dos veículos se degrada durante o uso, devido a reações químicas e contaminações. Após algum tempo, essa deterioração leva à perda das características originais e da lubricidade, e conseqüentemente o óleo deve ser trocado. A manutenção desse produto se dá geralmente na forma preventiva, efetuando-se a substituição após um determinado intervalo de tempo ou quilometragem percorrida. Os parâmetros utilizados baseiam-se na recomendação dos fabricantes do óleo e/ou do veículo, e dependem de vários fatores (FITCH, 2004): o tipo de óleo utilizado, por exemplo, de base mineral ou sintética; condições de operação do motor, como frequência de partidas a frio, direção em estradas congestionadas, em montanhas, ou puxando carga no engate; e condições ambientais como temperatura e umidade relativa.

O processo de degradação é complexo devido à influência dessas variáveis, e os parâmetros utilizados para substituição resultam de vários testes feitos pelos fabricantes, os quais atestam o uso até aquela data ou quilometragem estabelecida, com alguma margem de segurança. Dessa forma, é comum que trocas de óleo sejam feitas antes dos lubrificantes atingirem o fim de sua vida útil (FITCH, 2004). Isso significa desperdício econômico e prejuízo ambiental, pois além desses produtos proverem de fontes não renováveis, existe a questão relacionada ao seu descarte. Segundo estimativas, só nos Estados Unidos, a troca desnecessária gera um desperdício que pode ultrapassar 1 bilhão de litros, totalizando mais de US\$1,5 bilhão só em material.

Por outro lado, a presença de contaminantes ou outros fatores que acelerem a deterioração podem fazer com que o lubrificante se torne inadequado antes mesmo de atingir os limites recomendados pelos fabricantes, de forma que a troca ocorra bem depois do momento ideal. O uso do óleo nessas condições pode causar sérios danos ao motor, entre eles: maior desgaste abrasivo dos mancais, do comando de válvulas e outras superfícies; corrosão acelerada; formação de depósitos e borras, os quais podem obstruir os canais ou filtros do sistema de lubrificação, levando a consequências catastróficas.

Devido às dificuldades em precisar os intervalos ideais para manutenção preventiva, o monitoramento 'online' do óleo lubrificante surge como excelente estratégia preditiva (FITCH, 2004), (MUJAHID; DICKERT, 2012). Para este fim, diversas técnicas foram

propostas e investigadas ao longo das últimas décadas, com maiores possibilidades se abrindo nos últimos 15 anos, graças a uma grande difusão dos microsensores e circuitos eletrônicos compactos na indústria. Podem ser citadas como exemplo as medições de viscosidade através de sensores microacústicos (AGOSTON; ÖTSCH; JAKOBY, 2005), (JAKOBY et al., 2001), avaliação de qualidade pela determinação da condutividade (BASU et al., 2000) ou da rigidez dielétrica (MUJAHID; DICKERT, 2012) e os sensores óticos (OSSIA; HOSUNG; MARKOVA, 2010), (KUMAR; MUKHERJEE; MISHRA, 2005). Ademais, existem métodos fundamentados em programas computacionais e sistemas eletrônicos embarcados que monitoram apenas dados do motor, e a partir deles, estimam a qualidade do lubrificante (FITCH, 2004).

Dentre os vários sistemas criados, apenas alguns foram disponibilizados no mercado. Em geral, os dispositivos utilizados ainda têm limitações (MUJAHID; DICKERT, 2012), como por exemplo: incapacidade de distinguir os produtos formados durante a degradação; erros e incertezas de medição relacionada à presença de contaminantes ou variações de temperatura; deterioração dos elementos sensores devido ao ambiente severo (altas temperaturas e elevada abrasividade e corrosividade do óleo). Ainda assim, esse campo de trabalho tem um enorme potencial do ponto de vista comercial, dado a imensa frota de veículos em operação no mundo.

Dentre as possíveis opções para superar os obstáculos citados, pode-se destacar a combinação de mais de um tipo de elemento sensor ou princípio de funcionamento, para que a qualidade seja verificada através do exame de vários parâmetros, aumentando a confiabilidade do sistema contínuo de monitoramento. Além disso, a associação de algoritmos e softwares permite o tratamento e análise imediata e simultânea dos dados.

1.1. Objetivos gerais

Diante do presente cenário, o objetivo geral do trabalho é fazer uma revisão sobre os métodos de monitoramento 'online' dos lubrificantes dos motores à combustão utilizados em veículos leves. Para tal, deve-se primeiro entender os processos de degradação que ocorrem simultaneamente durante o uso do óleo e como eles se relacionam com os principais parâmetros da qualidade do lubrificante.

A metodologia aplicada será a análise de trabalhos anteriores publicados em periódicos, congressos, dissertações e relatórios técnicos. O conjunto de informações pode servir de base para o futuro desenvolvimento de um protótipo de sistema de monitoramento, uma interessante linha de trabalho para estudos na pós-graduação.

1.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos do trabalho compreendem:

- Entender o funcionamento do lubrificante nos motores de combustão de veículos leves, e a importância de sua qualidade.
- Distinguir os diferentes componentes dos óleos utilizados atualmente, seus parâmetros mais importantes e os sistemas de classificação aplicados.
- Reconhecer a importância operacional, econômica e ambiental da troca no momento ideal.
- Compreender os tipos, processos, causas e consequências da degradação do lubrificante.
- Determinar os indicadores mais importantes empregados no monitoramento contínuo e quais as técnicas existentes.
- Estudar e comparar três sistemas diferentes para avaliação online da qualidade.

CAPÍTULO II

Aspectos teóricos e estado da arte

2.1. O lubrificante e sua atuação

Os lubrificantes utilizados nos motores a combustão dos veículos são óleos especialmente formulados para formar uma película na superfície das peças mecânicas e, entre outras funções, diminuir o atrito, desgaste e calor nas interfaces dos componentes móveis. Sua composição varia de acordo com a finalidade e com a 'receita' empregada pelo fabricante.

Para entender melhor as funções do óleo no motor, é preciso compreender o que se passa na interface de contato entre dois sólidos. Por mais lisa que seja uma superfície, caso seja feita uma análise microscópica da mesma, será constatada a presença de pequenas irregularidades de baixas frequências espaciais, denominada rugosidade. A Figura 1 mostra alguns perfis rugosos (os quais variam de acordo com as técnicas empregadas na fabricação da peça), nos quais nota-se a presença de picos e vales. Quando duas superfícies são postas em contato, seus picos se tocam, e de acordo com fatores como afinidade eletroquímica entre os materiais, temperatura, e pressão no contato, pode ocorrer a microfusão dessas saliências. De acordo com a 3ª Lei de Newton, a realização de uma força cisalhante nas superfícies fará surgir uma reação de mesma direção e sentido contrário, a qual se denomina atrito.

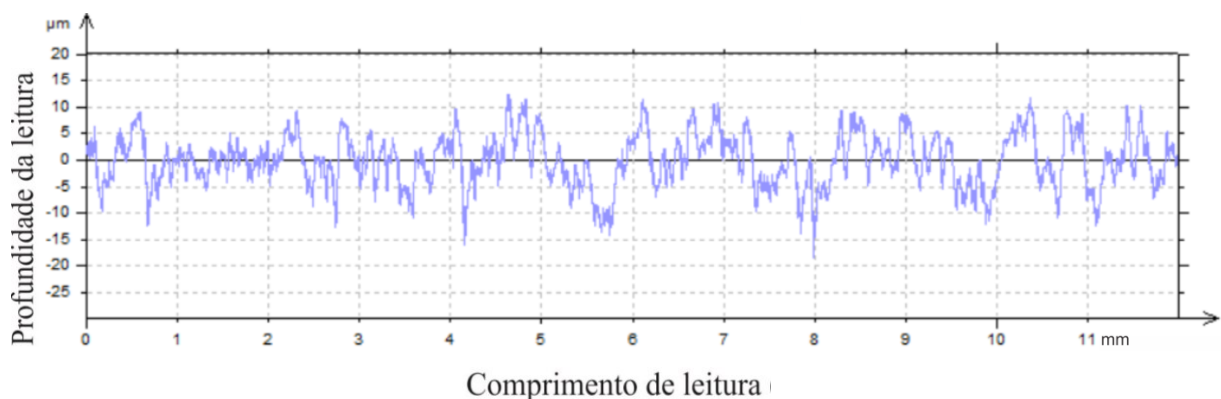


Figura 1 (a): Superfície obtida por torneamento.

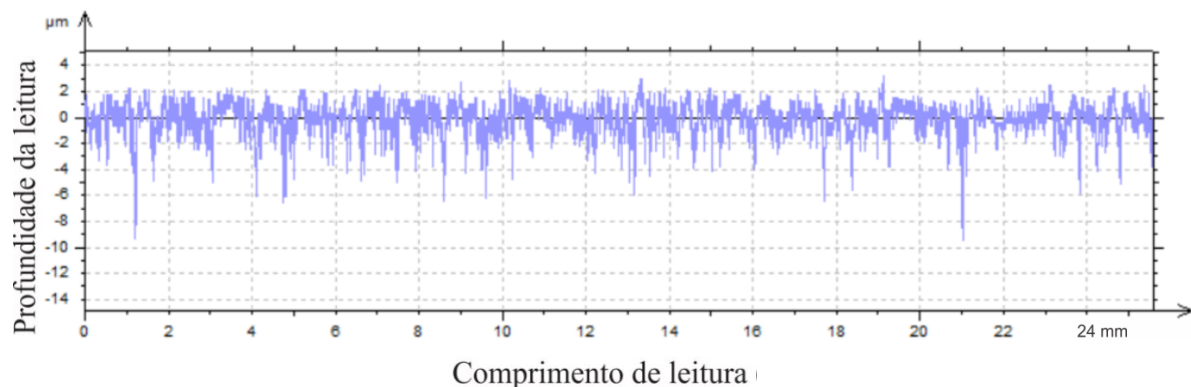


Figura 1 (b): Superfície obtida por retificação.

Como as peças mecânicas do motor são geralmente metálicas (tem alta afinidade eletroquímica) e, estão submetidas a grandes temperaturas e esforços, o contato seco levaria ao aparecimento de altas forças de atrito, elevada temperatura e conseqüentemente, altas taxas de desgaste, o que inviabilizaria a operação do motor e limitaria drasticamente sua vida útil. A fim de evitar essa situação, o óleo é introduzido na interface para evitar, ou pelo menos diminuir, o contato direto entre as asperezas e auxiliar a refrigeração, diminuindo assim o desgaste. A habilidade em reduzir o atrito e desgaste é chamada de lubrificação, sendo essa a principal referência da qualidade do óleo. Porém, em geral, um bom lubrificante também possui as seguintes características:

- Alto ponto de ebulição e baixo ponto de fusão (para permanecer líquido em uma extensa faixa de temperatura);
- Elevado índice de viscosidade (de forma que essa propriedade não varie tanto com a temperatura);
- Estabilidade térmica (a fim de tolerar as temperaturas elevadas);
- Estabilidade mecânica (para suportar as altas taxas de cisalhamento);
- Prevenção da corrosão (a combinação correta da formulação química e do pacote de aditivos consegue atenuar o desgaste corrosivo);
- Alta resistência à oxidação (a temperatura e a presença inerente de contaminantes favorecem a oxidação, que é um dos principais processos de degradação do óleo).

2.1.1. Regimes de lubrificação

Outro conceito importante é o de regime de lubrificação, que está relacionado ao mecanismo do atrito e assume características distintas em função da rugosidade das superfícies e da distância entre elas. O regime é classificado segundo o parâmetro ' λ ', definido como a proporção entre a distância entre as superfícies deslizantes e a rugosidade combinada dessas superfícies (KONDO; KOYAMA; SASAKI, 2013), (COSTA JUNIOR,

2013).

No regime hidrodinâmico, há um filme lubrificante relativamente espesso (em geral, $\lambda > 5$), e a carga normal é suportada pela pressão hidrodinâmica do filme. Acontece em regiões de contato conforme (quando as superfícies apresentam raios de curvatura próximos, e uma área relativamente grande está separada por um pequeno espaço) com pressões baixas (100 a 300 psi).

Quando o contato é não conforme, a área de contato é ínfima e a pressão fica na ordem dos GPa. Os corpos deformam-se dentro da zona elástica, segundo a teoria de Hertz. Essa deformação, junto ao fato de que a viscosidade do lubrificante aumenta significativamente com a pressão, permitem que uma película de óleo esteja presente na interface, na ordem de alguns micrometros, ou até mesmo décimos de micrometros. Nesse caso, onde o λ varia mais ou menos entre 3 e 5, ocorre o regime elastohidrodinâmico.

Quando as pressões são muito elevadas ou em condições de partida e desligamento do motor (quando o filme de óleo não está inteiramente presente), λ é menor que 1 e ocorre contato severo entre as asperezas. Esse é o regime de lubrificação limítrofe, caracterizado por altos coeficientes de atrito e intenso desgaste das superfícies, com consequentes falhas prematuras das peças. Esses tipos de lubrificação podem se misturar, constituindo o regime misto, onde as diferentes partes ou superfícies da peça experimentam situações variadas, com λ normalmente entre 1 e 3.

A curva de Stribeck mostra a relação do coeficiente de atrito ' μ ' com o produto ' $\eta V/P$ ', onde ' η ' é a viscosidade do óleo, ' V ' a velocidade relativa de deslizamento e ' P ' a carga. Ela é específica para cada sistema tribológico (tribopares e temperaturas específicas) e ajuda a entender como o regime se comporta em diferentes condições. A Figura 2 mostra quais regimes se formam nas diferentes regiões do gráfico.

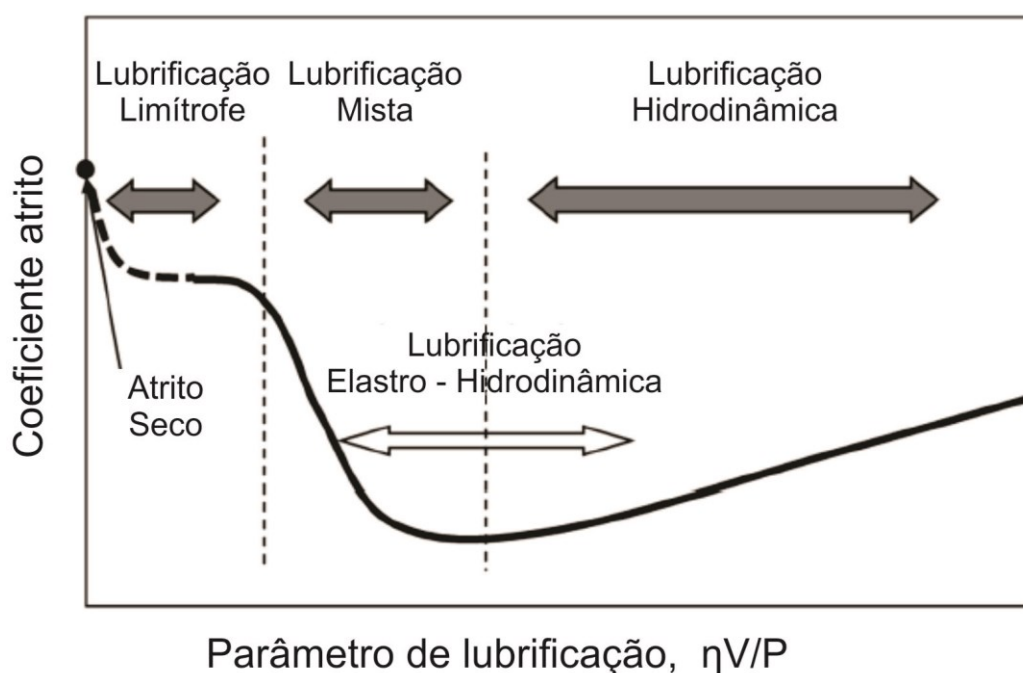


Figura 2: Curva de Stribeck mostrando ocorrência dos diferentes regimes de lubrificação. Adaptado (KONDO; KOYAMA; SASAKI, 2013)

Pensando especialmente no motor de combustão, cada par tribológico trabalha sob condições distintas (MACIÁN et al., 2016). No par anel-cilindro as temperaturas ultrapassam 200°C (WARD, 2004), o contato é conforme, a velocidade varia brusca e ciclicamente a cada rotação do virabrequim e o filme lubrificante é extinto e renovado a cada ciclo (por exemplo, nos pontos mortos, onde o pistão inverte o movimento, a velocidade é nula, o que leva a uma condição de lubrificação limítrofe e alto coeficiente de atrito). Enquanto isso, os mancais deslizantes do virabrequim trabalham numa faixa mais estreita de carga e velocidade, e são projetados para operar no regime hidrodinâmico. Já no par eixo comando-válvulas a temperatura é menor, a velocidade varia muito menos a cada ciclo, porém o contato é disforme e assim, as tensões, o atrito e o desgaste na interface são mais intensos. A Figura 3 mostra em quais regimes de lubrificação os pares tribológicos mais importantes do motor trabalham. Porém é importante ressaltar que esse gráfico tem apenas um fim didático, para facilitar a visualização e assimilação. As curvas de Stribeck reais podem ter formas e ordens de grandeza diferentes.

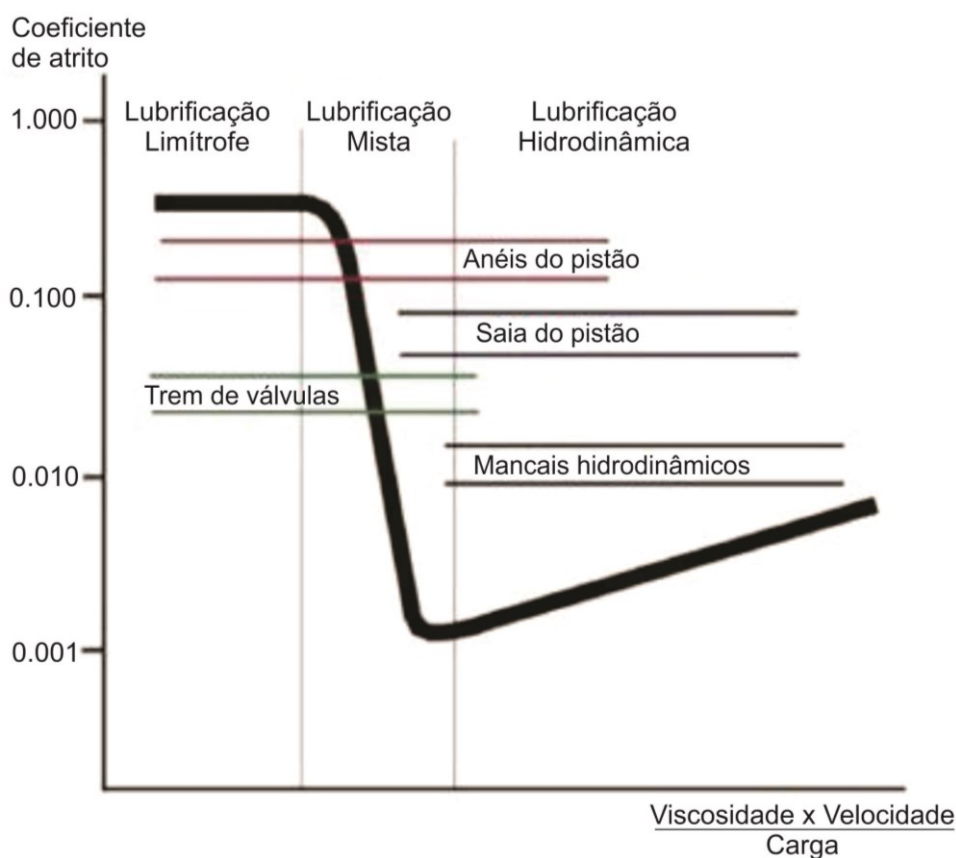


Figura 3: Curva de Stribeck e a predominância dos regimes em cada tribopar. Adaptado (MACIÁN et al., 2016).

O óleo é submetido a condições distintas de acordo com o local, por isso, apresentará comportamentos diferenciados e cumprirá funções variadas. A seguir, estão dispostas todas as atribuições que o lubrificante pode ter no motor.

2.1.2. Funções

Nos motores a combustão, o óleo tem as seguintes atribuições:

- Redução do atrito: através da introdução de uma fina camada fluida com resistência ao cisalhamento menor do que das superfícies em contato seco.
- Atenuação do desgaste: o filme de óleo evita o contato severo entre as asperezas. Alguns aditivos reagem quimicamente no ponto de contato, em resposta à temperatura e pressão, para formar instantaneamente um filme dúctil maleável na superfície metálica, protegendo-a.
- Controle da temperatura: o óleo absorve calor por convecção e mantém a temperatura na interface dentro de limites aceitáveis. Quando um canal de lubrificação entope, a temperatura no local que deixou de receber o óleo aumenta drasticamente e isso frequentemente causa fusão das peças metálicas (“motor fundido”).
- Evitar corrosão: durante a operação do motor é comum que sejam formados compostos

ácidos, que provêm das reações de oxidação do óleo e do 'blow-by' (passagem dos gases de combustão para o cárter pelas folgas entre anéis e cilindro) dos gases de combustão, os quais podem conter ácidos fortes de enxofre (H_xSO_y) e nitrogênio (H_xNO_y). Aditivos básicos são adicionados ao óleo para neutralizar esses ácidos. Além disso, quanto maior a resistência à oxidação, menos produtos corrosivos serão formados.

- Absorver choques: os filmes lubrificantes amortecem os choques mecânicos que ocorrem durante as explosões no cilindro, as quais empurram o virabrequim para baixo violentamente.

- Remover contaminantes: os aditivos detergentes-dispersantes presentes no óleo mantém os contaminantes (fuligem e particulados de carbono) em suspensão, evitando depósito no motor e a formação de borras, lacas e vernizes. Esses últimos podem entupir as linhas de lubrificação, além de servirem como catalisadores das reações de oxidação do óleo e corrosão das paredes metálicas.

- Vedação: o óleo nas paredes do cilindro ajuda a vedar as folgas entre os anéis e o cilindro, prevenindo o efeito 'blow-by'.

2.1.3. Sistema de lubrificação

O sistema mais comum nos veículos leves atuais é o de lubrificação por pressão. Ele utiliza a pressão da bomba (1 a 3 bar) para alcançar as diversas canalizações de óleo do motor. Munhões e moentes do virabrequim possuem furos por onde o lubrificante pressurizado atinge as bielas. Canalizações paralelas também dirigem o óleo até as peças do cabeçote (comando de válvulas, balancins, tuchos). As bielas possuem um conduto interno, que se estende da cabeça até o pé, chegando ao pino, onde esguicham e refrigeram o pistão. Neste sistema também é muito frequente o uso de jateadores auxiliares, que lançam jatos de óleo em direção aos pistões e cilindros. Além do lubrificante e dos canais, os seguintes componentes integram esse sistema: bomba; filtro; pescador; cárter; radiador de óleo (apenas em alguns motores); vareta do nível. A Figura 4 apresenta um esquema do circuito para um motor convencional.

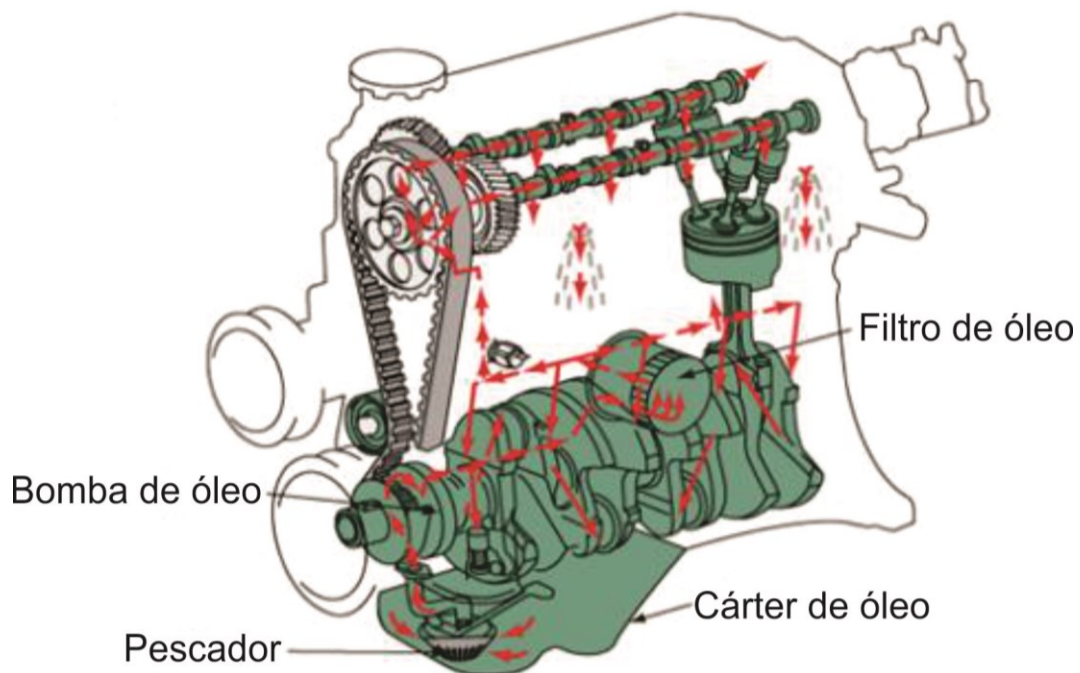


Figura 4: Circuito do sistema de lubrificação por pressão. Adaptado (CARROS INFOCO).

2.1.4. Efeitos da falta do óleo

A privação total ou parcial de óleo pode acontecer devido a problemas na bomba ou obstrução de algum ponto da linha de lubrificação. Nesses casos, aparecem as seguintes consequências:

- Elevação do atrito.
- Aumento do desgaste.
- Sobreaquecimento, e até mesmo fusão das peças.
- Dilatações, devido a maior temperatura.
- Desalinhamento, causado pela dilatação e pela perda de dimensão (em virtude do desgaste excessivo).
- Ruído e batimento, consequência do desalinhamento das peças.
- Falha ou ruptura, em razão das condições adversas de operação citadas acima.

2.2. Graduação

A graduação do lubrificante é avaliada segundo normas de institutos internacionais (exemplos: American Petroleum Institute-API, Society of Automotive Engineers-SAE, Association des Constructeurs Européens de L'Automobile-ACEA, Japanese Automotive Standards Organization-JASO, International Lubricants Standardization and Approval Committee-ILSAC). As avaliações incluem medições das propriedades físicas e químicas

através de testes de bancada ou de campo, que permitem quantificar: formação de borras e depósitos; oxidação; desgaste dos componentes; consumo de óleo; e economia de combustível. Os lubrificantes testados e aprovados recebem selos de qualidade, como por exemplo, 'Starburst', 'API donut', Dexos. A Figura 5 apresenta imagens de produtos comerciais que exibem algum selo nos rótulos.

As graduações de viscosidade seguem a norma SAE J300, as graduações de desempenho seguem a API, ACEA e ILSAC, enquanto as normas da JASO foram projetadas para motores de motocicletas.



Figura 5 (a): Lubrificante comercial com selo Dexos.



Figura 5 (b): Lubrificante comercial com selos 'Starburst' e 'API donut'.

2.2.1. Classificação SAE

Criada pela Sociedade dos Engenheiros Automotivos dos Estados Unidos, por meio da norma SAE J300 ela separa os óleos lubrificantes de motor pela sua viscosidade através da atribuição de um número que, quanto maior, indicará um lubrificante mais viscoso. A norma SAE J306 classifica os óleos de transmissão, que não vêm ao caso. Os óleos monograduados são divididos nas categorias de “verão” e “inverno”. A primeira possui limites mínimos e máximos para viscosidade a 100°C (ASTM D445) e limites mínimos de viscosidade HTHS (ASTM D4683, D4741 ou D5481), e abrange os indicadores SAE 8, 12, 16, 20, 30, 40, 50 e 60. A segunda possui limites máximos de viscosidade (ASTM D5293) e bombeabilidade (ASTM D4684) a baixas temperaturas, e compreende os indicadores SAE 0W, 5W, 10W, 15W, 20W e 25W. A Tabela 2.1 mostra os limites estabelecidos pela SAE J300 em 2015.

Tabela 2.1: Limites das classes de viscosidade segundo graduação SAE J300 atualizada em 2015. Adaptado (SAE INTERNATIONAL).

Graduação SAE	Viscosidade CCS máx. [cP]	Viscosidade máx. no bombeamento [cP]	Viscosidade cinemática mín. [cSt]	Viscosidade cinemática máx. [cSt]	Viscosidade HTHS [cP]
0W	6 200 @ -35 °C	60 000 @ -40 °C	3.8	-	-
5W	6 600 @ -30 °C	60 000 @ -35 °C	3.8	-	-
10W	7 000 @ -25 °C	60 000 @ -30 °C	4.1	-	-
15W	7 000 @ -20 °C	60 000 @ -25 °C	5.6	-	-
20W	9 500 @ -15 °C	60 000 @ -20 °C	5.6	-	-
25W	13 000 @ -10 °C	60 000 @ -15 °C	9.3	-	-
8	-	-	4	<6.1	1.7
12	-	-	5	<7.1	2.0
16	-	-	6.1	<8.2	2.3
20	-	-	6.9	<9.3	2.6
30	-	-	9.3	<12.5	2.9
40	-	-	12.5	<16.3	3.5 (0W-40, 5W-40, 10W-40)
40	-	-	12.5	<16.3	3.7 (15W-40, 20W-40, 25W-40, 40 monograduado)
50	-	-	16.3	<21.9	3.7
60	-	-	21.9	<26.1	3.7

Os óleos multigraduados incluem uma graduação de “verão” e uma de “inverno”, e devem atender simultaneamente as exigências das duas. Originalmente foram denominados como óleos para o “ano todo”. Todos os óleos que contêm modificadores do IV são considerados multigraduados, embora nem todos lubrificantes multiviscosos tenham esses aditivos. Alguns exemplos comuns são as graduações SAE 20W-50, 15W-40, 5W-30, 0W20.

2.2.2. Classificação API

Criada pelo Instituto Americano do Petróleo, diferencia os óleos do motor pela classe de serviço e desempenho através de duas letras. A primeira identifica a aplicação, que pode ser ‘S’ para motores ciclo Otto, ‘C’ e ‘F’ para ciclo Diesel, ‘GL’ para transmissões e engrenagens e ‘TC’ para motores dois tempos. A segunda indica o desempenho, que será melhor quanto maior a ordem alfabética.

Na classe S, as categorias entre SA e SH são consideradas obsoletas, enquanto as atuais compreendem a SJ, SL, SM e SN, que são respectivamente adequadas para veículos fabricados após 2001, 2004, 2010 e Outubro de 2010. A SN garante proteção dos pistões contra depósitos formados a altas temperaturas; boa eficiência energética e emissões abaixo dos limites; proteção do turboalimentador e de motores que operem combustíveis com até 85% de etanol.

Na classe C, as categorias entre CA e CG-4 são consideradas obsoletas, enquanto as atuais compreendem CH-4, CI-4, CJ-4 e CK-4, que foram respectivamente projetadas para atender os limites de emissão de 1998, 2004, 2010 e 2017. A CK-4 garante durabilidade do sistema de controle de emissões; maior proteção contra oxidação, aeração e queda de viscosidade devido ao cisalhamento; proteção contra inativação do catalisador, bloqueio do filtro de partículas, desgaste do motor, depósitos nos pistões, degradação das propriedades em baixas e altas temperaturas, aumento de viscosidade devido à fuligem.

A categoria FA-4, única da classe F, é semelhante à CK-4, porém é aplicada a alguns lubrificantes de graduação 'XW30' com formulação especial.

2.2.3. Classificação ACEA

A Associação Europeia dos Fabricantes de Automóveis representa 15 fabricantes de carros, vans, ônibus e caminhões sediados na Europa. Trabalha junto com outras grandes instituições e tem papel de definir os interesses comuns, políticas e posicionamento de seus membros, além de prover experiência técnica na concepção de legislações, regulações e políticas relacionadas ao setor.

Essa associação define as seguintes classes de óleo: ACEA A/B, para motores a gasolina e Diesel (aplicações leves); ACEA C, para motores a gasolina e Diesel (aplicações leves) com sistema de pós-tratamento dos gases de exaustão; ACEA E, para motores Diesel em aplicações pesadas.

Em cada classe existem diferentes categorias, denotadas por números que refletem diferentes requisitos de performance. A Tabela 2.2 apresenta os limites exigidos no ano de 2012.

Tabela 2.2: Limites das classes e categorias de desempenho segundo ACEA 2012. Adaptado (LUBRIZOL CORPORATION).

ACEA: Classes e categorias		HTHS (CEC L-036-90) [cp]	TBN (ASTM D2896) [mg KOH/g]	Cinzas Sulfatadas (ASTM D874) [%]	Teor de Fósforo (ASTM D5185) [%]	Teor de Enxofre (ASTM D5185) [%]
ACEA A/B	A1/B1-12	≥2.9 e ≤3.5 xW-20 2.6 min.	≥8.0	≤1.3	-	-
	A3/B3-12	≥3.5	≥8.0	≥0.9 e ≤1.5	-	-
	A3/B4-12	≥3.5	≥10.0	≥1.0 e ≤1.5	-	-
	A5/B5-12	≥2.9 e ≤3.5	≥8.0	≤1.5	-	-
ACEA C	C1-12	≥2.9	-	≤0.5	≤0.05	≤0.2
	C2-12	≥2.9	-	≤0.8	≤0.090	≤0.3
	C3-12	≥3.5	≥6.0	≤0.8	≥0.070 e ≤0.090	≤0.3
	C4-12	≥3.5	≥6.0	≤0.5	≤0.090	≤0.2
ACEA E	E4-12	≥3.5	≥12	≤2.0	-	-
	E6-12	≥3.5	≥7	≤1.0	≤0.08	≤0.3
	E7-12	≥3.5	≥9	≤2.0	-	-
	E9-12	≥3.5	≥7	≤1.0	≤0.12	≤0.4

2.2.4. Classificação ILSAC

O Comitê Internacional de Padronização e Aprovação de Lubrificantes foi formado em 1992, pela Associação Americana dos Fabricantes de Automóveis (em inglês, American Automobile Manufacturers Association-AAMA) e pela Associação Japonesa dos Fabricantes de Automóveis (em inglês, Japan Automobile Manufacturers Association-JAMA). Seu propósito é definir as necessidades, parâmetros, licenciamento e administração das especificações dos lubrificantes de motores a gasolina. Esse comitê atua junto a SAE, API e ASTM para formar o Sistema de Certificação e Licenciamento dos Óleos de Motor (em inglês, Engine Oil Licensing and Certification System-EOLCS). Assim, todos lubrificantes classe S aprovados pela API (que possuem o selo 'Starburst') estão de acordo com o padrão de exigência da ILSAC.

Os níveis GF-1 a GF-4 são considerados obsoletos. O atual nível de exigência, o ILSAC GF-5 assegura: melhor proteção contra formação de depósitos nos pistões e turboalimentador; restrita formação de borra; maior eficiência energética e compatibilidade com sistema de controle de emissões; compatibilidade com os selos e juntas; melhor proteção de motores que operem combustíveis com até 85% de etanol. A compatibilidade com o sistema de redução de emissões se relaciona principalmente com os níveis de zinco nos gases de exaustão, visto que o Zn prejudica o funcionamento do catalisador. Assim, esse mineral, o qual está presente principalmente nos ZDDPs (aditivos multifuncionais), tem o teor no lubrificante controlado, em torno de 600 ppm.

2.3. Composição

O lubrificante utilizado nos motores resulta da combinação de um óleo base com um pacote de aditivos, em proporções específicas estabelecidas por cada fabricante (DA COSTA MAIA, 2009). Os óleos base são obtidos através do processamento do petróleo, através de reações e processos físico-químicos que retiram os contaminantes e outras substâncias indesejadas. Consistem numa mistura de longas cadeias de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos a base de carbono e hidrogênio. Já os aditivos são uma complexa mistura de compostos orgânicos e inorgânicos cuja função é melhorar as características do óleo base, seja aperfeiçoando, suprimindo ou adicionando alguma propriedade. Os óleos para veículos leves contêm aditivos, em geral, entre 6% a 14% em volume, enquanto que para motores Diesel pesados (NORIA CORP, 2003) eles podem estar presente num percentual de até 30% em volume.

2.3.1. Tipos de base e suas características

A base pode ser mineral, sintética ou mista (semisintética). Os óleos de base mineral são obtidos através de um refinamento mais simples do petróleo. São consequentemente mais baratos, porém contêm mais impurezas e compostos aromáticos, que são mais reativos e propensos à oxidação (NORIA CORP, 2003). Como regra geral, para condições acima de 75°C, a cada aumento da temperatura em 10°C, a taxa de oxidação dobra de acordo com a equação de Arrhenius. Como esse tipo de degradação é uma das principais, senão a mais importante causa da deterioração do lubrificante (devido às altas temperaturas no motor), a vida útil desses óleos é inferior a dos de base sintética.

Os óleos sintéticos resultam de reações químicas com produtos extraídos do petróleo. As matérias-primas são melhoradas através de várias etapas de processamento,

incluindo hidrotratamento, hidrocrackeamento e hidroacabamento, que conseguem reduzir as impurezas (enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais, aromáticos, asfaltenos) a alguns ppm. O produto final é composto por parafinas e isoparafinas, que são moléculas saturadas e em geral têm menos hidrogênio terciário (NORIA CORP, 2003). Assim, são menos predispostas a oxidar. Isso confere aos óleos sintéticos uma excelente estabilidade e desta forma, eles são a melhor opção para operar em altas temperaturas.

No entanto, essa vantagem vem com um preço. A Figura 6 mostra os grupos orgânicos predominantes de acordo com a severidade do processamento, além do poder solvente de cada um. As cadeias parafínicas são as que apresentam menor solubilidade devido ao seu caráter apolar, o que dificulta a dissolução de aditivos, capacidade de dispersão e compatibilidade com selos e vedações (ZHMUD; ROEGIERS, 2009). Além do mais, o menor poder solvente leva à menor lubricidade. Essas duas características estão relacionadas pelo fato de que a lubricidade depende da presença simultânea de moléculas apolares e polares: nessas condições, as últimas tendem a adsorver na superfície dos metais (dado à polaridade desses elementos), formando um filme protetor. Essa menor capacidade solvente é normalmente compensada pela adição de melhoradores de solubilidade à formulação final do lubrificante, como naftênicos, alquil-aromáticos e ésteres sintéticos.

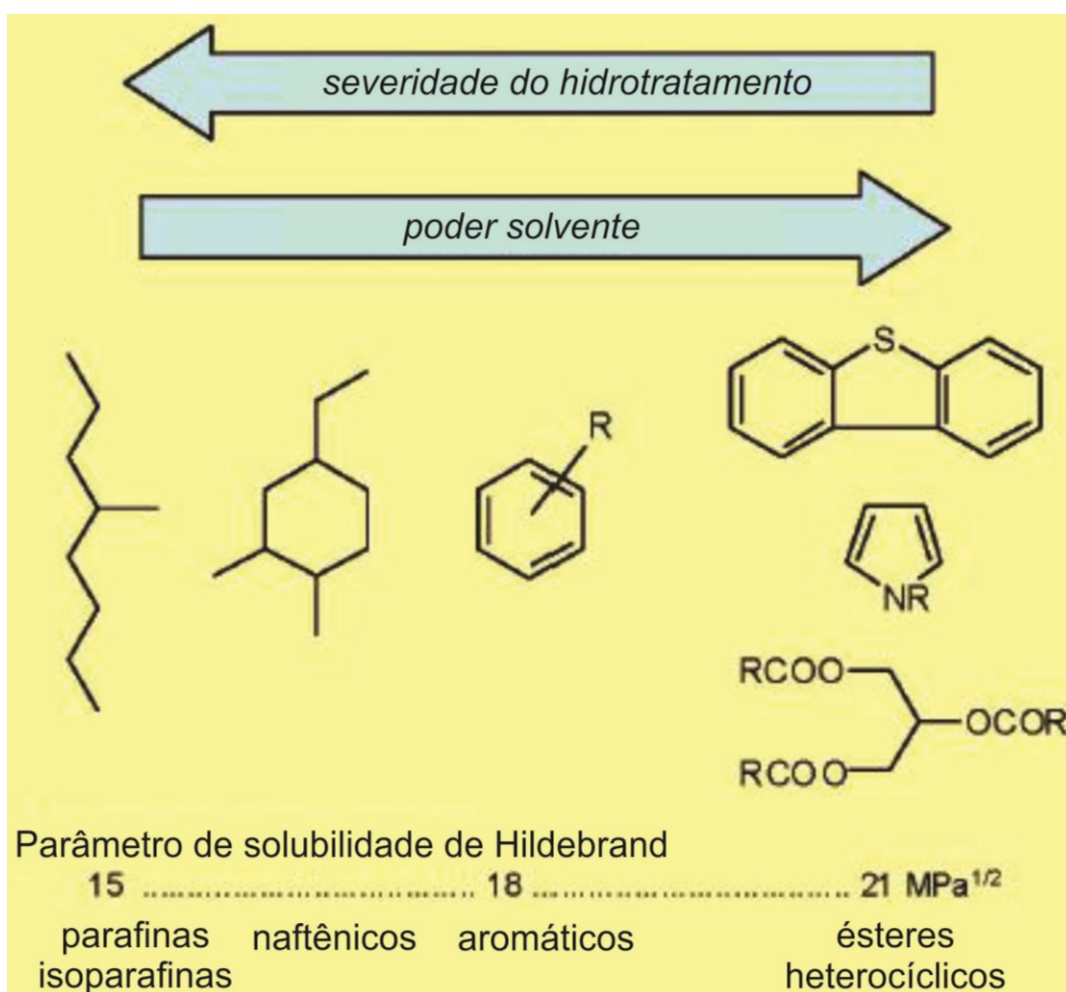


Figura 6: Relação entre severidade do hidrotratamento e poder solvente com grupos orgânicos predominantes. Adaptado (ZHMUD; ROEGIERS, 2009).

Os lubrificantes semissintéticos empregam mistura em proporções variáveis das duas bases já citadas, reunindo as melhores propriedades de cada tipo e otimizando custos. Assim, alcançam desempenho melhor que dos minerais com preço inferior ao dos sintéticos.

2.3.2. Tipos de aditivos e suas características

Em geral, os fabricantes de óleo compram um pacote de aditivos de alguma grande empresa do ramo, a qual deve possuir os certificados de desempenho de acordo com normas de institutos internacionais especializados, como os já citados anteriormente (SAE, API, ACEA, JASO, ILSAC). No mercado existem também lubrificantes mais baratos, geralmente de qualidade pior, que não obedecem aos padrões citados. A adição de novos aditivos a lubrificantes já aditivados não é recomendada, visto que eles podem reagir quimicamente e provocar efeitos indesejados.

Existem mais de 20 compostos diferentes que podem ser incorporados ao óleo base, e eles podem desempenhar mais de um objetivo. A seguir, os aditivos são classificados de

acordo com a função, e alguns exemplos são fornecidos (DA COSTA MAIA, 2009).

- detergente-dispersantes: têm como função limpar as partes internas do motor, e manter em suspensão a fuligem (formada na queima do combustível, que chega ao cárter pelo 'blow-by') e os produtos de oxidação do óleo. O aditivo envolve cada partícula de resíduo com uma camada protetora, que evita o agrupamento com outros sedimentos e a consequente precipitação e formação de borras, lacas e vernizes. É composto por grandes cadeias orgânicas que tem parte apolar (para solubilizar no óleo base) e parte polar (para se ligar aos contaminantes). Exemplos: sulfonatos (naturais e sintéticos), fosfonatos, tiofosfatos, fenolatos.
- antioxidantes e passivadores de metal: são compostos orgânicos que podem atuar em diferentes etapas no processo de oxidação, neutralizando oxigênio, catalisadores (íons metálicos, grupos ácidos) e compostos intermediários (radicais orgânicos e peróxidos). A função passivadora se dá pela formação de um filme inativo em volta de íons e partículas metálicas. Exemplos: ditiofosfatos de zinco, aminas aromáticas, sulfuretos de alquila, fenóis.
- anticorrosivos e antiferrugem: têm por finalidade a neutralização dos ácidos orgânicos (resultado da oxidação do óleo) e inorgânicos (a base de enxofre e nitrogênio, provenientes dos gases do 'blow-by'), prevenindo o desgaste corrosivo das superfícies metálicas. Também podem atuar criando uma película inerte que protege as peças. Exemplos: ditiofosfatos de zinco e bário, sulfatos, compostos a base de aminas e fosfatos.
- extrema pressão (EP): atuam quando o filme lubrificante é mínimo. Nesse caso a pressão ou temperatura no contato chega a valores altíssimos e causa reação química dos aditivos EP com a superfície, criando instantaneamente um filme dútil-elástico que diminui atrito e desgaste. Exemplos: compostos normalmente orgânicos que contém enxofre, fósforo, boro, cloro ou chumbo.
- antidesgaste (AD) e modificadores de atrito (MA): são semelhantes aos EP, porém agem em situações mais brandas. Junto com os de extrema pressão, esses aditivos alteram a curva de Stribeck do tribopar, mudando atrito e regimes de lubrificação, como pode ser visto na Fig. 7. Exemplos: compostos a base de zinco e fósforo.

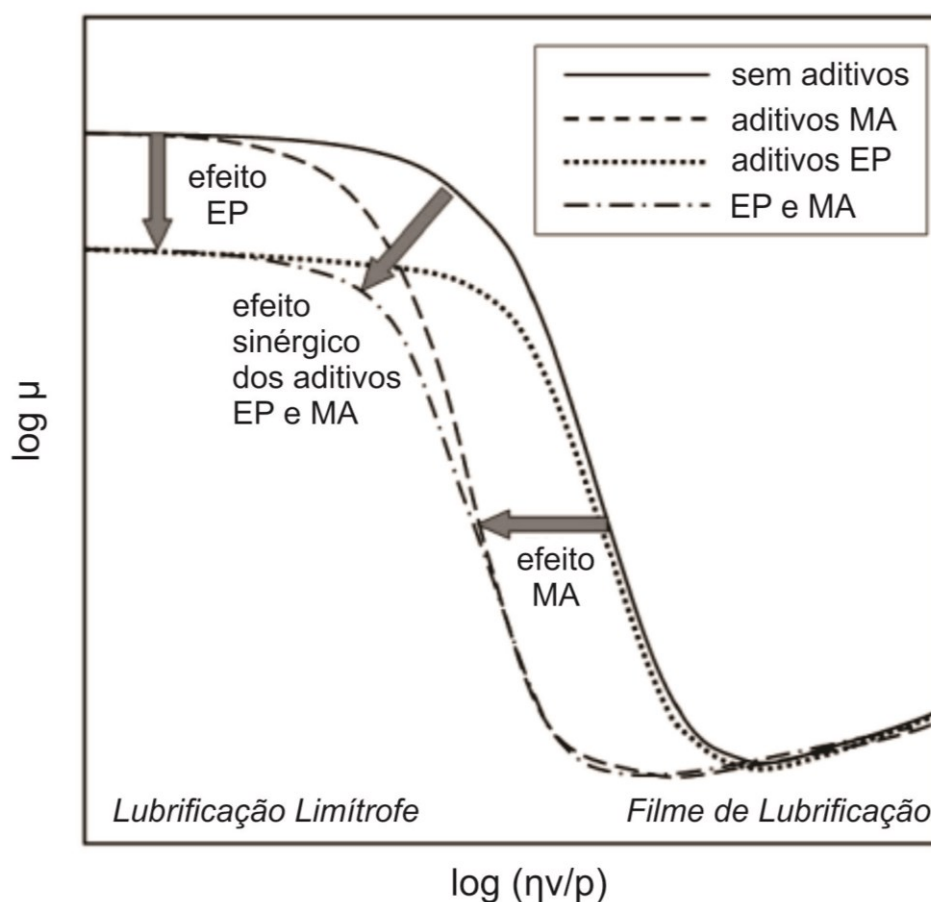


Figura 7: Efeito dos aditivos EP e MA na curva de Stribeck. Adaptado (KONDO; KOYAMA; SASAKI, 2013).

- abaixadores do ponto de fluidez: melhoram a habilidade de o óleo escoar em baixas temperaturas, sendo essa característica importante nas partidas a frio em regiões onde a temperatura ambiente diminui abaixo de zero. A baixa fluidez limita o fluxo e, após um longo e frio período, leva a gelificação do óleo (DASBACH; SELBY, 2015). Esse último caso leva ao 'air-binding', fenômeno no qual a bomba aspira ar (pode arruinar o motor e exigir manutenção corretiva extremamente cara), já que a coluna do óleo absorvido do cárter não é preenchida pelo óleo gelificado. A Figura 8 mostra um esquema explicativo da situação. Esses aditivos agem alterando a forma e tamanhos dos cristais de parafinas formados, inibindo o crescimento lateral desses cristais. Exemplos: alquilaromáticos, alquilsilicatos, polímeros alifáticos, tetraestearato de pentaeritritol.

Fenômeno de *Air-Binding*

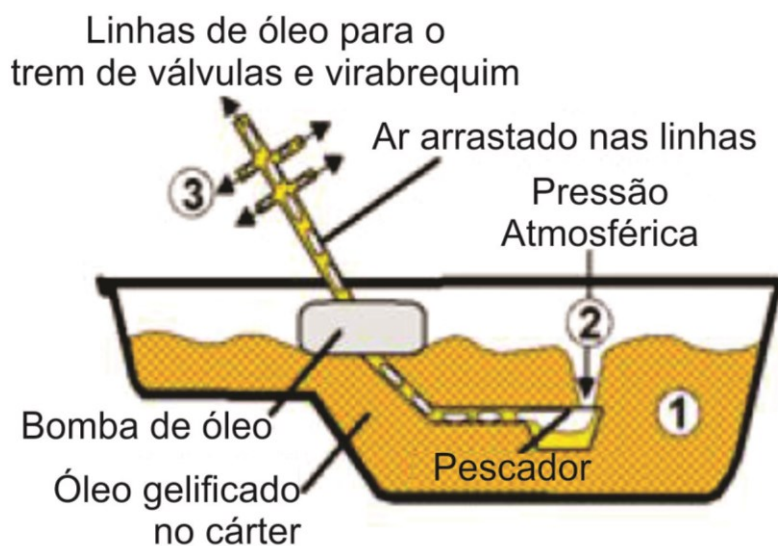


Figura 8: O esquema mostra como ocorre o fenômeno de 'Air binding'. Adaptado (DASBACH; SELBY, 2015).

- melhoradores do índice de viscosidade (IV): um maior IV significa menor variação da viscosidade com a temperatura, conforme mostra a Fig. 9. Isso é benéfico, pois propicia baixa viscosidade a frio (importante nas partidas) e viscosidades não tão baixas a quente (importante no uso em alta carga e regime prolongado). São, na maioria, polímeros plásticos e funcionam pelo seguinte princípio: em temperaturas menores, as moléculas estão contraídas em seus invólucros; em altas temperaturas elas se desenrolam e aumentam de volume, restringindo o escoamento. Exemplos: copolímeros de olefina (OCPs), polialquilmetacrilatos (PMAs) e copolímeros hidrogenados de estireno-dieno estão entre os mais utilizados.

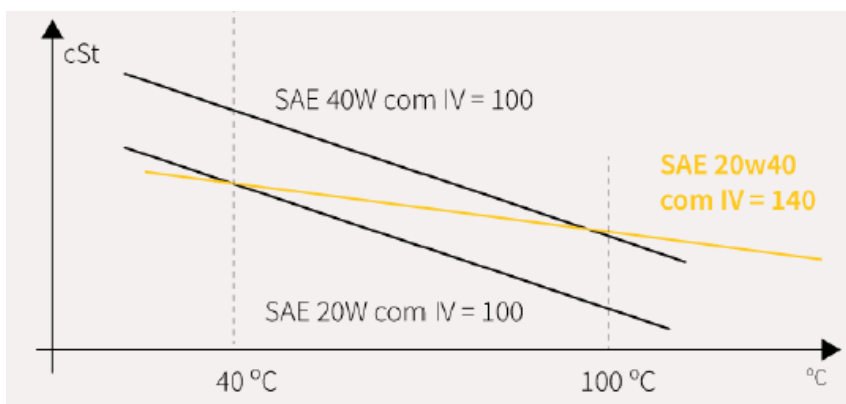


Figura 9: Relação entre IV e curva 'Viscosidade x Temperatura'. Adaptado (MANUTENCAOPREDITIVA.COM).

- antiespumantes: inibem formação de bolhas de ar e espuma. Esses fatores aceleram

formação de pites e corrosão, e quando chegam numa região de alta pressão de contato, permitem o toque entre as superfícies (e todas as consequências negativas do contato seco). Esses aditivos atuam rompendo a película de óleo que envolve as bolhas (DUNCANSON, 2001). Exemplos: compostos a base de ésteres, álcoois, glicóis, e mais comumente, compostos a base de silicone.

- multifuncionais: desempenham mais de uma função simultaneamente. Exemplos: os ditiofosfatos de zinco (ZDDPs) tem ação antioxidante, anticorrosiva, antidesgaste e de extrema pressão.

2.4. Parâmetros importantes e limites de variação

Os lubrificantes possuem diversas propriedades importantes, e apesar de um determinado óleo (fabricação, graduação e composição específicos) apresentar o mesmo perfil quando novo, as características se modificam durante o uso. A qualidade do produto está relacionada à posse dessas propriedades, para que o lubrificante opere de acordo com o que foi projetado. Nesse sentido, alguns parâmetros são mais determinantes para avaliação da condição do óleo, e serão discutidos a seguir.

2.4.1. Viscosidade

Descreve a resistência de um fluido ao escoamento, e pode ser entendida como um atrito interno entre as moléculas. Fisicamente, a viscosidade dinâmica ' μ ' é definida como a razão entre a tensão de cisalhamento ' T ' e a taxa de cisalhamento ' $\partial u / \partial y$ ':

$$\mu = \frac{T}{\frac{\partial u}{\partial y}} \quad (2.1)$$

Sua unidade no Sistema Internacional (SI) é o Pa.s e denomina-se poiseuille (PI). Sua unidade no sistema CGS é o centipoise (cP), o qual equivale a 1 mPa.s, e é mais amplamente utilizado pois as viscosidades dos fluidos concentram-se nessa ordem de grandeza.

Quando a relação $T / \frac{\partial u}{\partial y}$ é linear, o fluido é considerado Newtoniano. Os óleos lubrificantes utilizados atualmente são na maioria multiviscosos e apresentam comportamento não Newtoniano (DASBACH; SELBY, 2015). A Figura 10 apresenta a variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento de um óleo comercial em comparação

a outros produtos concorrentes.

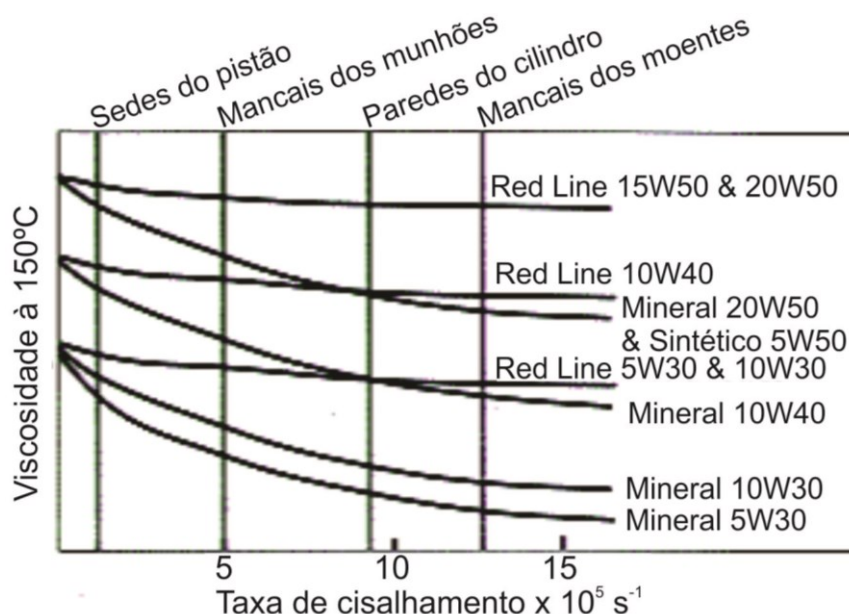


Figura 10: Comparação do desempenho do lubrificante ‘Red Line’ com produtos concorrentes. O óleo ‘Red Line’ tem maior estabilidade viscosa mesmo em altas taxas de cisalhamento. Adaptado (RED LINE SYNTHETIC OIL CORP).

A viscosidade cinemática ‘ ν ’ é dada pela razão entre a viscosidade dinâmica e a massa específica ‘ ρ ’. Sua unidade no SI é o m^2/s , enquanto no sistema CGS utiliza-se o centiStoke (cSt), o qual equivale a $1 \text{ mm}^2/\text{s}$ e é convenientemente mais utilizado.

A viscosidade de um óleo é comumente definida pelos valores a 100°C (de acordo com a norma SAE J300) e a 40°C , porém devido às baixas taxas de cisalhamento e temperaturas mais brandas nas quais são feitos estes testes, existem outras definições mais apropriadas para os motores de combustão (MACIÁN et al., 2016), (LONSTRUP et al., 1977), como a viscosidade ‘High Temperature High Shear’ (HTHS), e a ‘Cold Crank Simulator’ (CCS) (HAWLEY et al., 2010). A primeira é medida a 150°C e taxa de cisalhamento de 10^6 s^{-1} , e é mais representativa das condições encontradas nos mancais do virabrequim, interface comando-válvula e par cilindro-anéis-pistão. A segunda é medida em baixa temperatura e alta taxa de cisalhamento, que refletem as circunstâncias de partida a frio.

A viscosidade determina a capacidade de carga suportada, a espessura do filme entre duas superfícies, capacidade de refrigeração, vazão do fluxo e espalhabilidade, e por isso é um dos parâmetros mais importantes da qualidade do lubrificante (DASBACH; SELBY, 2015). Talvez por isso, muitas pessoas acreditam erroneamente que essa propriedade por si só é suficiente para indicar a qualidade do óleo. Esse parâmetro varia durante o serviço, principalmente devido à contaminação por fuligem e insolúveis, teor de água e combustível, oxidação, degradação térmica e mecânica. Em relação à refrigeração,

quanto mais ‘grosso’ for o óleo, maior será o aquecimento por atrito viscoso, e menor a capacidade de retirar calor.

Além disso, a viscosidade também influencia o consumo de combustível e a eficiência energética do motor (HAWLEY et al., 2010), (SINGH, 2011), (MANNI; GOMMELLINI; SABBIONI, 1995), (LONSTRUP et al., 1977), devido ao atrito viscoso. Testes em motores Diesel (HAWLEY et al., 2010) mostram que o uso de óleos mais ‘finos’ como 5W20 e 0W30 geram economia de combustível em mais de 3%, quando comparados com óleos mais ‘grossos’ como 10W40. E a economia pode atingir mais de 5% dependendo da operação do motor e da formulação do óleo. Como as regulações internacionais têm baixado o limite de emissões de CO₂ e outros gases estufa, os fabricantes de veículos têm utilizado óleos de viscosidade cada vez mais baixa (DASBACH; SELBY, 2015), como mostra a Fig. 11 (a). Inclusive, foram criados nos últimos anos novas classificações para faixas ainda menores de viscosidade, como a SAE 8, SAE 12 e SAE 16. A variação do ‘índice de eficiência de combustível relacionada à viscosidade’ (em inglês, Viscous Fuel Efficiency Index - VFEI) durante os últimos anos mostra essa tendência, como pode ser visto na Fig. 11 (b). O VFEI é um número entre 0 e 100 que indica quanto da energia é perdida devido aos efeitos viscosos: quanto mais próximo de 100, menor o desperdício. Esse parâmetro foi criado a partir dos resultados de vários testes em bancadas dinamométricas e técnicas de medição do atrito e dissipação de energia de acordo com a viscosidade HTHS.

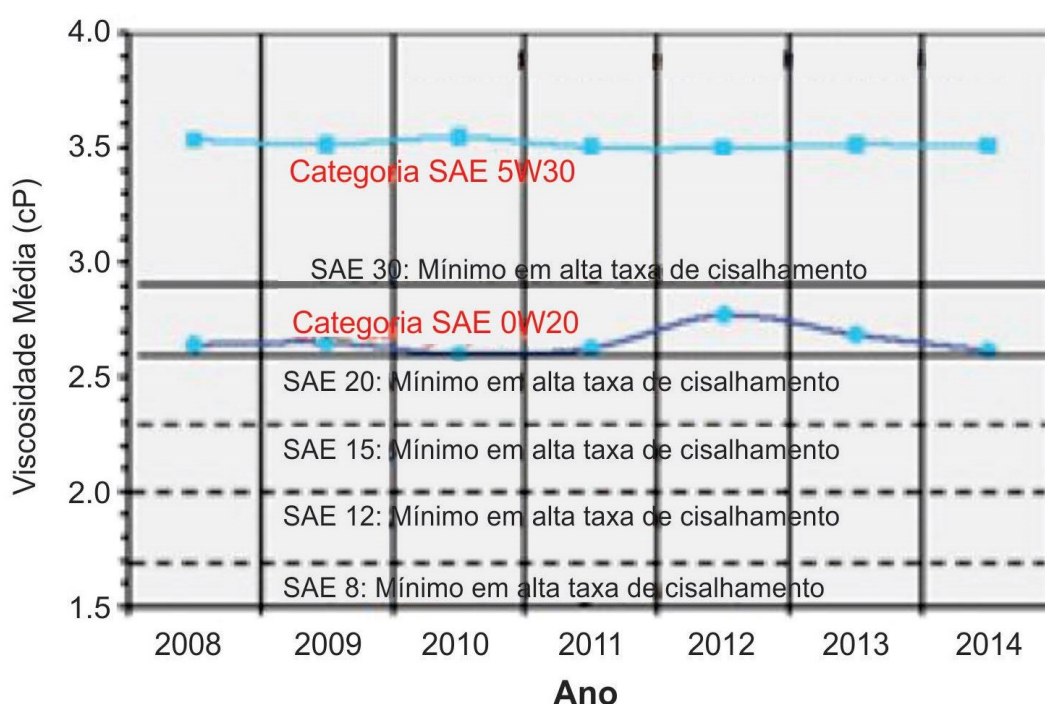


Figura 5 (a): Evolução do valor médio da viscosidade HTHS para os lubrificantes disponíveis no mercado. Adaptado (DASBACH; SELBY, 2015). As linhas horizontais com a

respectiva classificação SAE indicam os limites da viscosidade HTHS média para um lubrificante novo.

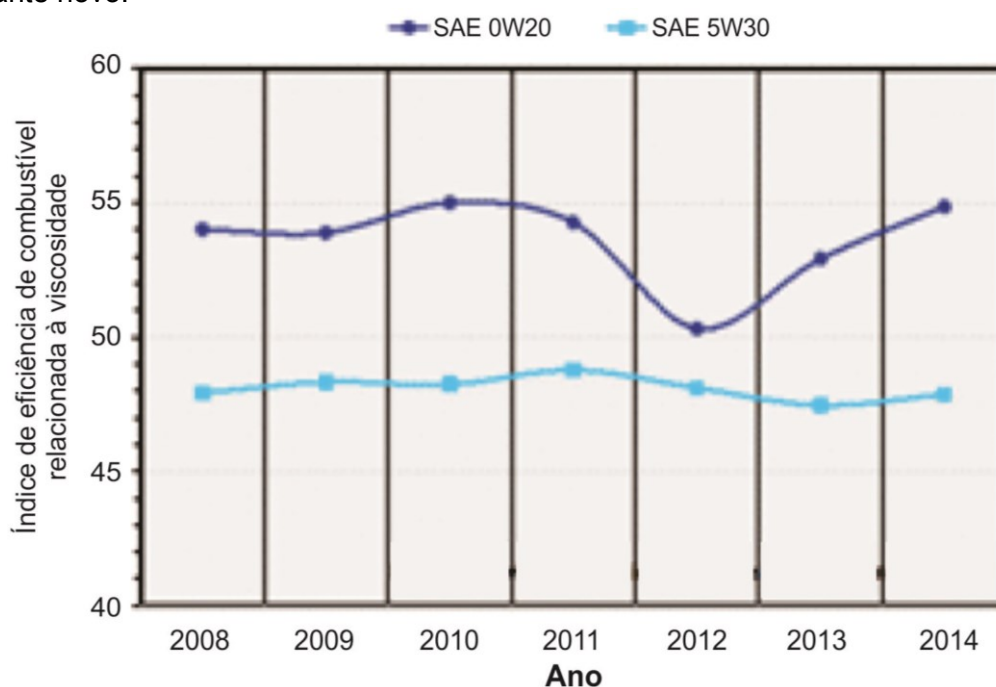


Figura 11 (b): Evolução da média do VFEI para classes SAE 0W20 e SAE 5W30. Um aumento de 0,3 cP da viscosidade média em 2012 levou a redução de 5% da média do VFEI. Adaptado (DASBACH; SELBY, 2015).

A Figura 11 (b) apresenta uma queda do VFEI no ano de 2012. Isso indica que os fabricantes não abrirão mão do regime hidrodinâmico e condições de menor desgaste do motor para melhorar eficiência. De fato, menores viscosidade, apesar de melhorarem a eficiência do motor, estão associadas a menores espessuras do filme lubrificante e isso pode acarretar maiores taxas de desgaste e inclusive aumento do atrito. Esse problema levaria a vida útil reduzida, menor confiabilidade e aumento dos custos de manutenção. A Figura 12, adaptado de Macian et al., (2016) mostra dados de um estudo comparativo do desgaste, de acordo com aplicação de óleos de viscosidades HTHS distintas (MACIÁN et al., 2016). Apesar do uso de óleos mais finos poder causar desgaste mais pronunciado, como no caso da Fig. 12 (c) e (d), uma melhor qualidade dos óleos sintéticos mais finos (maior pureza e teor de aditivos) garante níveis semelhantes de desgaste, como em (a) e (b), e (e) e (f). O resultado final depende muito de outros fatores, como as condições de operação do motor (nível de pressão e carga térmica).

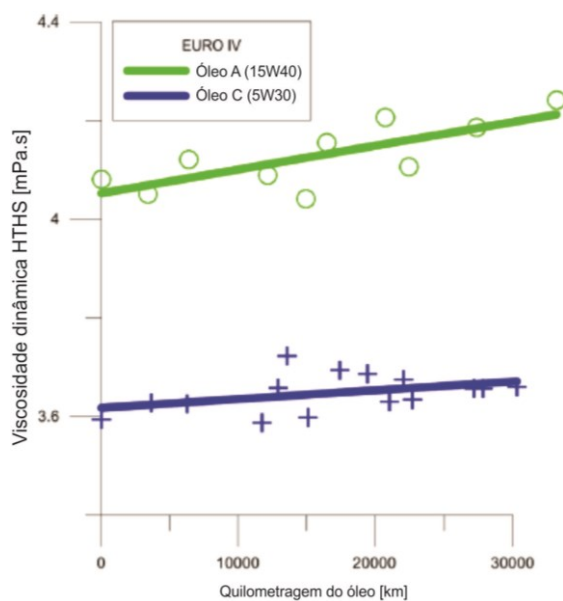


Figura 12 (a): Variação da viscosidade HTHS para lubrificantes A e C num motor padrão EURO IV. Adaptado (MACIÁN et al., 2016).

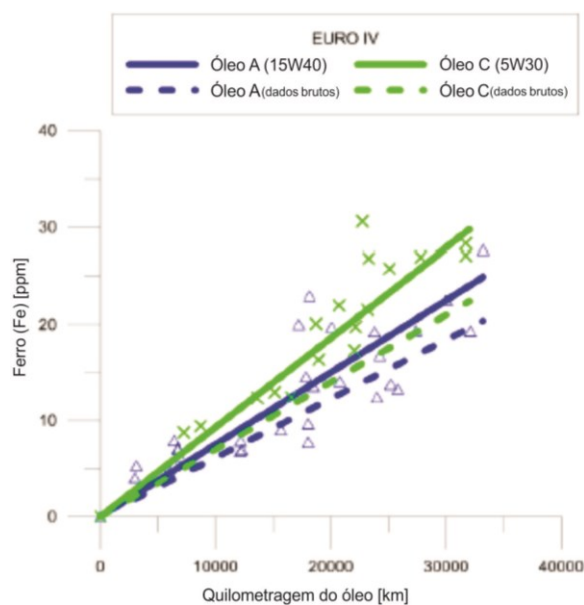


Figura 12 (b): Comparação do conteúdo de ferro para lubrificantes A e C num motor padrão EURO IV. Adaptado (MACIÁN et al., 2016).

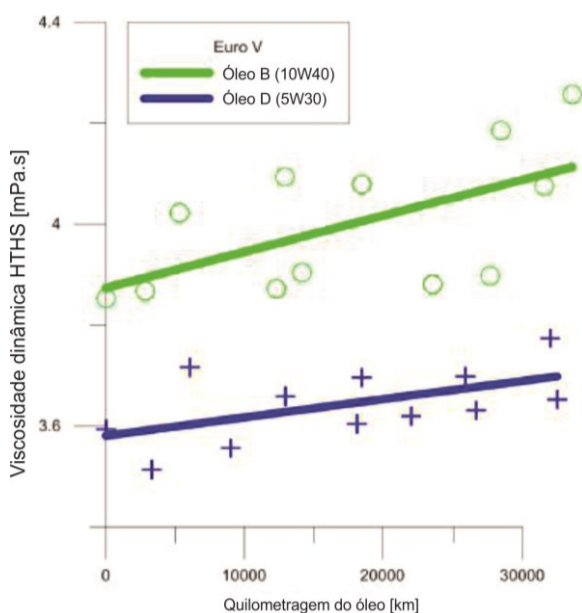


Figura 12 (c): Variação da viscosidade HTHS para lubrificantes B e D num motor padrão EURO V. Adaptado (MACIÁN et al., 2016).

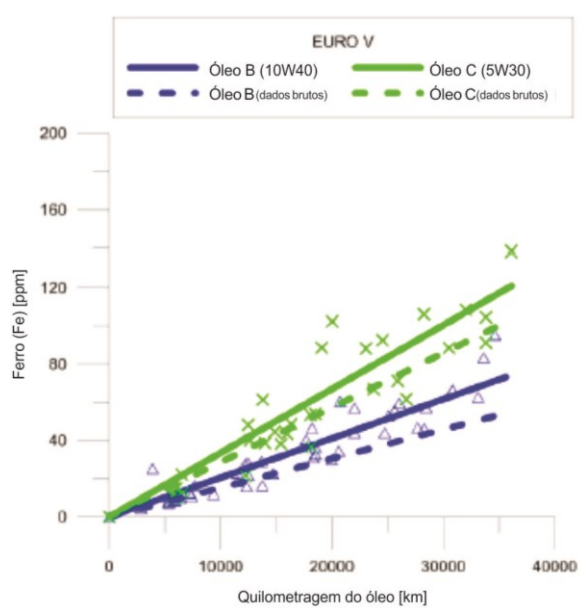


Figura 12 (d): Comparação do conteúdo de ferro para lubrificantes B e D num motor padrão EURO V. Adaptado (MACIÁN et al., 2016).

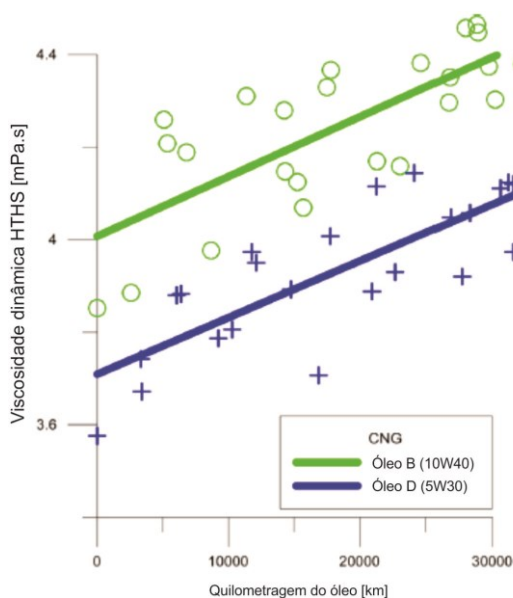


Figura 12 (e): Variação da viscosidade HTHS para lubrificantes B e D num motor padrão CNG. Adaptado (MACIÁN et al., 2016).

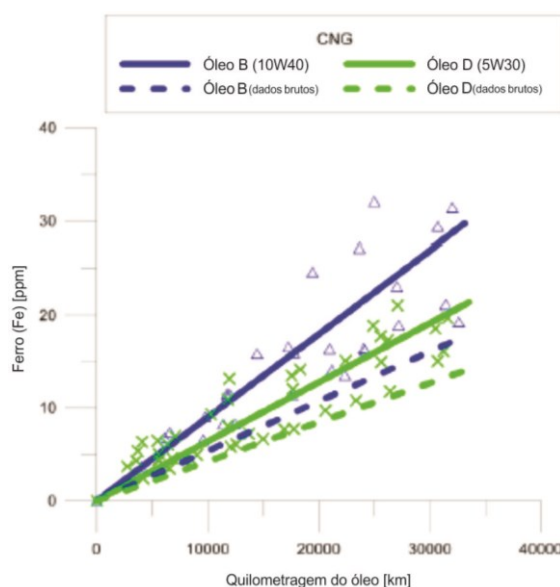


Figura 12 (f): Comparação do conteúdo de ferro para lubrificantes B e D num motor padrão CNG. Adaptado (MACIÁN et al., 2016).

A variação máxima de viscosidade tolerada para um lubrificante depende da aplicação e das recomendações do fabricante. Por exemplo, em motores Diesel recomenda-se que a viscosidade a 100°C não varie fora do intervalo de -20% a +20% em relação ao óleo novo, sendo obrigatória a troca caso ultrapasse a faixa de -25% a +25%. Alguns laboratórios de análise trabalham com intervalos entre $\pm 20\%$ e $\pm 50\%$ (BASU et al., 2000).

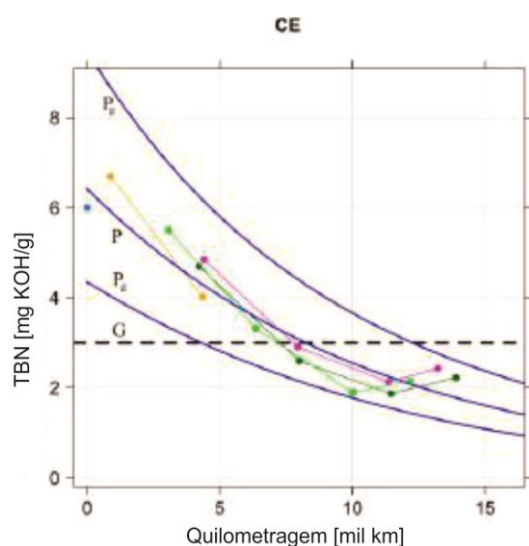
2.4.2. Número de basicidade total

A basicidade do lubrificante (em inglês, Total Base Number-TBN) é definida como a quantidade de ácido hidro-clorídrico ou per-clorídrico necessário para neutralizar um grama de óleo, expressa em termos do número equivalente de miligramas de hidróxido de potássio (mg KOH/g). O TBN é mensurado por titulação, e é uma medida da reserva alcalina do óleo. Ele expressa a capacidade do óleo em neutralizar produtos ácidos decorrentes da oxidação e do 'blow-by' dos gases de combustão. O caráter básico é conferido por anticorrosivos e antioxidantes, os quais são consumidos durante a operação do motor. A velocidade do consumo depende de alguns fatores, como:

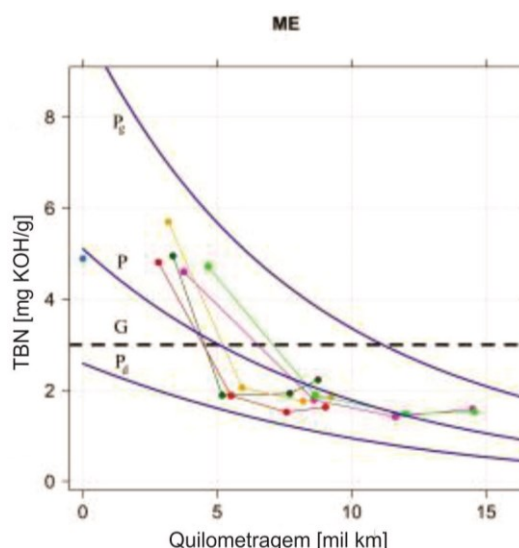
- teor de enxofre do combustível: S reage com O_2 durante combustão, e escapa para o cárter (por meio do efeito 'blow-by'). Após reagir com H_2O , forma H_xSO_y , os quais são ácidos fortes.
- temperaturas de operação do motor: quanto maiores, maior a formação de SO_x e principalmente, H_xNO_y (a partir do N_2 do ar).

- consumo de óleo: quanto menor o nível do lubrificante, menor será a quantidade dos aditivos disponível.

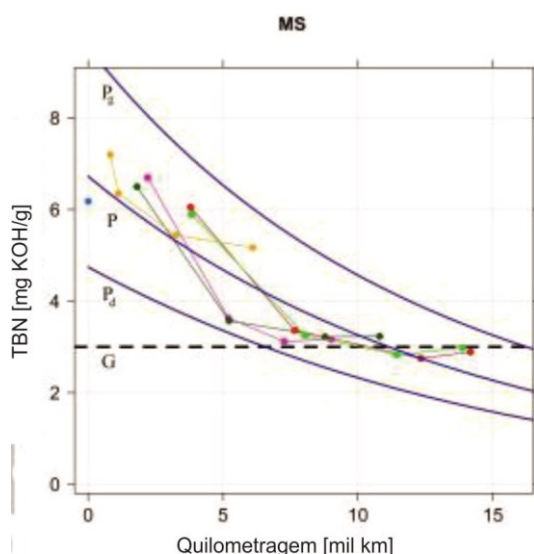
Em geral, o TBN varia de forma aproximadamente exponencial, sendo observado um rápido consumo inicialmente, e depois estabiliza num patamar. Trabalhos anteriores (WOLAK, 2018) mediram a variação do TBN em condições reais para uma frota de veículos de passeio. A partir de regressão e tratamento estatístico, os autores chegaram a curvas preditivas da variação do TBN para cada tipo de óleo usado, as quais são apresentadas na Fig. 13. Nota-se em alguns casos um leve aumento do TBN quando o óleo se aproxima ao fim da vida. Esse aumento pode ser associado à adição de óleo novo (novos aditivos básicos), evaporação de partes leves (faz subir a concentração dos compostos alcalinos) e contaminação por fluidos de arrefecimento (podem conter grupos básicos).



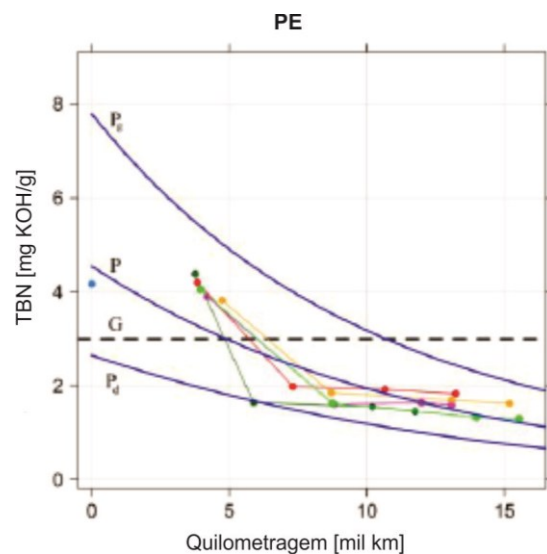
13 (a)



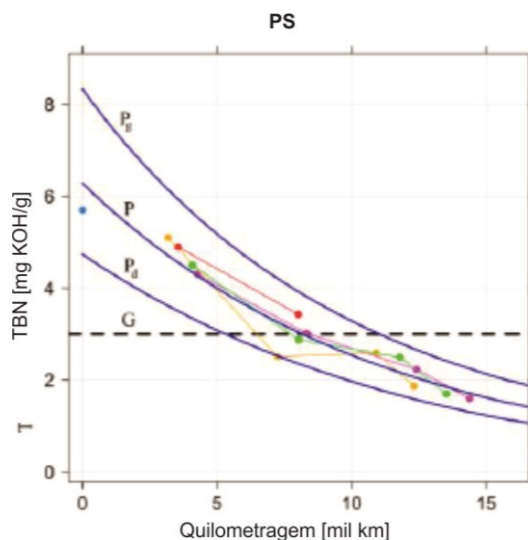
13 (b)



13 (c)



13 (d)



13 (e)

Figura 13: Variação do TBN ao longo da vida para lubrificantes 5W30 de diferentes classes de desempenho. (a) API SH. (b) API SM/SN. (c) API SL/SM. (d) Não citado. (e) API SM. Para cada gráfico, a curva P é obtida por regressão, enquanto as Curvas Pe e Pd trazem os limites para 95% de confiabilidade. G é o limite adotado para o TBN. As medições são indicadas pelos pontos conectados por linhas coloridas, onde cada cor indica um veículo do qual foram coletadas as amostras. Adaptado (WOLAK, 2018).

O limite de variação do TBN depende do lubrificante, da aplicação e das preferências do responsável pela análise. Enquanto alguns autores sugerem um limite de 2 a 5 mg KOH/g, outros alegam que o óleo não deve ser mais utilizado após o TBN baixar para 30% do valor original, ou até mesmo 50% (WOLAK, 2018). Entre os laboratórios de análise de óleo, o limite utilizado vai de 1 a 2 mg KOH/g. Salienta-se que a comparação entre valores do TBN deve ser feita para um mesmo óleo e utilizando o mesmo método de análise.

2.4.3. Teor de água

Mesmo em pequena quantidade, a água pode causar grandes danos ao motor, como mostra a Fig. 14. Porém, é inevitável encontrar alguns traços desse contaminante no óleo usado. Normalmente sua presença é consequência de vazamentos internos (problemas nas juntas de vedação, passagem através das jaquetas), da condensação do vapor contido no ar (principalmente quando o motor esfria) e das reações de oxidação (a água é subproduto de algumas reações).

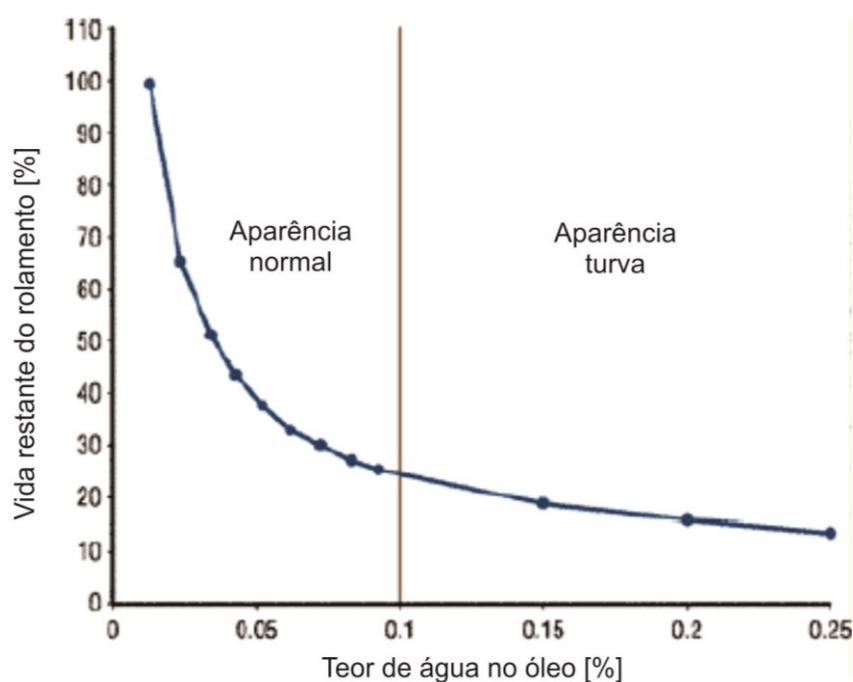


Figura 14 (a): Relação entre vida útil restante de mancais de rolamento e teor de água no óleo. Adaptado (TROYER, 2004).

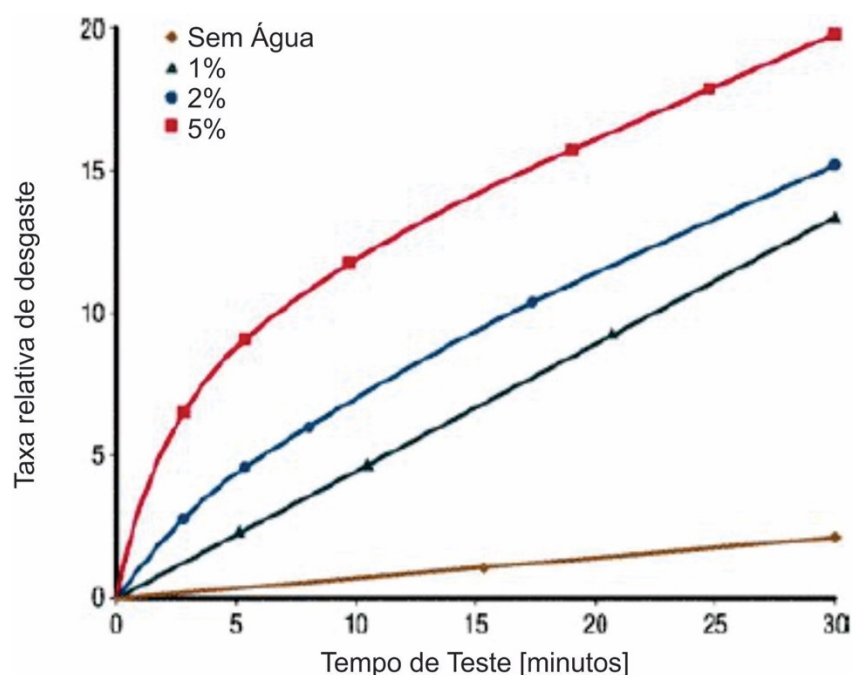


Figura 14 (b): Relação entre taxa de desgaste de mancais de deslizamento e nível de contaminação por água no óleo. Adaptado (TROYER, 2004).

A água altera a viscosidade e diminui a capacidade de suporte de carga do óleo, e caso não seja removida, pode formar uma emulsão (gotas microscópicas em suspensão estável). No óleo base, ela reage física e quimicamente promovendo oxidação, hidrólise (quebra de uma longa molécula na presença de água e calor), formação de ácidos, lacas e vernizes, e por consequência, pites e corrosão das superfícies metálicas. No caso dos aditivos, ela se liga a eles, causando depleção e formação de borras, sendo esse fenômeno mais acentuado em lubrificantes usados do que em novos.

No caso dos motores, um conteúdo de água acima da faixa de 1500 a 2000 ppm (0,15% a 0,2%) é considerado alarmante. Em motores Diesel, se o teor passar de 0,3% o óleo deve ser substituído.

A água pode ser removida através de um filtro centrífugo instalado no sistema de lubrificação, porém esse componente não é usualmente empregado em veículos leves. Em alguns casos, é possível reduzi-la ou eliminá-la pelo aquecimento do óleo em torno de 95°C ou mais, o que ocorre durante uso prolongado do motor (direção em rodovia, por exemplo).

2.4.4. Ponto de fulgor (PF) e ponto de chama

O primeiro, também conhecido como ponto de inflamação, é definido como a temperatura a partir da qual uma faísca ou chama provoca ignição do vapor do óleo, porém, sem sustentar a combustão. O segundo exige adicionalmente que a combustão se sustente por pelo menos cinco segundos. Sua alteração é provocada pela evaporação de compostos

leves e, sobretudo, pela contaminação por combustível (que ocorre, em especial, nas partidas a frio).

Nos motores de ciclo Otto e Diesel (em intensidade muito menor) é comum que uma pequena parte do combustível não queime durante a explosão. Apesar de esse resíduo ser eliminado quase totalmente na exaustão dos gases, um pouco pode chegar ao lubrificante através do efeito 'blow-by'. A diminuição do ponto de inflamação, decorrente dessa contaminação, aumenta o risco de explosões dentro do cárter (DASBACH; SELBY, 2015). Experimentos mostram que 5% em massa de combustível diluído pode ser suficiente para abaixar o ponto de fulgor a valores próximos ou até dentro dos limites de operação do óleo (150°C) (LJUBAS; KRPAŃ; MATANOVIĆ, 2010). Esse comportamento é explicitado na Fig. 15.

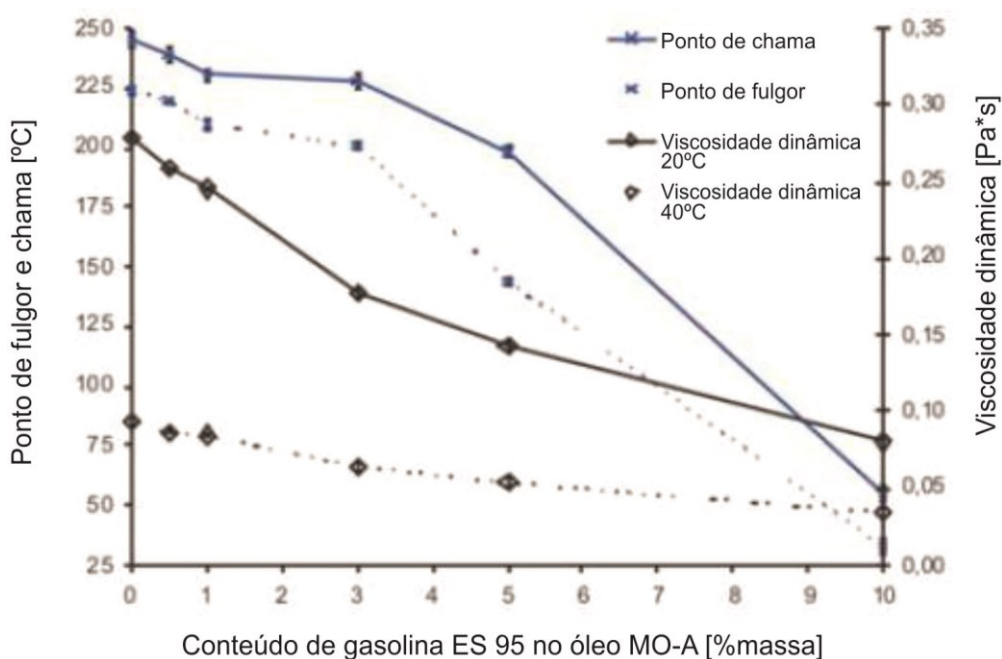


Figura 15 (a): Queda das propriedades do lubrificante mineral A devido à diluição por gasolina ES 95. Adaptado (LJUBAS; KRPAŃ; MATANOVIĆ, 2010).

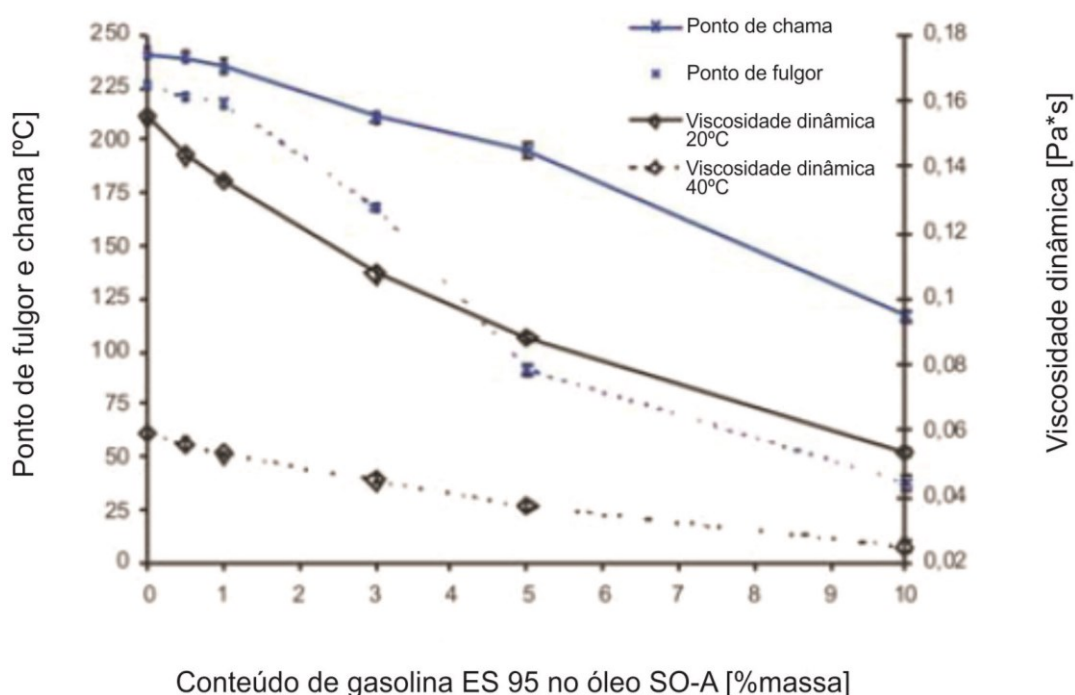


Figura 15 (b): Queda das propriedades do lubrificante sintético A devido à diluição por gasolina ES 95. Adaptado (LJUBAS; KR PAN; MATANOVIÆ, 2010).

Os limites para o ponto de fulgor variam com a aplicação. Em motores Diesel, por exemplo, recomenda-se que não baixe para menos de 190°C, sendo que 180°C é considerado um limite para troca obrigatória do óleo.

2.4.5. Quantidade de insolúveis

São materiais sólidos dispersos no óleo, originados da degradação e depleção dos aditivos (como subprodutos de alto peso molecular e baixa solubilidade) ou contaminação por fuligem. A quantidade presente depende da formulação do lubrificante, condições de operação (tempo, carga, temperatura do motor) e presença de contaminantes, pois água, fluido de arrefecimento, combustível e fuligem aceleram as reações de degradação e formação dos subprodutos citados.

Provocam aumento da viscosidade e levam a formação de depósitos, por exemplo, sob as cabeças dos pistões e paredes do cárter. Podem entupir o filtro de óleo e, nesse caso, a válvula do filtro abre, permitindo passagem de partículas duras que aceleram desgaste abrasivo e de insolúveis de grandes dimensões que podem obstruir os canais de lubrificação. A Figura 16 mostra um esquema da válvula presente no filtro.

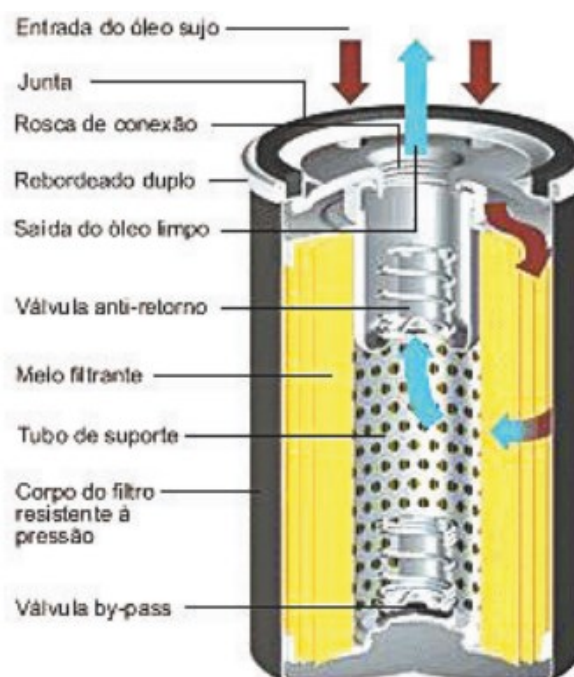


Figura 16: Esquema representativo do filtro de membrana usado nos veículos. Em caso de obstrução da membrana, a válvula by-pass abre para evitar interrupção do fluxo de óleo. Adaptado (GM, 2011).

2.4.6. Elementos metálicos

Incluem metais presentes nos aditivos (Ca, Si, Mg, P, Zn), partículas arrancadas durante o desgaste (Al, Cr, Cu, Fe, Mo, Pb, Sb, Sn), produtos da combustão (Na, K, Ni, V) e contaminantes externos (K, Mg, B, Cl, Si, Al). Portanto, a quantidade presente depende da própria formulação do lubrificante; condições do desgaste; natureza do combustível; circunstâncias da operação e tipo do motor. Esses elementos podem formar partículas abrasivas, portanto devem estar presente em quantidades mínimas. A dimensão das partículas retidas varia de acordo com o sistema de filtragem do óleo. Os filtros de membrana, amplamente utilizados, podem captar partículas com tamanho típico de 0,5 a 500 μm .

Nos laboratórios de análise, são medidos geralmente por técnicas de espectroscopia (emissão atômica, absorção atômica, raios-X fluorescente), mas outros métodos podem ajudar, como ferrografia, ferrometria e análise do índice de quantidade de partículas (do inglês, Particle Quantifier Index-PQ). Infelizmente, nenhuns desses métodos podem ser empregados em técnicas 'onboard' atualmente. Os limites são especificados pelos fabricantes do óleo ou pelo fabricante original do equipamento (do inglês, Original Equipment Manufacturer-OEM), e são expressos em ppm.

2.4.7. Número de acidez total

Esse indicador (em inglês, 'Total Acid Number'-TAN) descreve a quantidade de compostos ácidos, sendo definido como a quantidade de KOH necessária para neutralizar um grama de óleo, expresso em mg KOH/g. É influenciado pela degradação do óleo e pela presença de contaminantes, em especial os óxidos SO_x e NO_x , que formam ácidos fortes. Um alto valor indica elevado potencial corrosivo do óleo.

Em geral, o TAN de um óleo novo fica abaixo de 1 ou 2mg KOH/g e cresce de forma linear com o tempo durante o uso. Os limites praticados pelos laboratórios de análise estão entre 4 e 7 mg KOH/g (BASU et al., 2000), enquanto outras recomendações para motores Diesel põe o limite em 3 mg KOH/g acima do valor do óleo novo.

2.4.8. Teor de oxidação

Quanto maior a oxidação, mais degradado estará o óleo, piores serão suas propriedades lubrificantes e maior será a formação de borras e depósitos. A variação da viscosidade e do TAN são seus efeitos mais facilmente mensuráveis. Esse teor é influenciado pela formulação do óleo e quantidade de aditivos (por exemplo, óleos de base parafínica oxidam menos que de base naftênica), pelas condições de operação do motor (temperatura, carga, tempo) e pela presença de contaminantes (água, combustível, fuligem e os próprios produtos da oxidação).

Pode ser quantificado através do tempo de indução da oxidação (dado em minutos), denotado pela Calorimetria de Escaneamento Diferencial (do inglês, Differential Scanning Calorimetry- DSC), uma técnica que mede o tempo necessário para início da oxidação em uma placa de cobre. Além disso, o teor de oxidação pode ser medido por técnicas de espectroscopia infravermelha tratada por Transformada de Fourier (do inglês, Fourier Transform Infra Red Spectroscopy-FTIR). Segundo essa técnica, a presença dos grupos carbonila (C=O), característicos dos produtos de oxidação, induz variação da absorbância nas frequências espaciais de 1150 cm^{-1} , e 1660 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} . A Figura 17 apresenta um resultado desse método de medição. Os limites aplicados pelos laboratórios de análise estão entre 2 e 5 minutos pela técnica DSC (BASU et al., 2000) e 15% a 25% de absorbância pela espectroscopia FTIR.

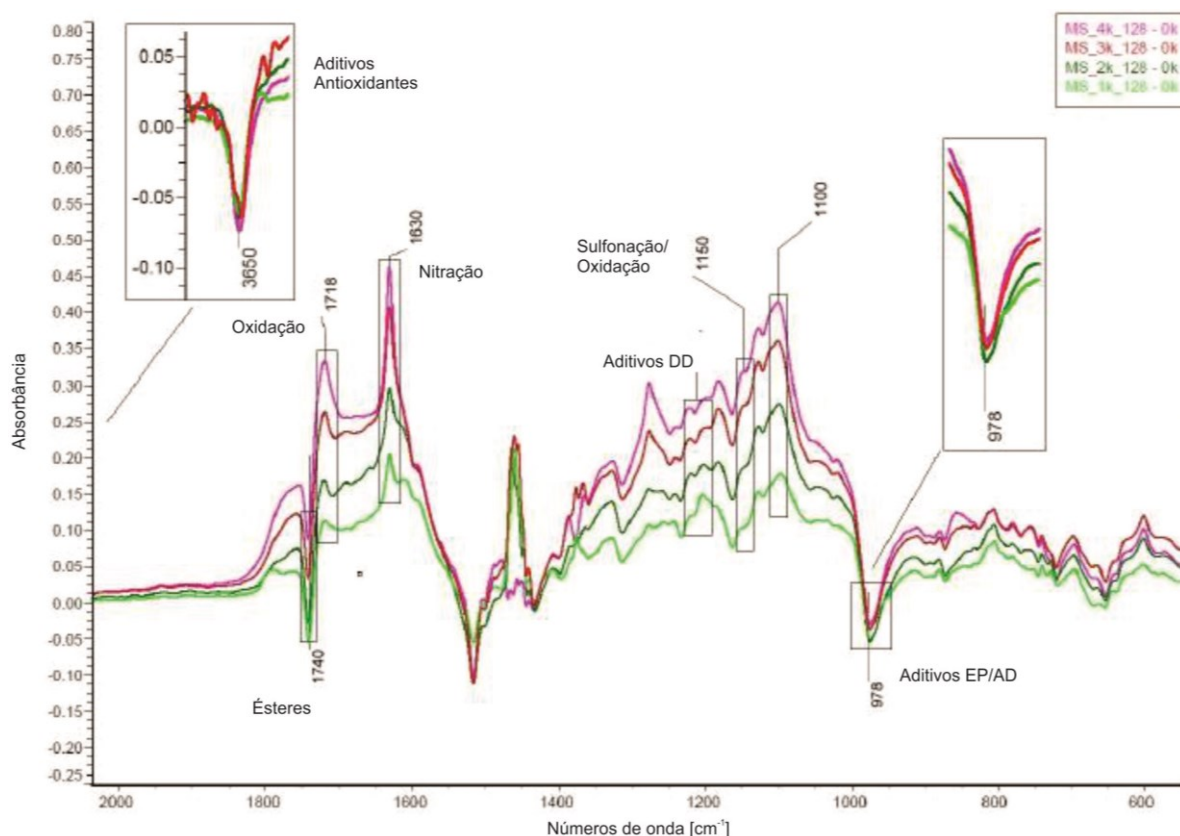


Figura 17: Resultado típico de uma espectroscopia FTIR. No caso, as amostras MS 1k, 2k, 3k e 4k foram coletadas respectivamente após 3, 6, 9 e 12 meses da troca do óleo. Adaptado (WOLAK, 2018).

2.4.9. Teor de nitração

Suas causas e efeitos são semelhantes ao da oxidação, porém o principal fator que leva a presença dos NO_x no óleo é a temperatura na câmara de combustão. Quanto mais alta, maior a reação do N_2 do ar com o O_2 durante a ignição, e por isso esse fenômeno é mais relevante nos motores a gás (MAHMOUDI; KHAZAEI; GHAZIKHANI, 2017).

Na espectroscopia FTIR sua presença é indicada pela absorbância na faixa de 1610 a 1650 cm^{-1} . A variação com o uso pode ser vista na Fig. 16. Os limites de absorbância também vão de 15% a 25%, assim como para oxidação.

2.4.10. Teor de sulfonação

Produtos sulfatados são formados devido a oxidação de aditivos que contém enxofre e pela reação com SO_x , originado da combustão (S no combustível reage com O_2 durante ignição e chega ao cárter pelo 'blow-by').

As ligações entre S e O são indicadas pela absorbância nas frequências 1150 cm^{-1} nos gráficos resultantes da espectroscopia FTIR. A Figura 16 serve como exemplo. Tipicamente, quando o TBN diminui, a absorbância nessas frequências aumenta.

2.4.11. Índice de viscosidade

O IV é calculado de acordo com os valores da viscosidade a 100°C e a 40°C, e descreve a relação ‘viscosidade x temperatura’ do óleo. Em óleos multigraduados, o IV pode diminuir significativamente em decorrência da deterioração dos aditivos IV. Isso ocorre por conta da quebra das cadeias poliméricas, decorrente do cisalhamento mecânico e estresse térmico.

2.4.12. Conteúdo de asfalteno

Asfaltenos são hidrocarbonetos aromáticos de alto peso molecular, e estão entre os resíduos de combustíveis pesados. Em contato com o lubrificante, eles podem coagular e formar depósitos pretos nos anéis raspadores de óleo e sob as cabeças dos pistões. O conteúdo de asfalteno fornece uma ideia da contaminação por combustíveis pesados. Logo não é uma característica muito importante dos óleos para veículos de passeio, pois estes utilizam combustíveis leves.

2.4.13. Ponto de fluidez (PF)

Esse parâmetro depende do óleo base e dos aditivos abaixadores do ponto de fluidez. Ele pode aumentar por causa da presença de contaminantes (como a água, a qual inativa esses aditivos) e por conta da degradação do óleo base (como o PF depende dos tipos e tamanhos das moléculas do óleo base, a evaporação de compostos leves aumenta o ponto de fluidez). Um aumento do ponto de fluidez é ruim, visto que o óleo deixará de escoar bem em baixa temperatura.

2.5. Importância da troca no momento ideal

Os limites comumente utilizados para manutenção preventiva do lubrificante, em torno de 5000 km, foram propostos na década de 1970, e são extremamente conservadores. Os óleos atuais tem qualidade muito melhor e conseqüentemente, maior vida útil. Porém, mesmo com um intervalo maior (10.000 km, por exemplo), ainda aconteceriam trocas de óleo desnecessárias (quando lubrificante ainda não atingiu fim de vida) ou trocas atrasadas (quando o lubrificante já apresenta má qualidade).

O intervalo ideal depende de vários fatores que alteram o desempenho do lubrificante (FITCH, 2004), como: o tipo de óleo utilizado, (base mineral ou sintética, aditivação); condições de operação do motor (frequência de partidas a frio, direção em estradas congestionadas, em montanhas, ou puxando carga no engate); e condições

ambientais (temperatura e umidade relativa). Devido à quantidade de variáveis e à complexidade dos processos de degradação, os quais serão explicados posteriormente, o uso de técnicas 'onboard' de monitoramento da qualidade do óleo permite:

- melhor desempenho, maior confiabilidade e durabilidade do óleo, e conseqüentemente, do motor;
- economia financeira;
- economia de recursos ambientais não renováveis.

2.5.1. Aspectos de desempenho

A qualidade do lubrificante em serviço é da mais absoluta importância para o desempenho do motor. Caso o óleo esteja operando com características diferentes das que foram supostas no projeto, o desgaste, a formação de depósitos, a corrosão e o consumo de combustível podem aumentar consideravelmente. Por isso é importante que o óleo seja sempre trocado antes de um determinado limite de deterioração, independente dos intervalos de tempo e quilometragem pré-estabelecidos.

O aumento da viscosidade HTHS pode elevar o consumo de combustível (devido ao atrito viscoso), enquanto a diminuição, caso seja significativa, aumenta o desgaste (pela menor capacidade de suporte de carga). No caso da viscosidade CCS, quanto maior o valor, maior o consumo de combustível e o desgaste na partida a frio (pois o óleo não atinge os pontos de lubrificação com pressão adequada).

Em relação à basicidade e acidez, um óleo que esteja operando com TBN relativamente baixo deixará o motor mais suscetível à formação de borras e depósitos, ao desgaste corrosivo e aos efeitos do aumento da viscosidade. A mesma situação ocorre no caso de grandes valores do TAN. Como já visto anteriormente, a presença de água mesmo em pequena quantidade reduz significativamente a vida dos mancais, além de acelerar corrosão e inativar os aditivos.

O abaixamento do ponto de fulgor (por diluição de combustíveis no óleo), como afirmado anteriormente, aumenta o risco de explosões no cárter, enquanto elevação do ponto de fluidez (pela evaporação de partes leves e depleção dos aditivos) pode causar o fenômeno de gelificação e suas sérias conseqüências, já citadas.

O conteúdo de asfalto e o alto teor de oxidação, nitração e sulfonação levam ao crescimento da quantidade de insolúveis, engrossando o óleo e formando depósitos, borras, lacas e vernizes. Essa sujeira presente no óleo e nas paredes do motor é subestimada pelos usuários e donos de automóveis em geral, porém a gravidade dos seus efeitos é frequentemente constatada nas oficinas mecânicas. Quando os depósitos sólidos se soltam das superfícies metálicas, eles podem acumular no pescador ou outro ponto da linha de

lubrificação e interromper o fluxo de óleo, frequentemente causando fusão entre bronzinas e virabrequim, entre anéis e pistões com o bloco. Nestes casos, o custo para recuperar o motor 'fundido' ultrapassa facilmente os R\$5000. Essa situação acontece frequentemente em veículos cujo óleo passa extensos períodos sem ser substituído, de forma que após a troca, os aditivos do lubrificante novo promovem a quebra e liberação dos depósitos na linha de lubrificação.

No caso dos elementos metálicos, quanto maior à quantidade e o tamanho médio dos particulados no óleo, maior o desgaste abrasivo e a deterioração da base e dos aditivos. Apesar de o filtro de óleo ser capaz de reter grande parte desses contaminantes, um eventual entupimento do filtro ocasiona abertura da válvula interna, permitindo a passagem dos fragmentos abrasivos.

Apesar de ser difícil quantificar alguns efeitos das características inadequadas do lubrificante, existe o consenso de que o uso de óleos demasiadamente degradados diminui a confiabilidade, eficiência e a vida útil do motor e, portanto, deve ser evitado ao máximo.

2.5.2. Aspectos econômicos

Analisando os Estados Unidos como exemplo, a maioria dos proprietários troca o óleo a cada 8000 km, em média. A fim de comparação, na Europa o intervalo médio é de 16000 km. Tomando o segundo como mais adequado, e diante da frota de mais de 180 milhões de veículos leves nos EUA, é possível estimar quanto seria possível economizar seguindo o segundo limite.

Por questões de simplificação, será assumido que cada veículo roda em média 16000 km anualmente, ou seja, tem o óleo trocado duas vezes ao ano. Além disso, será admitido que cada troca consome 5 litros de óleo. Caso o intervalo seja aumentado e seja feita apenas uma troca por ano, multiplicando os valores, estima-se uma economia anual de 900 milhões de litros de óleo. Supondo o custo de produção em US\$2/L, isso representa todo ano um gasto de US\$1,8 bilhões, só em material. Por outro lado, supondo o custo no varejo em US\$5/L, fora o serviço, cada proprietário economizaria pelo menos US\$25 por ano. No Brasil a frota de veículos leves ultrapassa os 55 milhões (dados do DENATRAN) e a maior parte dos lubrificantes provém do mercado internacional ou é fabricada a partir de petróleo importado, visto que o petróleo brasileiro não é bom para produção de lubrificantes. Logo, a otimização da manutenção do lubrificante também traria grande economia no cenário nacional.

Além disso, o uso de técnicas de monitoramento 'online' do óleo, para garantir a qualidade do lubrificante em serviço, reduziria custos de operação e manutenção do motor, pelos seguintes motivos:

- A viscosidade apropriada e menor quantidade de depósitos assegura a eficiência energética projetada;
- A lubricidade adequada garante baixo nível do desgaste;
- A menor quantidade de borras e depósitos diminui o risco de falhas catastróficas e manutenções corretivas.

2.5.3. Aspectos ambientais

Os lubrificantes, tanto os minerais quanto os sintéticos e semissintéticos, são obtidos do petróleo, um recurso não renovável. Apesar de a reciclagem ser possível e o rerrefino ter aumentado nos últimos anos, uma porcentagem considerável ainda é obtida do processamento do petróleo. Essa é uma das razões pela qual o uso deve ser reduzido. Os outros motivos estão relacionados às sérias consequências ambientais do manejo e descarte inapropriados dos resíduos. Embora a legislação nacional (através do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA) determine que o “óleo queimado” seja coletado para tratamento e reciclagem adequados, vários estabelecimentos ainda destinam os resíduos incorretamente. Estes destinos incluem:

- despejo no solo ou em cursos d’água: causa sérios problema de contaminação e até mesmo inutilização desses recursos.
- queima como combustível (caldeiras, barcos): polui severamente o ar, com grande emissão de particulados e compostos nocivos, ocasionando prejuízo para a saúde pública; causa danos aos equipamentos (por exemplo: entope sistema de injeção, cria depósitos nos condutos).
- adulteração de óleos lubrificantes acabados: gera um produto de baixa qualidade que não atende as especificações técnicas exigidas pela ANP, fraudando o consumidor e colocando os equipamentos em risco, podendo causar acidentes.
- uso como desmoldante, uso veterinário, impermeabilização, formulação de graxas, lubrificação de motosserra: expõe os trabalhadores a risco de intoxicação pelos metais pesados e compostos orgânicos tóxicos; os respingos que atingem o solo ou água são altamente contaminantes.

2.6. Degradação

Os lubrificantes têm vida finita, e mais cedo ou mais tarde atingirão um limite de degradação ou contaminação. A vida útil depende de muitas variáveis e não pode ser calculada com exatidão, pois os processos de deterioração são simultâneos, complexos,

interdependentes e retroalimentados. Alguns deles serão destacados e explicados a seguir, observando-se os tipos, causas, consequências e mecanismos.

2.6.1. *Neutralização*

Embora o nível de enxofre na gasolina e no Diesel tenha reduzido dramaticamente nos últimos anos, muitos produtos ainda contêm uma pequena parte desse contaminante, enquanto alguns locais até hoje permitem combustíveis com mais de 0,5% de enxofre. Durante a fase de explosão esse elemento é oxidado e forma os óxidos SO_2 e SO_3 , os quais reagem com água (subproduto da combustão ou dissolvida no óleo) para formar oxiácidos de enxofre (H_2SO_4 e H_2SO_3). Esses últimos são neutralizados pelos antioxidantes e anticorrosivos presentes no lubrificante, os quais são de sacrifício e não se regeneram. Como os compostos básicos também têm função de neutralizar ácidos orgânicos resultantes da oxidação (os quais atuam como catalisadores de novas reações de oxidação do óleo base), uma vez que os aditivos tenham acabado, acidez, oxidação e corrosão metálica se intensificam rapidamente.

A reação do nitrogênio da atmosfera durante a ignição pode formar ácidos (HNO_2 e HNO_3) por um mecanismo similar, que devem ser evitados pelos mesmos motivos. Esse problema é mais recorrente em motores com alta temperatura durante a combustão, como motores a gás (MAHMOUDI; KHAZAEI; GHAAZIKHANI, 2017).

2.6.2. *Cisalhamento*

Os aditivos melhoradores do índice de viscosidade são geralmente polímeros de longas cadeias orgânicas, os quais não são completamente estáveis em altas taxas de cisalhamento. Na presença dessas condições (comuns na interface comando-válvula-balancim, cilindro-anel-pistão) as cadeias se quebram, resultando numa permanente perda de viscosidade. No entanto, óleos que atingem alto IV sem adição desses polímeros (minerais altamente refinados ou bases sintéticas) não estão sujeitos a esse fenômeno.

2.6.3. *Hidrólise*

É o processo de reação da água com alguns compostos presentes no óleo, causando a 'quebra' das moléculas, e pode ocorrer tanto no óleo base como nos aditivos. Como exemplo, os ésteres são formados pela reação entre um ácido carboxílico e um álcool, com consequente perda de uma molécula H_2O ; como essa reação é reversível, a presença de água induz a dissociação dos ésteres nos ácidos/álcoois que o constituíram.

2.6.4. *Oxidação, nitração e sulfonação*

Oxidação é o termo que se dá a reação de algum átomo, íon ou molécula com o elemento O. No lubrificante, esse processo é uma complexa série de reações em cascata, e se inicia quando oxigênio livre no ar ou dissolvido no óleo entra em contato com cadeias orgânicas e hidrocarbonetos instáveis (olefinas, aromáticos, entre outros). O princípio da reação depende da temperatura, tempo, presença de catalisadores (água e partículas do desgaste), contato com o ar e pelas características químicas do lubrificante (DA COSTA MAIA, 2009).

O processo de oxidação consiste de três estágios: iniciação, propagação e terminação (FITCH, 2015), (WOOTON, 2007). A Figura 18 ajuda a entender cada fase. O lubrificante (a), que é uma mistura de uma base de hidrocarbonetos e aditivos, em algum ponto estará sujeito a vários catalisadores e condições que permitem o início da oxidação. Tanto a base quanto a aditivação oferecem resistência ao processo e são eventualmente degradados.

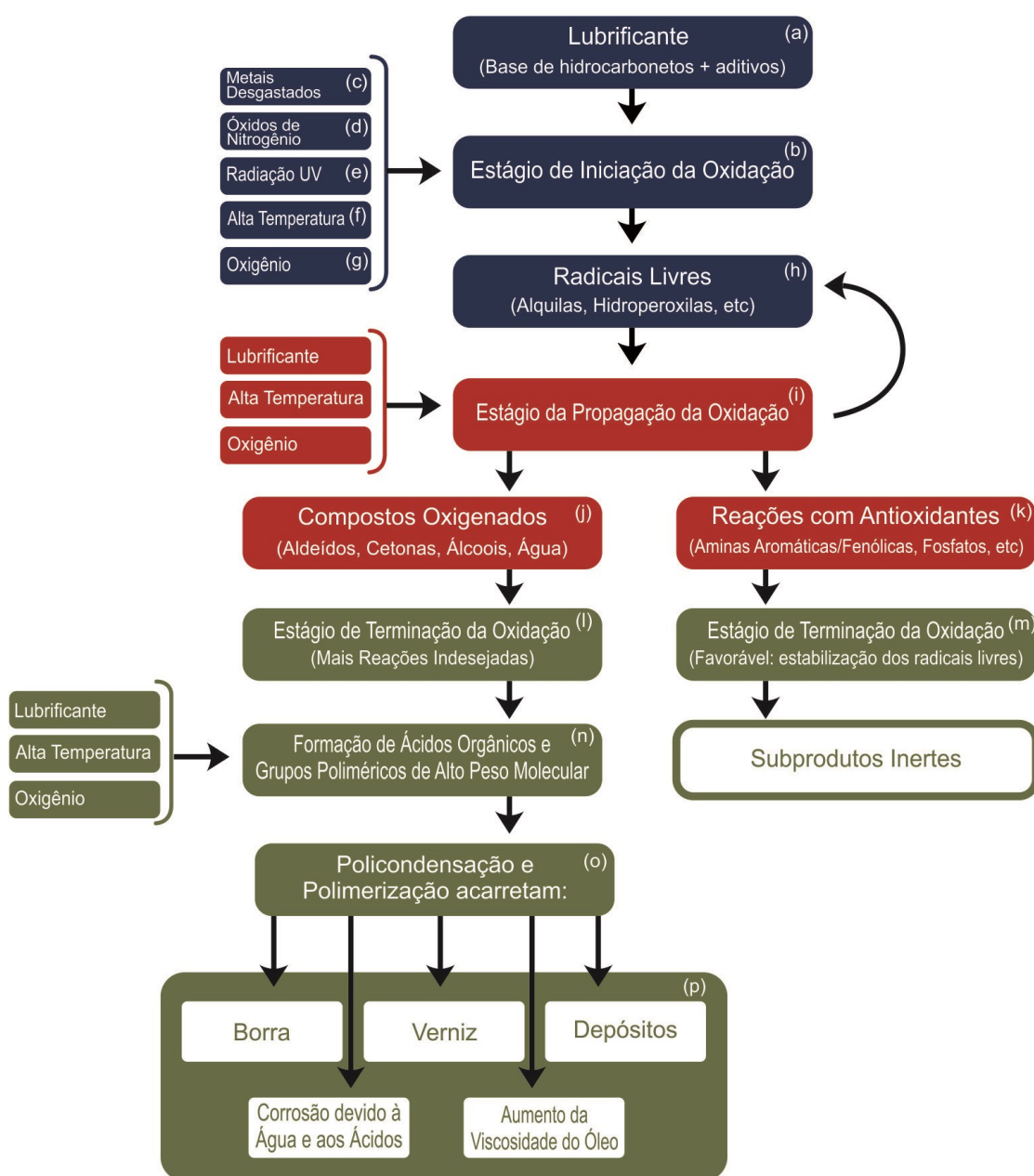
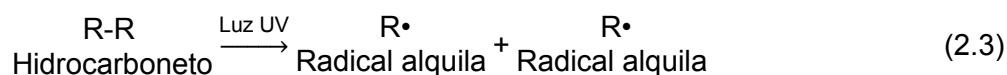


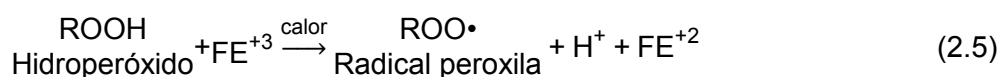
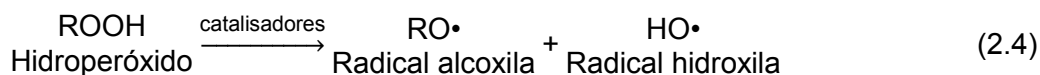
Figura 18: Esquema explicativo da progressão da oxidação no lubrificante. Adaptado (FITCH, 2015).

Durante a iniciação (b), as moléculas de hidrocarbonetos reagem com vários catalisadores, levando a formação de hidroperóxidos e radicais livres. Posteriormente, novas reações podem iniciar, enquanto os radicais progridem ao estágio de propagação. As Equações (2.2) e (2.3) expõe as reações químicas.





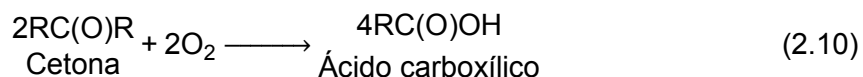
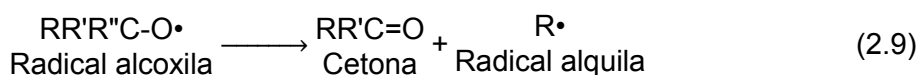
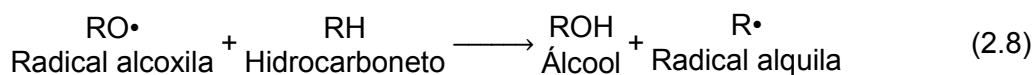
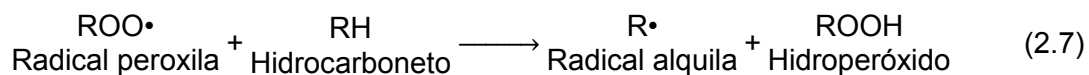
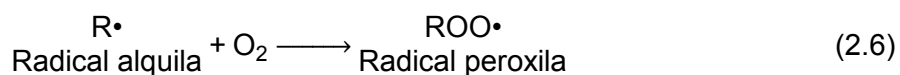
Os hidroperóxidos provocam iniciações



Particulados de desgaste (c) têm o potencial de causar ou acelerar reações oxidativas por meio de íons metálicos de cobre, cobalto, cromo, ferro e outros metais de transição. Óxidos de nitrogênio (d), como NO₂, N₂O e NO, além da radiação ultravioleta (e), também são agentes catalizadores pró-oxidantes. Em baixas temperaturas a velocidade das reações é pequena, porém elevadas temperaturas (f) aceleram alguns estágios da oxidação, e os efeitos são multiplicados na presença das partículas metálicas e oxigênio livre. Segundo a equação de Arrhenius para velocidade de reação, acima de 65°C a taxa de oxidação dobra para cada 10°C a mais nos óleos minerais (NORIA CORP, 2003). Em relação ao oxigênio (g), seja na forma gasosa ou integrando outras moléculas (H₂O, por exemplo), sua presença é primordial em quase todos os estágios.

Os radicais livres (h) estão entre os resultados indesejados das reações intermediárias, e se caracterizam por conter um ou mais elétrons não pareados que são propensos a reagir com hidrocarbonetos e outros compostos. Alguns exemplos são os fragmentos que contêm funções alquila (R•), alcóxila (RO•), peróxila (ROO•), hidroxila (OH•) ou hidroperóxila (O₂H•).

Durante o estágio de propagação (i) os radicais presentes reagirão rapidamente com hidrocarbonetos ou oxigênio (livre ou dissolvido) e formarão compostos oxigenados (j) como aldeídos, cetonas, álcoois, água, e mais radicais livres, de acordo com as Eq. (2.6), Eq. (2.7) e Eq. (2.8). Um exemplo é a reação de radicais peróxila com hidrocarbonetos produzindo hidroperóxidos e radicais alquila, como mostra Eq. (2.7). Existe ainda a decomposição ou transferência dos radicais, que é outra fonte de componentes oxigenados, formando geralmente cetonas e aldeídos, conforme exemplificado na Eq. (2.9). Cetonas também podem reagir com oxigênio e dar origem aos ácidos carboxílicos, segundo a Eq. (2.10). A temperatura tem grande influência na velocidade das reações nesse estágio.



Os ácidos carboxílicos, juntos com a água, corroem as superfícies metálicas. Os anticorrosivos podem neutralizá-los, porém isso significa o consumo desses aditivos. Logo, a neutralização dos anticorrosivos também é um efeito da oxidação.

Os antioxidantes (k) interrompem o estágio de propagação pela formação de radicais estáveis ou produtos inertes. Suas formas de atuação são diferentes, conforme pode ser visto na Fig. 19. Os tipos são:

- absorvedores de raios UV;
- decompositores de peróxidos;
- rompedores de cadeia por doação de elétron;
- rompedores de cadeia por recepção de elétron;

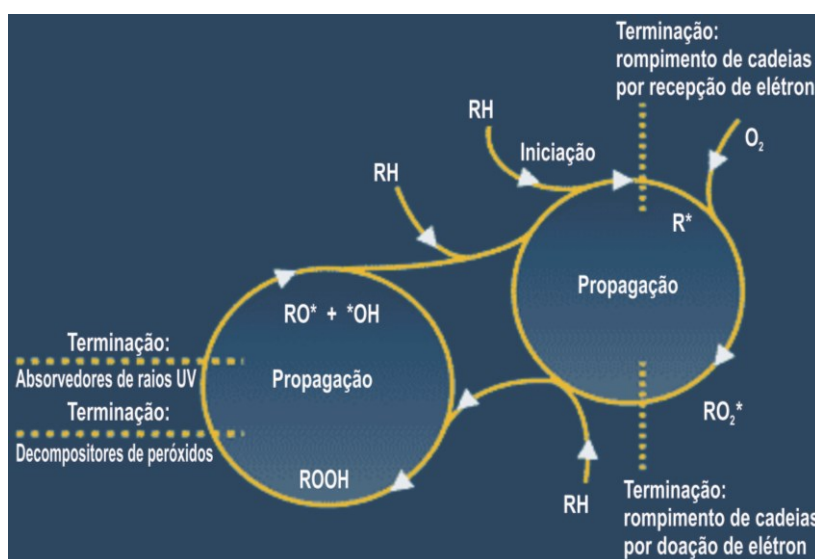
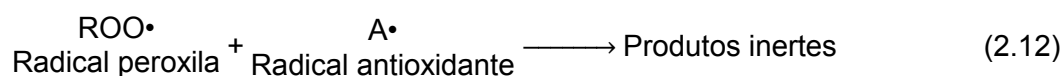
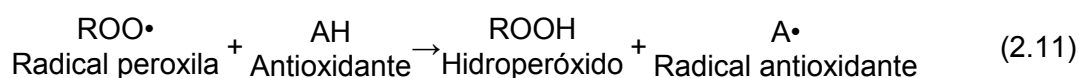
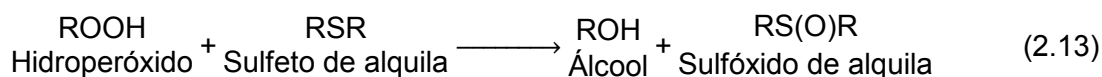


Figura 19: Esquema explicativo do processo de oxidação do óleo. Nota-se que os produtos intermediários e subprodutos das reações realimentam o processo. Adaptado (WOOTON, 2007).

Os mais comuns (antioxidantes primários) são as aminas aromáticas e fenólicas. São do tipo ‘rompedores de cadeia’, pois seu mecanismo envolve a absorção de um radical livre para formação de um radical estável, de acordo com a Eq. (2.11). Eles têm a capacidade de neutralizar mais do que um radical livre, como na Eq. (2.12), e suas taxas de reação são mais altas que do óleo base e outros aditivos, o que lhes confere ótima qualidade protetora contra oxidação.



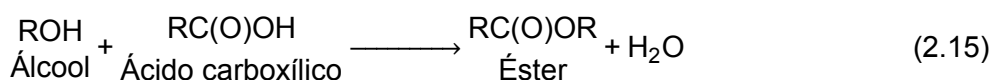
Outro tipo comum são os decompositores de peróxidos (antioxidantes secundários), que compreendem fosfatos, tiofosfatos (ZDDPs, alquil-fosfitos e alquil-fosfatos), sulfetos e polisulfetos (fenotiazinas, ditiocarbamatos e isobutilenos sulfurados). Seu mecanismo se baseia na transformação de peróxidos e hidroperóxidos em álcool ou água, como exemplificado na Eq. (2.13).



Durante a terminação, diz-se que esse estágio é favorável (m) quando os radicais

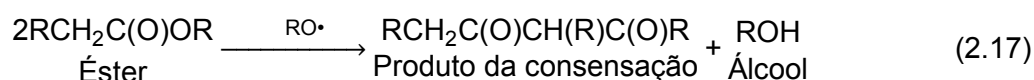
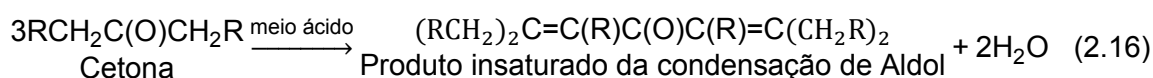
são estabilizados pelos aditivos. Por outro lado, será desfavorável (I) quando os componentes oxigenados (n) continuarem a reagir com oxigênio e hidrocarbonetos.

Uns dos principais produtos oxidados encontrados no óleo usado são os ésteres, de tal maneira que as análises de espectroscopia FTIR utilizam medições na banda de frequência típica desse grupo funcional para quantificar a oxidação. Os ésteres são formados tanto pelo rearranjo de Baeyer-Villiger (predominante em áreas quentes), pela Eq. (2.14), quanto pelo mecanismo de esterificação, seguindo a Eq. (2.15).



A presença dos átomos de oxigênio aumenta a polaridade da molécula, tornando-a insolúvel no óleo base, o qual é predominantemente apolar. Por serem insolúveis e terem alto peso molecular, esses materiais (originados do óleo base e dos aditivos desativados) são mais propensos a solidificar, contribuindo para o aumento da viscosidade e constituição de depósitos. Ao longo da progressão da oxidação, é formado material suficiente para o início de reações adicionais que ocorrem em paralelo.

O aumento dos tamanhos das moléculas se deve a reações de policondensação (o), como a reação de Aldol e Claisen, expressas nas Eq. (2.16) e Eq. (2.17), que forma oligômeros (agrupamentos de poucas moléculas).



Os produtos insaturados da condensação de Aldol também podem polimerizar na presença de radicais livres da sequência de propagação, com consequente oligomerização (crescimento das moléculas). Essa sequência ocorrerá enquanto o processo de oxidação continuar, se se tornará cada vez mais frequente.

Percebe-se que a oxidação dos óleos a base de hidrocarboneto é um procedimento complexo, o qual ainda não é completamente entendido, mesmo depois de mais de 150 anos de estudo. Porém, é um consenso que essa é uma origem importantíssima das falhas

dos lubrificantes, como: aumento da viscosidade, TAN e corrosão; depleção dos aditivos e deterioração do óleo base; formação de borras, lacas, vernizes; obstrução de filtro, canais ou folgas; escurecimento do óleo; e desgaste excessivo.

A sulfonação e nitração são fenômenos muito semelhantes à oxidação, e ocorrem quando as moléculas do óleo base ou aditivos reagem com enxofre e nitrogênio, respectivamente. A presença desses elementos também aumenta polaridade e peso molecular, levando a formação de insolúveis, e praticamente os mesmos efeitos observados na oxidação.

Vale ressaltar a importância do efeito ‘blow-by’ na degradação térmica e oxidativa do lubrificante (LONSTRUP et al., 1977). Ele causa contaminação por levar ao cárter compostos que contém oxigênio, enxofre e nitrogênio. Além disso, esse processo se autoalimenta na interface anéis-cilindros, conforme pode ser elucidado na Fig. 20.

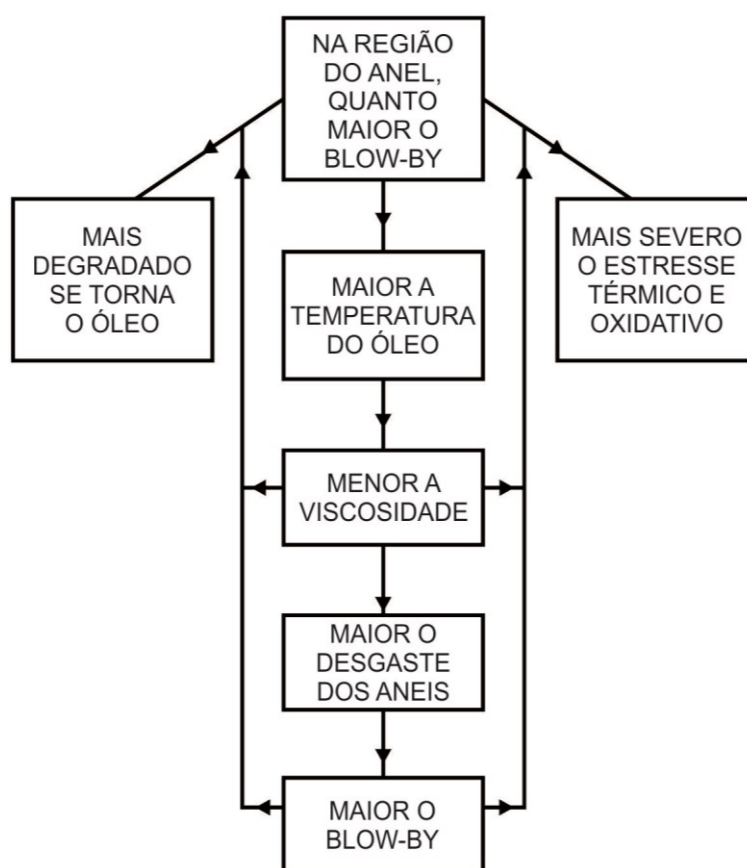


Figura 20: Esquema explicativo dos efeitos do ‘blow-by’. Adaptado (LONSTRUP et al., 1977).

2.6.5. Degradação térmica e por compressão

Esse fenômeno requer escassez de oxigênio, e acontece quando o óleo entra em contato com superfícies extremamente quentes (acima de 200°C) ou devido ao aumento

repentino de temperatura devido à compressão adiabática de bolhas de ar arrastado (pela lei de Boyle, um aumento de 17 bar na pressão, por exemplo, eleva a temperatura do ar de 40°C para mais de 200°C) (NORIA CORP, 2003). Ao invés de oxidar, os efeitos típicos são nitração ou termocraqueamento do lubrificante.

A primeira se dá pela reação do nitrogênio no óleo (livre ou dissolvido) com as moléculas de hidrocarbonetos, através de reações parecidas com as que ocorrem na oxidação. Assim, também provoca a formação de compostos insolúveis que se aglomeram para formar borras, ou depositam-se, constituindo lacas e vernizes.

O segundo significa a quebra das moléculas pela exposição prolongada à alta temperatura, e resulta na geração de compostos leves. Como a viscosidade do lubrificante está diretamente relacionada ao tamanho médio das cadeias orgânicas, ela pode baixar caso o termocraqueamento seja muito severo.

2.6.6. Lavagem por água

Enquanto que a hidrólise envolve a decomposição química do óleo, a lavagem por água é a remoção física de aditivos do óleo. Quase todos os aditivos são formulados para serem solúveis no óleo base e deste modo têm uma solubilidade limitada em soluções aquosas. No entanto, alguns aditivos são seletivamente solúveis em água, o que significa que podem dissolver-se nela e ser removidos do óleo durante um eventual processo de filtragem por centrifugação. Como filtros centrífugos não são utilizados em veículos leves, esse fenômeno tem menos relevância.

2.6.7. Adsorção em agregados

Também é conhecido como 'lavagem ou remoção por partículas'. Alguns aditivos, tais como os EP, passivadores de metais, antiferrugem e modificadores de atrito funcionam ao aderirem-se às superfícies metálicas que protegerão. No entanto, eles não são seletivos em relação às quais superfícies aderem. Assim, se houver algum pó metálico (originado do desgaste) na parte inferior do cárter, então este é o local para onde os aditivos irão, se tornando indisponíveis. Vale ressaltar que quanto mais finamente está dividido um volume, maior é a sua área de superfície.

2.6.8. Adsorção superficial

É bastante semelhante à lavagem por partículas, pois ocorre quando os aditivos se ligam a superfícies metálicas intactas. Nos casos em que esses agentes adsorvem em uma área não necessária, eles também serão inúteis.

2.6.9. Depleção por contato deslizante

Determinados aditivos de extrema pressão (EP) funcionam reagindo quimicamente com as superfícies dos metais sob elevada temperatura e pressão de contato, formando um filme sólido de alguns micrometros de espessura. Compostos a base de enxofre e fósforo, por exemplo, reagem através da formação de sulfuretos e fosforetos metálicos, que são moléculas com uma parte polar e outra apolar. A parte polar se atrai ao metal enquanto a parte apolar forma uma interface de baixo atrito, por não se aderir a outra superfície. Com o tempo é possível que estes compostos se decomponham devido à alta tensão cisalhante imposta no contato deslizante, resultando na perda da eficácia do aditivo.

2.6.10. Diluição por combustível

A diluição por combustível é um evento que deve ser evitado, pois tem sérias consequências para o ponto de fulgor, a lubricidade e a resistência à oxidação. O efeito na primeira característica já foi apresentado anteriormente na Figura 15. A lubricidade é afetada porque a viscosidade pode diminuir para valores abaixo dos limites, como indica a Fig. 21. Por fim, a presença de cadeias insaturadas tipicamente encontradas nos combustíveis (olefinas, aromáticos e asfaltenos) favorece o princípio das reações de oxidação.

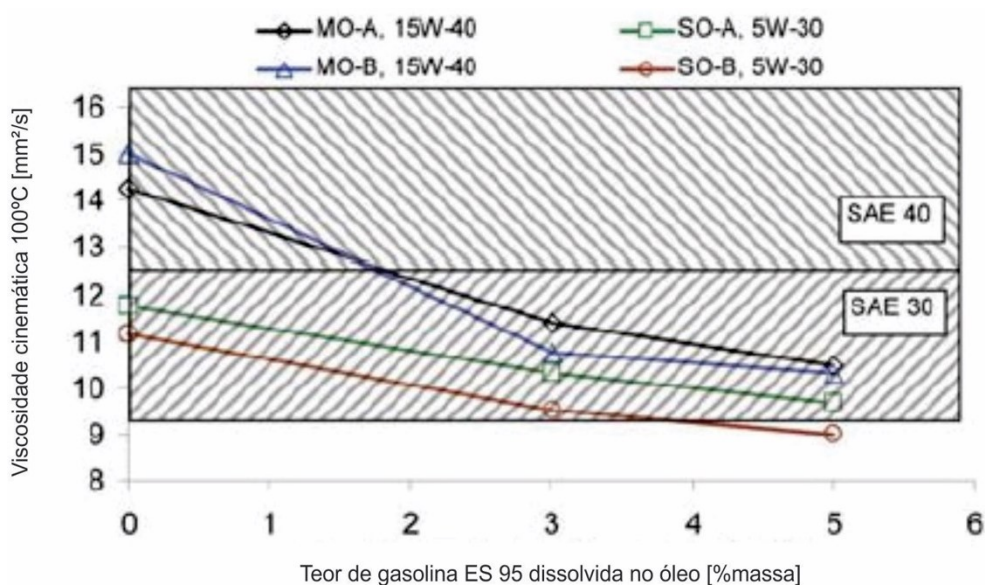


Figura 21 (a): Queda da viscosidade em óleos minerais (MO) e sintéticos (SO) devido a diluição por gasolina ES 95. Adaptado (LJUBAS; KR PAN; MATANOVIÆ, 2010).

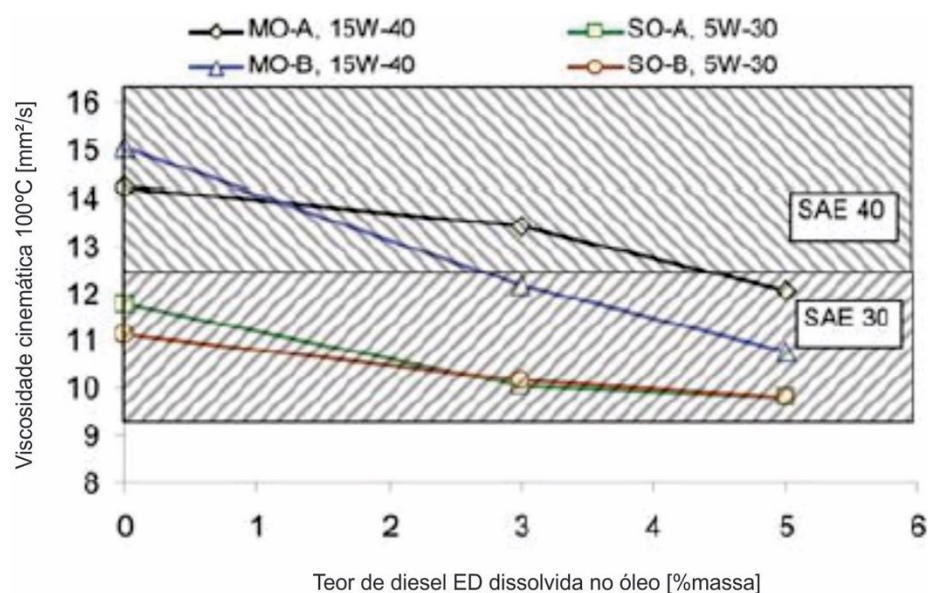


Figura 21 (b): Queda da viscosidade em óleos minerais (MO) e sintéticos (SO) devido a diluição por Diesel ED. Adaptado (LJUBAS; KR PAN; MATANOVIÆ, 2010).

2.6.11. Filtração

Com exceção de alguns antiespumantes (cujas moléculas são grandes e tendem a formar micelas), a maioria dos aditivos são moléculas de menos de um décimo de micrômetro, e assim não são captadas nos filtros. Embora os aditivos que trabalham agregando-se a contaminantes, como fuligem e insolúveis, possam ser removidos por filtração, estes são na essência aditivos já inativos.

2.6.12. Evaporação

Esse fenômeno pode afetar a base e os aditivos. No caso da base, caso haja componentes de baixo peso molecular (resultantes do termocraqueamento ou presentes no óleo novo), esses compostos podem evaporar (por terem baixo ponto de evaporação). Em grande quantidade, esse fenômeno provoca aumento da viscosidade, diminuição do nível de óleo e uma aparente quantidade maior de aditivos. Porém, a quantidade desses últimos não aumenta, apenas a concentração, devido ao menor volume de lubrificante. No caso dos aditivos, alguns são bastante voláteis, como os ZDDP, e podem evaporar quando em contato com regiões extremamente quentes.

CAPÍTULO III

Metodologia

Juntamente com os aspectos teóricos acerca da lubrificação em motores para aplicações leves, as técnicas de monitoramento da qualidade do lubrificante foram investigadas e avaliadas através da revisão de trabalhos já publicados em periódicos, congressos, dissertações e relatórios técnicos.

Baseando-se nessas referências, primeiramente, citaram-se algumas boas práticas em relação à análise de lubrificantes, de forma geral. Depois, foram discutidas diferentes técnicas de aferição da qualidade do óleo, classificando-as de acordo com o princípio de funcionamento do sistema de medição. Entre elas, estão os sensores de viscosidade, de estado sólido, de medição da fase gasosa, eletroquímicos e de reconhecimento químico, além de outras estratégias. Cada uma foi analisada de acordo com sua metodologia, elementos necessários para sua utilização, vantagens e limitações.

De acordo com a aplicabilidade, a qual levou em consideração o custo, complexidade e confiabilidade, três sistemas diferentes foram escolhidos para estudos de caso mais aprofundados. Foi feita uma análise detalhada das repostas geradas pelos diferentes elementos sensores e uma reflexão sobre as possibilidades e barreiras inerentes a cada sistema.

Também foram citados alguns sistemas disponibilizados no mercado por grandes empresas, citando brevemente algumas de suas particularidades. Por fim, as discussões realizadas permitiram a obtenção de algumas conclusões sobre as técnicas discutidas e o panorama atual da monitoração 'online' e 'in situ' do lubrificante. Um detalhe importante é que a maior parte da bibliografia veio de publicações internacionais, o que indica que essa linha de pesquisa não é muito contemplada no Brasil.

CAPÍTULO IV

Discussão

4.1. Parâmetros para monitoramento da qualidade

Os sensores e técnicas de medição podem ser separados em três categorias:

- variáveis do lubrificante: relacionadas à degradação das propriedades físico-químicas do próprio óleo, como viscosidade; reserva alcalina; teor de oxidação, nitratação e sulfonação; quantidade de aditivos; pontos de fluidez e fulgor.
- variáveis de contaminação: pertinente aos contaminantes de origem externa ao lubrificante, como água, fuligem, combustível, teor de acidez e partículas abrasivas.
- variáveis do desgaste: referente às partículas arrancadas de peças do motor (rolamentos, eixos, anéis, selos), e a relação entre o nível e forma de desgaste com o tipo e tamanho dos particulados, conteúdo de Fe, Cu, Al, etc.

Técnicas como a espectroscopia e cromatografia a gás são extremamente poderosas, pois são capazes de distinguir os vários elementos químicos, moléculas e grupos funcionais presentes no óleo, medindo todas as variáveis citadas. Infelizmente, elas não permitem verificação 'online' e são quase sempre executadas em laboratórios de análise.

Nos motores de combustão interna, pode se dividir a degradação do óleo em três momentos diferentes, mostrados na Fig. 22. Assim, dentre as possíveis características do óleo a serem monitoradas, a viscosidade e a reserva alcalina (TBN) se destacam por serem mais indicativas da qualidade e da vida útil restante. Além disso, têm boa correlação com propriedades avaliadas por sensores 'onboard', como condutividade, permissividade elétrica e atenuação viscosa em sensores microacústicos. Outros indicadores interessantes que também permitem inspeção 'online' incluem: a quantidade de partículas metálicas; teor de oxidação e de acidez; contaminação por água ou combustível.

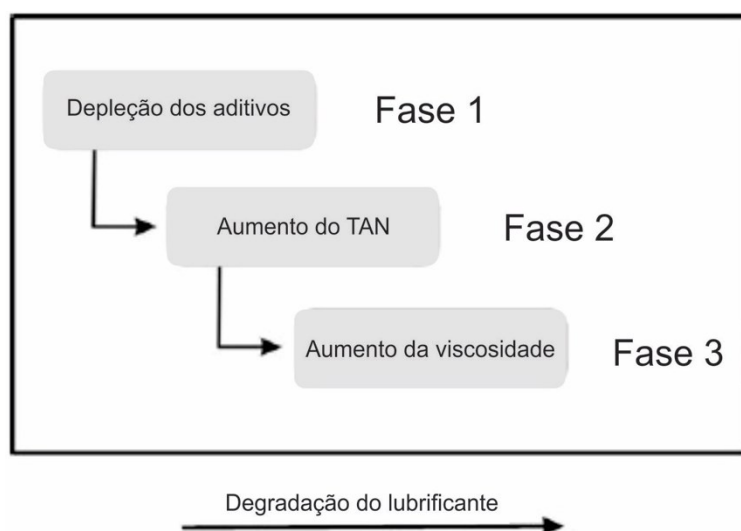


Figura 22: Sequência da degradação do lubrificante nos motores. Adaptado (MUJAHID; DICKERT, 2012).

O monitoramento dessas propriedades permite criar sistemas de acompanhamento da qualidade da lubrificação, junto ao o estabelecimento de limites e ativação de alarmes para variações anormais ou excessivas. Assim, torna-se possível a troca do lubrificante num momento próximo ao ideal. Os próximos itens discutirão as técnicas e sensores para verificação desses parâmetros.

4.2. Técnicas de medição dos parâmetros

Antes de tratar das técnicas em si, é importante conhecer algumas boas práticas para análise de lubrificante. A rotina, seja para métodos 'online' ou 'offline', tem alguns requisitos:

- A amostra analisada deve ser representativa do óleo em serviço;
- É preferível amostrar quando o motor estiver em serviço (temperatura de operação), nunca em partidas a frio ou após completar o óleo.
- O óleo deve ser retirado ou analisado sempre no mesmo ponto, e é preferível que provenha do canal principal de lubrificação, em região de grande fluxo (para evitar deposições). Caso o ponto seja imediatamente anterior à entrada do motor, será verificada apenas a qualidade do óleo. Caso o ponto seja imediatamente posterior à saída, o estado do motor (desgaste, por exemplo) influenciará na avaliação.
- No caso de utilização de válvulas para cumprir os requisitos anteriores, deve-se deixar o lubrificante escorrer um pouco antes da coleta/medição.
- O intervalo entre análises é estabelecido de acordo com padrões observados. A frequência

deve ser mais curta que o Tempo Médio Até a Falha (do inglês, 'Mean Time To Failure'-MTTF).

As técnicas 'onboard' podem ser classificadas pela variável avaliada, o tipo de sensor ou a estratégia empregada (princípio físico, químico, matemático).

4.2.1. *Medições de viscosidade*

Medições por micro vibrações têm sido amplamente estudadas para monitoramento 'in situ'. Nessas técnicas, um circuito eletrônico detectará mudanças de frequência, amplitude ou fase no sinal oscilatório vindo do sensor, o qual estará parcial ou totalmente inserido no lubrificante. As mudanças dependem da viscosidade, densidade, permissividade, condutividade e hidrofobicidade do óleo. O sinal oscilatório pode ser gerado e detectado através de vários dispositivos sensores/transdutores, por exemplo:

- Cristal de Quartzo Ressonador (em inglês, Quartz Crystal Resonator-QCR): é um cristal piezelétrico que, quando excitado por um sinal elétrico oscilatório, vibra mecanicamente. A interação entre essa vibração e a ressonância mecânica do cristal é transformada num novo sinal elétrico, com nova frequência, amplitude e fase.

- Ressonadores de Onda Acústica Superficial (em inglês, Surface Acoustic Wave-SAW): são dispositivos que emitem e detectam ondas acústicas através de transdutores interdigitais (em inglês, Inter Digital Transducers-IDT), que são na verdade eletrodos montados no substrato piezelétrico. Os transdutores convertem os sinais mecânicos em elétricos e vice-versa.

- Microbalanças de Cristal de Quartzo (em inglês, Quartz Crystal Microbalance-QCM): avaliam a variação de massa por unidade de área. A ressonância do cristal é modificada pela adição ou remoção de massa devido à deposição de filmes na superfície.

Hammond et al. (1997a), (1997b) propuseram um protótipo para monitoramento da qualidade medindo variação da viscosidade usando um QCR. A interface do sensor permanece imersa no óleo e precisa resistir ao ambiente severo, enquanto os circuitos são posicionados a alguns metros, ficando livres dos choques térmicos e mecânicos. O sistema tem boa sensibilidade à viscosidade devido à multiplicação interna do circuito. Porém, a distância entre sensor e o gerador de modulação de frequência, e a flutuação da temperatura nos cabos e no óleo levam a erros de medição. Também se tentou utilizar uma configuração com oscilador controlado por tensão (em inglês, Voltage Controlled Oscillator-VCO) para geração da modulação de frequência. O VCO é um oscilador eletrônico cuja frequência oscilatória é controlada por um sinal de tensão.

Jakoby; Eisenschmid; Herrmann (2002) revisaram o potencial de ressonadores SAW e sensores QCM em aplicações automotivas. Como a relação 'viscosidade x temperatura'

pode fornecer informações sobre oxidação, algumas amostras de lubrificante foram coletadas de um veículo e a viscosidade foi analisada por ondas Love (JAKOBY et al., 2003) (oscilações de cisalhamento polarizadas horizontalmente), as quais foram geradas pela vibração em modo de cisalhamento laminar (em inglês, Thickness Shear Mode-TSM) do sensor. Num estudo subsequente Agoston; Ötsch; Jakoby (2005) examinaram a viscosidade de óleos, com e sem aditivos, que foram envelhecidos artificialmente. Apesar de medições tradicionais de viscosidade indicarem diminuição dessa propriedade devido a degradação de aditivos IV, os sensores apontaram maior viscosidade. Esse fenômeno ocorre porque as ondas microacústicas atingem pequena profundidade, não sendo suficiente para detectar qualquer efeito dos aditivos.

Um protótipo interessante foi desenvolvido utilizando cantilevers piezelétricos (BROUWER et al., 2012) imersos no óleo, onde o fator de qualidade Q do ressonador é relacionado quantitativamente com a viscosidade que amortece o sensor. Cantilevers são estruturas tipicamente representadas por uma viga engastada em balanço. Designado para verificar a influência da degradação e diluição, sua aplicação se restringe a temperaturas entre 25°C e 60°C, porém a fabricação do sensor em outros materiais pode viabilizar esse mecanismo.

4.2.2. *Sensores de estado sólido*

A condição do óleo também pode ser avaliada por microsensores para medição de combustível diluído e TBN (MUJAHID; DICKERT, 2012). Um ressonador SAW foi projetado para absorver fisicamente vapores de hidrocarbonetos do combustível diluído. Esse conceito foi inspirado pelo uso de dispositivos SAW para sensoriamento de vapores tóxicos. A sorção e dessorção dos vapores foram reversíveis e num curto tempo de resposta (120 s). Por detectar conteúdos gasosos, o sensor não precisa estar inserido no óleo. Porém, apesar de ser robusto, pequeno, barato e durável, esse mecanismo não mede oxidação, água e outros contaminantes.

Microsensores já foram testados para medir a pressão parcial de CO₂, um produto da reação entre ácidos carboxílicos e antioxidantes, fornecendo assim uma ideia do TBN (MUJAHID; DICKERT, 2012). Porém, como esse gás também é um produto comum da combustão e chega ao óleo através do 'blow-by', pode haver interferência. Além disso, por lançar mão de transdutores de pressão diferencial ultrabaixa, a incorporação dessa técnica num mecanismo online, pequeno e barato ainda é um problema.

4.2.3. *Sensores eletroquímicos*

Uma vasta gama de sensores eletroquímicos já foi desenvolvida para verificar a

degradação, seja por oxidação, contaminação, etc. As medições geralmente se relacionam com características elétricas do lubrificante, como capacitância e rigidez dielétrica, ou resistência e condutividade. Há que se ter cuidado, pois a água influencia essas propriedades muito mais do que outros parâmetros do óleo, e causa grandes distorções na medição.

A qualidade do lubrificante pode ser monitorada por um sensor no qual uma voltagem específica é aplicada sobre eletrodos de ferro recobertos com ouro, sendo medida a corrente resultante (MUJAHID; DICKERT, 2012). Os dois eletrodos são separados pelo óleo, que serve como material dielétrico, formando um capacitor. A resposta da corrente está ligada a diversas reações químicas que acontecem na superfície dos eletrodos, e está relacionada ao aumento do TAN e da viscosidade. O sinal de retorno depende do tempo de indução da oxidação, e reflete a quantidade de antioxidantes presentes. A presença de água, etileno glicol (um aditivo comum em fluidos de arrefecimento) e partículas desgastadas também podem ser investigados por esse método.

A resposta de um sensor eletroquímico para o teor de acidez já foi comparada com os resultados obtidos por titulação, conforme Fig. 23. O comportamento mostra que esses sensores são mais práticos para medição do TAN. Uma versão aperfeiçoada ainda permitiria medir teor de anticongelantes (provenientes do fluido de arrefecimento) de acordo com a variação da resistência elétrica do óleo.

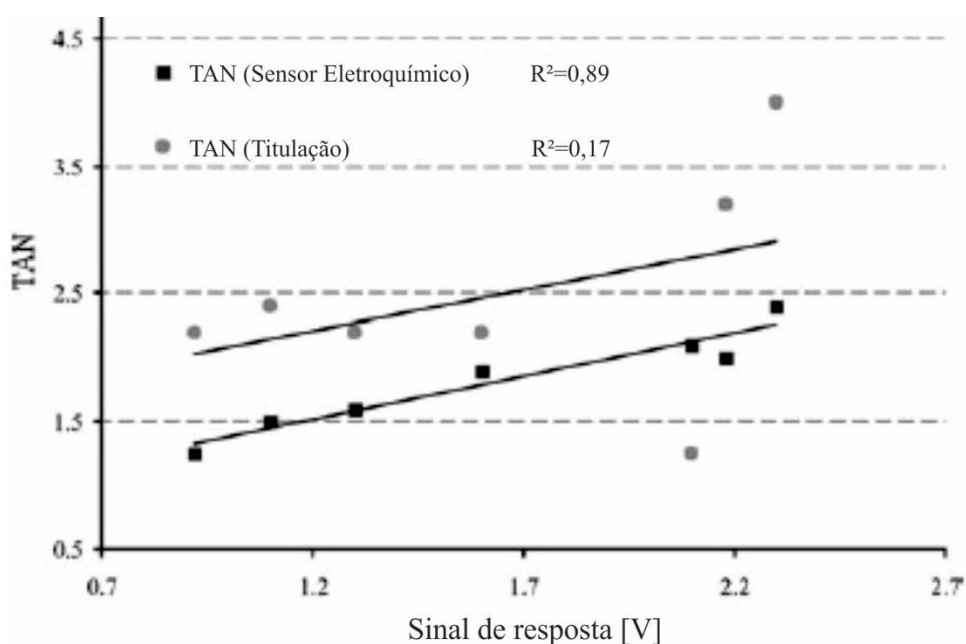


Figura 23: Comparação do TAN obtido por titulação e por sensor eletroquímico com o sinal de resposta do sensor. Adaptado (MUJAHID; DICKERT, 2012).

A condição do lubrificante também pode ser investigada por voltametria pulsada e

cíclica aplicada com microeletrodos de ouro. Medições voltamétricas consistem na aplicação de um potencial sobre o eletrodo de trabalho e medição da corrente elétrica originada. Dessa forma, variações das características do óleo são medidas pela análise das curvas 'V x i'.

Foi relatado que sensores potenciométricos de filmes de óxido de irídio servem para determinar TAN e TBN, sendo mais sensíveis que dispositivos microeletromecânicos (em inglês, Micro Electro Mechanical Systems-MEMS). A potenciometria consiste na análise do potencial elétrico na ausência de correntes significativas, fornecendo informações sobre íons ou gases dissolvidos na fase líquida.

Espectroscopia de impedância eletroquímica (em inglês, Electrochemical Impedance Spectroscopy-EIS) é uma técnica versátil que pode monitorar a composição química e suas propriedades em termos da oxidação. Uma combinação dessa técnica com análise de dados multivariados foi explorada para monitoramento de Diesel diluído e fuligem no lubrificante, em baixas e altas frequências (10 a 10⁶ Hz). Os autores concluíram que as medições multifrequenciais permitem distinção dos contaminantes (água, combustível diluído, particulados de desgaste).

Recentemente, essa técnica foi aplicada para medição de oxidação, conteúdo de insolúveis e TAN de óleos degradados, na faixa de frequência de 50 kHz a 16 MHz, com amplitude de -10 a +10 V. Os dados obtidos foram comparados com resultados de espectroscopia FTIR, que mostrou boa relação com o tempo de oxidação e o conteúdo de insolúveis, mas não com o TAN. Outro problema da EIS é que se a temperatura de operação do motor não for constante, os resultados são altamente imprecisos.

A aplicação de sensores magnéticos para quantificação de particulados metálicos originados do desgaste foi testada em vários trabalhos (TURNER; AUSTIN, 2003), (WU et al., 2013), mas não apresentou bons resultados (MUJAHID; DICKERT, 2012). Um dos motivos é a deposição dos sedimentos nas paredes do sensor na presença do campo magnético. Essas camadas sobrepostas geram medições incorretas. Em geral, a propriedade magnética do óleo não é um bom indicativo da sua qualidade.

4.2.4. *Medições em fase gasosa*

Outros autores estudaram detecção em fase gasosa e a partir de cromatografia a gás (do inglês, Gas Chromatography-GC) e espectrometria de massa (do inglês, Mass Spectrometry-MS) constataram que a fase de vapor encontrada acima do lubrificante contém as informações necessárias para precisar o momento ideal da troca de óleo (MUJAHID; DICKERT, 2012). GC é uma técnica versátil que permite análise qualitativa e quantitativa dos componentes de uma mistura gasosa. A mistura é inserida num fluxo gasoso dentro de

um tubo, e um medidor eletrônico detecta o tempo de retenção dos analitos, que está relacionado à forma intrínseca como interação com a coluna gasosa. MS é uma técnica que consiste na identificação de moléculas de acordo com suas massas e estruturas químicas, através da medição da razão massa/carga. Em outros estudos, esses autores usaram matrizes de sensores de fase gasosa composta por óxidos metálicos semicondutores (em inglês, Metal Oxide Semiconductor-MOS) e por QCMs. Técnicas de análise de dados multivariados permitiram a identificação de componentes relevantes para diferenciação do óleo novo e degradado. A matriz de QCM mostrou resultado melhor que a de MOS, e ambas operam melhor em temperaturas mais altas.

Outra técnica de medição em fase gasosa foi à designação uma matriz de microsensores com diferentes camadas sensíveis de óxidos metálicos (não dopados; dopados com Pt, Pd, Rh; SnO_2 ; In_2O_3 ; e $\text{SnO}_2+\text{In}_2\text{O}_3$) para determinação de Diesel diluído (MUJAHID; DICKERT, 2012). As camadas de óxidos foram sintetizadas pelo método sol-gel e fabricadas em substrato de silício com estrutura de eletrodo interdigital. O método sol-gel consiste na remoção de líquido de uma solução para obtenção de um gel difásico com moléculas que variam desde partículas discretas até redes poliméricas. O desempenho foi otimizado através de pré-tratamento do sinal e análise de dados multivariados, e os resultados foram confirmados por GC e MS. Apesar de esses sensores serem sensíveis aos hidrocarbonetos presentes nos vapores de combustível, a vaporização só acontece em altas temperaturas, ou seja, um regime restrito de funcionamento do motor. Além disso, esse método não considerou os efeitos do termocraqueamento, que também libera vapores de hidrocarbonetos. A princípio, esse método não determina o momento ideal da troca do lubrificante.

Monitoramento da degradação pode ser feito usando camadas de sol-gel de titânia impressa num QCM (MUJAHID; DICKERT, 2012). A configuração de duplo eletrodo do QCM contém um canal impresso e outro como referência de forma que as medições diferenciais reduzem efeitos indesejados. Canais impressos exibem resposta lenta, o que é útil, devido à lentidão da degradação do óleo. A interação dos vapores provenientes do craqueamento com as camadas de titânia são reversíveis e podem ser utilizadas continuamente, recebendo sinais estáveis. Esse tipo de sensor discrimina um óleo novo do usado porque a resposta ao envelhecido é muito mais forte. A confecção de uma curva de calibração permitiria relacionar a resposta com tempo de vida do óleo.

4.2.5. Sensores de reconhecimento químico

Apresentam um retrato químico do lubrificante, pois os princípios de detecção se baseiam no reconhecimento de produtos oxidados. Muitas vezes a contaminação por água,

combustível ou agentes anticongelantes produz efeitos maiores que dos produtos oxidados. No entanto (MUJAHID; DICKERT, 2012), sensores químicos constituídos por materiais receptores permitem reconhecimento de analitos em uma mistura complexa. A presença de ácidos decorrentes da oxidação pode ser determinada pela incorporação seletiva desses grupos em cavidades moleculares impressas em polímeros. Essas cavidades são fabricadas pela formação da matriz polimérica em torno de modelos moleculares iguais ou semelhantes aos analitos. No método em questão, ácido decanóico foi usado como 'template', permitindo incorporação de ácidos carboxílicos contendo de 5 a 15 carbonos. A afinidade com esses ácidos é maior com o uso de siloxano que contém grupos amina de caráter básico. A configuração de duplo eletrodo permite compensar interações não específicas (efeitos viscosos, choques térmicos). A introdução do sistema sensor em um óleo usado causa queda da frequência do QCM em relação ao lubrificante novo, a qual está relacionada à massa de componentes ácidos no óleo. A presença das camadas sensíveis (de escala nanométrica) evita alteração da resposta do sistema devido à presença de água ou variação de viscosidade, medido apenas efeitos químicos da oxidação. O comportamento do QCM se altera em concordância com aumento da idade do óleo, e tem boa correlação com TAN e TBN.

Concentração de combustível também pode ser avaliada usando poliuretanos funcionalizados (MUJAHID; DICKERT, 2012) (moléculas em cuja superfície um grupo funcional conveniente é introduzido). Novamente, a contaminação por água não interfere nas medições.

Isso torna esses sensores extremamente convenientes, pois o complexo processo de degradação pode ser verificado através de repostas únicas e diretas. Além do mais, a sensibilidade e durabilidade podem ser melhoradas utilizando nanopartículas de titânia, especialmente em comparação com as camadas produzidas por sol-gel. A titânia é mais resistente às condições severas e pode ser utilizada várias vezes sem desgaste significativo. Além disso, as nanopartículas são lineares em uma faixa maior de medição, conforme Fig. 24. E por formarem camadas mais finas, tem melhor sensibilidade e tempo de resposta.

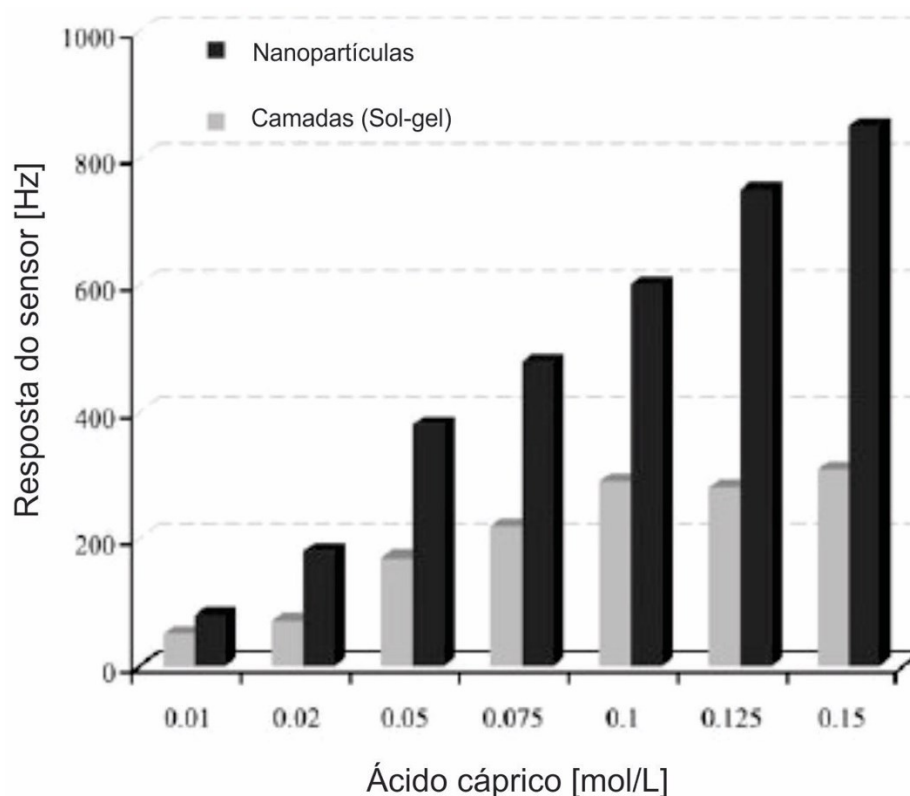


Figura 24: Comparação da resposta dos sensores confeccionados por camadas de sol-gel e por nanopartículas. Adaptado (MUJAHID; DICKERT, 2012).

Outra maneira de aumentar a sensibilidade se dá pelo uso de transdutores mais sensíveis (MUJAHID; DICKERT, 2012). Uma possibilidade é a utilização de ressonadores de onda de cisalhamento transversal (do inglês, Shear Transverse Wave-STW), que trabalham em frequências muito mais altas (100, 200 e 433MHz) que os QCM (10MHz). Pela lei de Sauerbrey, a variação da frequência é proporcional ao quadrado da frequência de ressonância fundamental. Apesar de o ruído também aumentar, a razão entre as amplitudes do sinal e do ruído tendem a crescer com a frequência. A Figura 25 mostra o comportamento parabólico da resposta do sensor, o que atesta a importância da frequência fundamental para obtenção de maior sensibilidade do sistema.

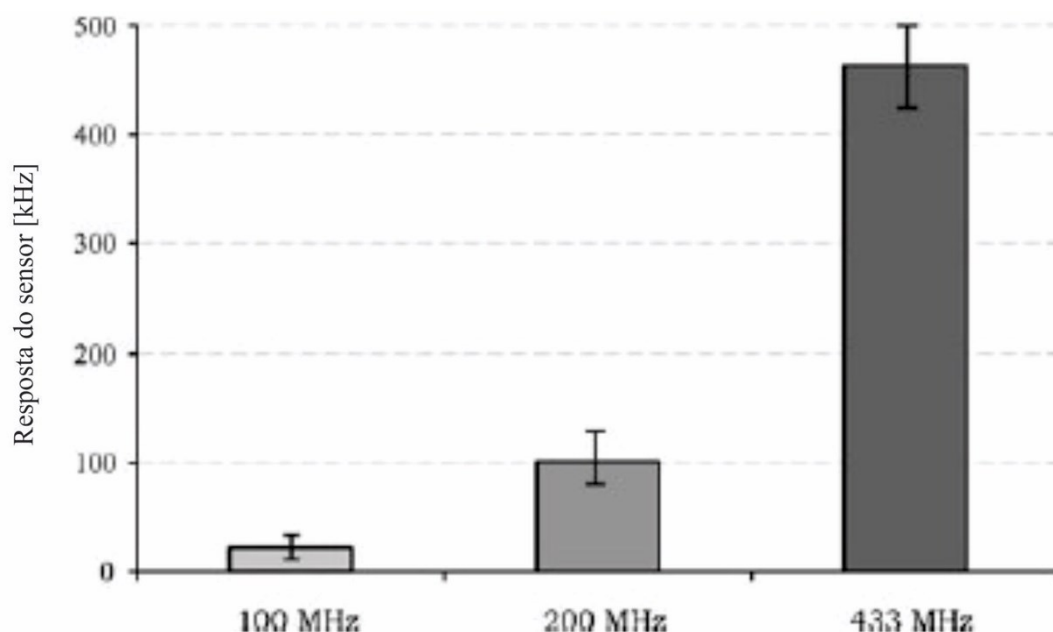


Figura 25: Influência da frequência de ressonância fundamental na resposta do sensor. Adaptado (MUJAHID; DICKERT, 2012).

Uso de nanotubos de carbono de múltiplas paredes (em inglês, MultiWalled Carbon NanoTubes-MWCNTs) em revestimento de sensores de condutividade do óleo oxidado oferece boa correlação com o TAN (MUJAHID; DICKERT, 2012). Nesse caso, a alteração na condutividade foi medida e correlacionada com a quilometragem do veículo.

Recentemente, foram projetados dispositivos condutométricos combinados com camadas de compósito polimérico sintonizado com MWCNTs (LATIF; DICKERT, 2011). Transdutores interdigitais cobertos com titânia impressa e materiais de sol-gel mostram padrão de condutividade adequado para exposição em óleos degradados. Os CNTs transformam polímeros e cerâmicas eletricamente isolantes em poderosos condutores, aumentando a sensibilidade, sobretudo no poliuretano, porque pode ser processado com mais camadas (recebendo mais CNTs). A Figura 26 (a) comprova esse fenômeno, enquanto a 26 (b) mostra os resultados do sistema. Essas estratégias de reconhecimento químico baseiam-se na transferência de carga entre componentes oxidados e sítios de CNT. Os resultados dos sensores indicam roubo de elétrons pelos ácidos carboxílicos, aumentando a condutividade do compósito.

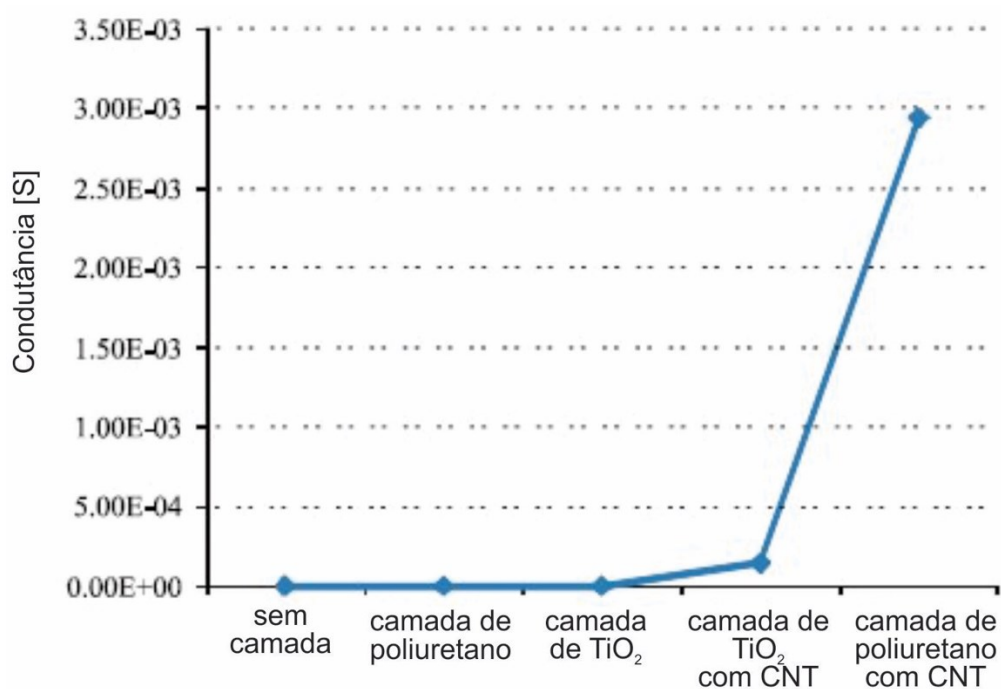


Figura 26 (a): Condutância dos diferentes tipos de camadas e a influência da adição de CNTs. Adaptado (LATIF; DICKERT, 2011).

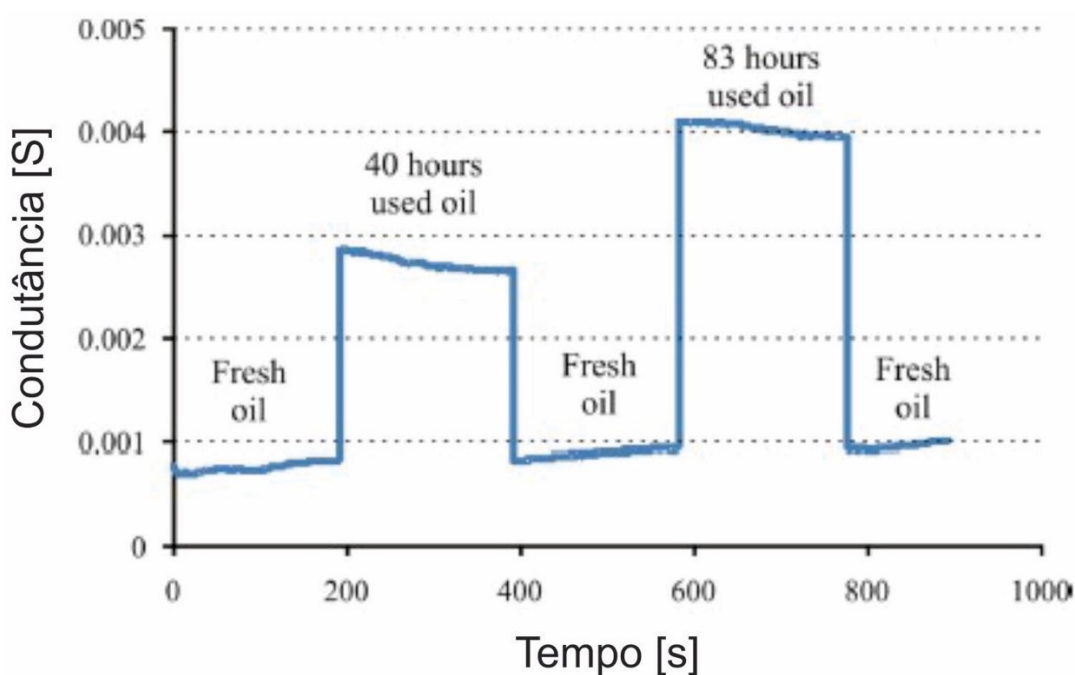


Figura 26 (b): Condutância dos nanotubos de poliuretano de acordo com exposição a óleos novos e usados. Adaptado (LATIF; DICKERT, 2011).

4.2.6. Estratégias de espectroscopia

Técnicas de espectroscopia são extremamente poderosas para qualificar e quantificar praticamente todos os possíveis componentes em uma amostra de óleo, mas não podem ser empregadas 'in situ' devido à complexidade dos equipamentos e procedimentos

de medição. Porém são extremamente úteis para comprovar os resultados de outros tipos de sensores, como os de reconhecimento químico. A Figura 27 exemplifica essa comprovação.

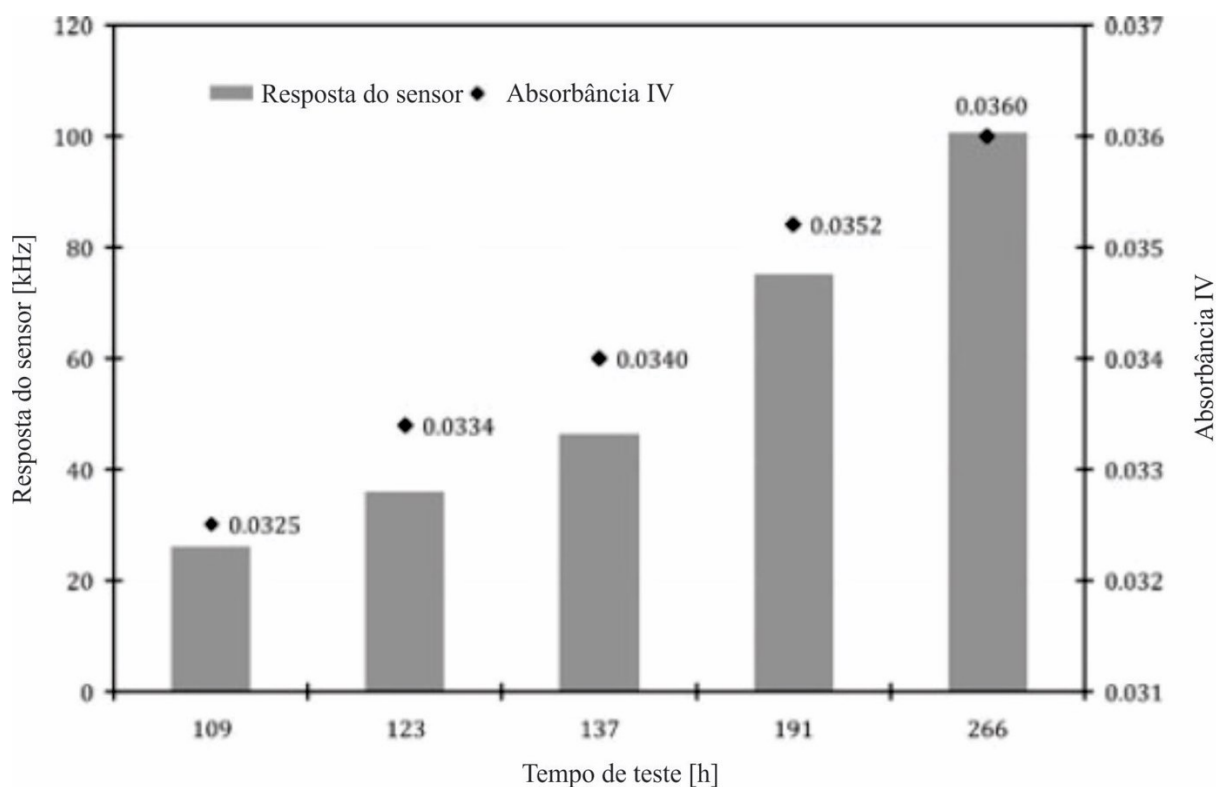


Figura 27: Correlação entre resultados de espectroscopia e repostas de ressonadores STW recobertos por titânia impressa. Adaptado (MUJAHID; DICKERT, 2012).

4.2.7. Limitações e desafios

Considerando os sensores para medição de viscosidade, seus principais problemas são falhas de medição devido à presença de água e combustível diluído. A associação com outras técnicas, como medições de condutividade (BASU et al., 2000) ou permissividade (LIU; LI; CAO, 2009), podem resolver esse problema.

Os sensores de estado sólido são robustos, pequenos, baratos e duráveis, mas seus mecanismos não levam em consideração a oxidação, água, anticongelantes e produtos do termocraqueamento.

Sensores eletroquímicos oferecem diversas estratégias. Eles geralmente se baseiam na mudança de constantes elétricas devido à polaridade dos compostos originados da degradação e da contaminação, porém não são capazes de distinguir essas características, exceto quando EIS é aplicada. As imprecisões da medição podem provocar ativação de alarmes falsos, já que alguns parâmetros (por exemplo, o teor de água e temperatura) provocam grandes variações dos resultados sem que a qualidade esteja realmente

comprometida.

A fase de vapor contém informações importantes sobre a condição do óleo, porém requer o uso de matrizes de sensores e procedimentos laboriosos de tratamento de dados multivariados, tornando o sistema complexo e indireto. Além disso, medições em fase gasosa são normalmente limitadas a determinação de combustível diluído. Mas como os efeitos desse tipo de contaminante são similares aos do termocraqueamento, a precisão dessas técnicas é alvo de questionamento. Cromatografia a gás e espectrometria de massa são técnicas offline, e são úteis apenas para confirmação de resultados obtidos pelos referidos sensores.

Sensores de reconhecimento químico são muito promissores para detectar produtos de oxidação porque não são afetados pela presença de água, além de que as medições diferenciais evitam efeitos indesejados. Adicionalmente, alta sensibilidade pode ser atingida com uso de camadas ou ressonadores mais sensíveis (por exemplo, camadas de poliuretano sintonizado com MWCNTs e ressonadores STW). O sucesso dependerá da resistência à abrasividade e corrosividade típicas do lubrificante, para garantir boa durabilidade.

As técnicas de espectroscopia não oferecem análise 'online', porém são boas ferramentas para confirmar os resultados de alguns sensores. Outro método ainda não discutido é a utilização de softwares embarcados que monitoram variáveis de operação do motor (como rotação, temperatura, torque aplicado, nível do óleo, temperatura do líquido de arrefecimento, etc.) e estimam a vida útil restante do lubrificante. Apesar de estenderem o intervalo de troca, não medem a qualidade do óleo e, portanto, não captam alterações devido a contaminações inesperadas (por exemplo, vazamentos de água devido à ruptura parcial dos selos e juntas, intensificação dos processos de oxidação devido ao uso de combustíveis ruins). Ademais, geralmente requerem que o operador informe ao veículo quando uma troca de óleo é executada, resetando o sistema. Por fim, os principais desafios encontrados podem ser elencados:

- interferência de água e combustível pode levar a falsos alarmes;
- choques térmicos e mecânicos diminuem a precisão;
- corrosividade e abrasividade do óleo limita vida útil dos elementos sensores imersos;
- o comportamento do condutor, formulação do lubrificante novo e condições de operação influenciam no processo de degradação. Porém, o método de avaliação 'onboard' precisa ser confiável e preciso apesar das tantas variáveis.

4.3. Estudos de caso

Três métodos diferentes para monitoramento 'online' foram analisados com maior profundidade. As técnicas escolhidas têm em comum: baixo custo; simplicidade; boa aptidão para instalação 'onboard'; e boa confiabilidade dentro das condições de medição estabelecidas.

4.3.1. Sensor de condutividade

A medição da condutividade do óleo fornece boa estimativa do momento ideal da troca (BASU et al., 2000). A análise dessa propriedade em motores a gasolina permitiu a observação de padrões de variação definidos em quatro estágios, indicados na Fig. 28. Segundo o autor, o momento correto para substituição do lubrificante é indicado pelo ponto de inflexão entre os estágios 3 e 4.

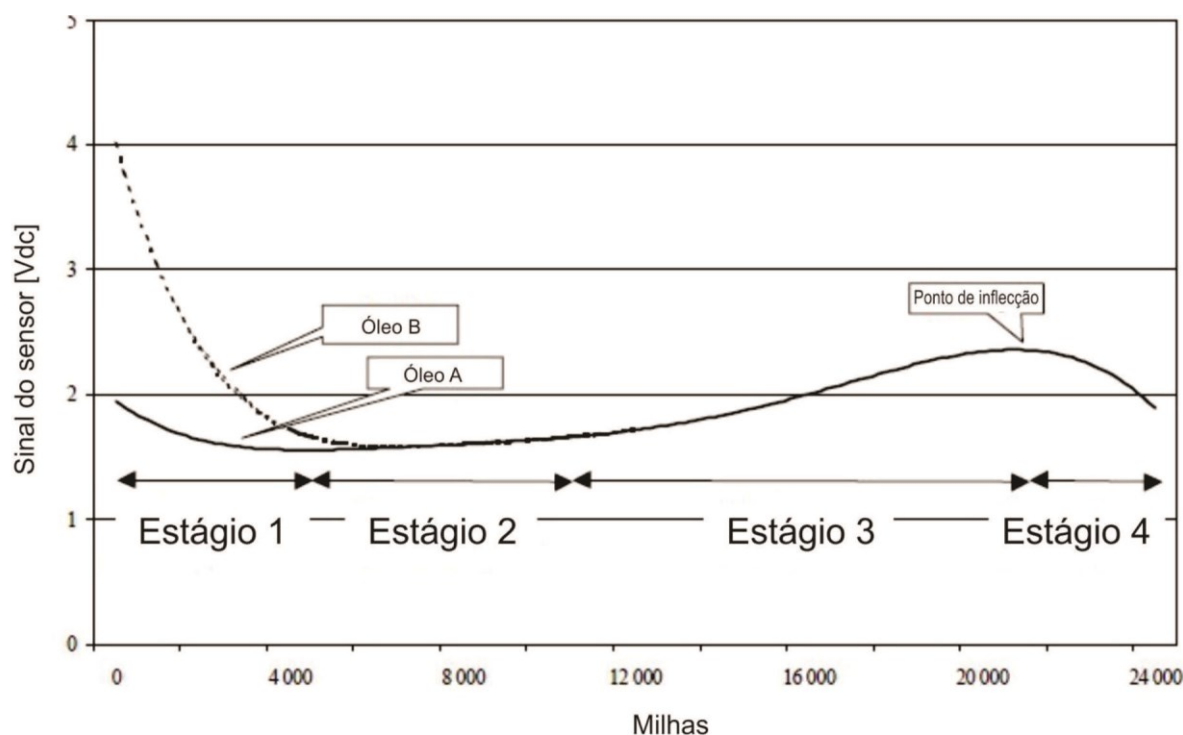


Figura 28: Padrão de variação da curva de condutividade para óleo do motor. Adaptado (BASU et al., 2000).

Os estágios são explicados a seguir:

- 1- Queda abrupta ou suave da condutividade. Denota depleção de compostos eletricamente ativos originados da aditivização. A quantidade desses aditivos definirá a forma da queda.
- 2- Variação mínima da condutividade. Indica depleção total dos referidos compostos.
- 3- Ocorre o aumento do TAN e da viscosidade. Condutividade aumenta devido à natureza

condutora de componentes ácidos, e depois se nivela.

4- Queda da condutividade devido a maior viscosidade (reduz a mobilidade iônica).

O princípio de operação é baseado na aplicação de uma tensão alternada de baixa frequência nos eletrodos, que elimina os efeitos prejudiciais de polarização do lubrificante. A tensão induz uma corrente elétrica, cuja medição no circuito eletrônico permite o cálculo da condutividade, de acordo com as equações a seguir.

$$I_{\text{capacitiva}}(t) = C \frac{dV(t)}{dt} \quad (4.1)$$

$$I_{\text{total}}(t) = I_{\text{condutiva}}(t) + I_{\text{capacitiva}}(t) \quad (4.2)$$

$$I_{\text{total}}(t) = \frac{V(t)}{R} \quad (4.3)$$

R é função de parâmetros como TAN, TBN, viscosidade, temperatura e permissividade relativa. A Equação (4.2) representa o fenômeno de transferência de carga entre os eletrodos. Como a frequência da oscilação AC imposta é baixa, a componente capacitiva $C(dV(t)/dt)$ é pequena (em torno de 1%) comparada a componente condutiva $V(t)/R$, e pode ser desprezada.

A transferência de carga na superfície do eletrodo (numa espessura bem fina) é governada pela teoria cinética interfacial. O fluxo de corrente é descrito por 'jumps' ao invés de transferência de cargas. Esse fenômeno corresponde à movimentação dos defeitos atômicos (vazios e átomos intersticiais). Nessa região em particular, o fluxo de corrente é dado pela equação de Tafel, Eq. (4.4):

$$\eta = a + b \times \log I \quad (4.4)$$

' η ' é a reposta (voltagem em equilíbrio), 'I' é a corrente, e 'a' e 'b' são constantes. A aplicação dessa equação envolve medições em regime permanente. Portanto, a corrente pode ser calculada através das Eq. (4.2) e Eq. (4.4).

Testes em condições reais geraram o gráfico da Fig. 29. Nota-se o estabelecimento dos alarmes de acordo com o ponto de inflexão, e qual a variação das propriedades nesse ponto. De acordo com valores máximos e mínimos estabelecidos no Subcapítulo 2.3, pode-se considerar que nesse momento o TAN, TBN e tempo de indução de oxidação (DSC), por exemplo, já atingiram seus limites. O estabelecimento das variações toleradas e do ponto de

inflexão exige testes adicionais para os diferentes lubrificantes.

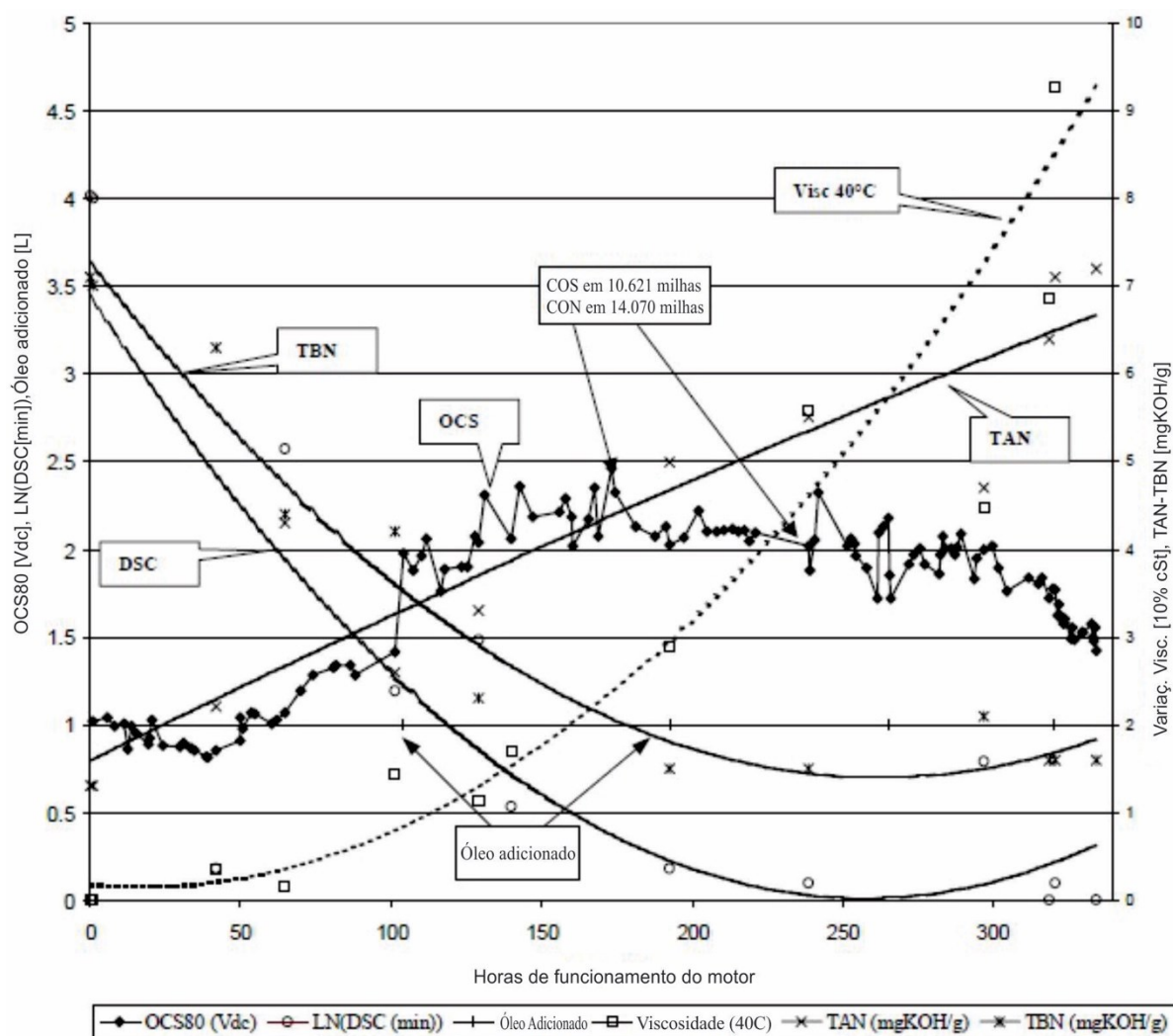


Figura 29: Resposta do sensor (OCS80 [Vdc]) acompanhada da variação de características importantes do lubrificante. Os alarmes COS (do inglês, 'Change Oil Soon') e COM (do inglês, 'Change Oil Now') estão especificados. Adaptado (BASU et al., 2000).

Um problema importante desse sistema é que a presença de água e a temperatura influenciam a condutividade muito mais do que os processos de degradação. Por isso, seria ideal que a medição fosse feita sempre após evaporação da água, após aquecimento do óleo acima de 100°C por tempo suficiente, sempre numa mesma temperatura. No entanto, a verificação do óleo frio pode fornecer boa medida do teor de água. Como pode ser visto na Fig. 30, o sinal satura em 5 V, tipicamente na presença de água em mais de 0,3%.

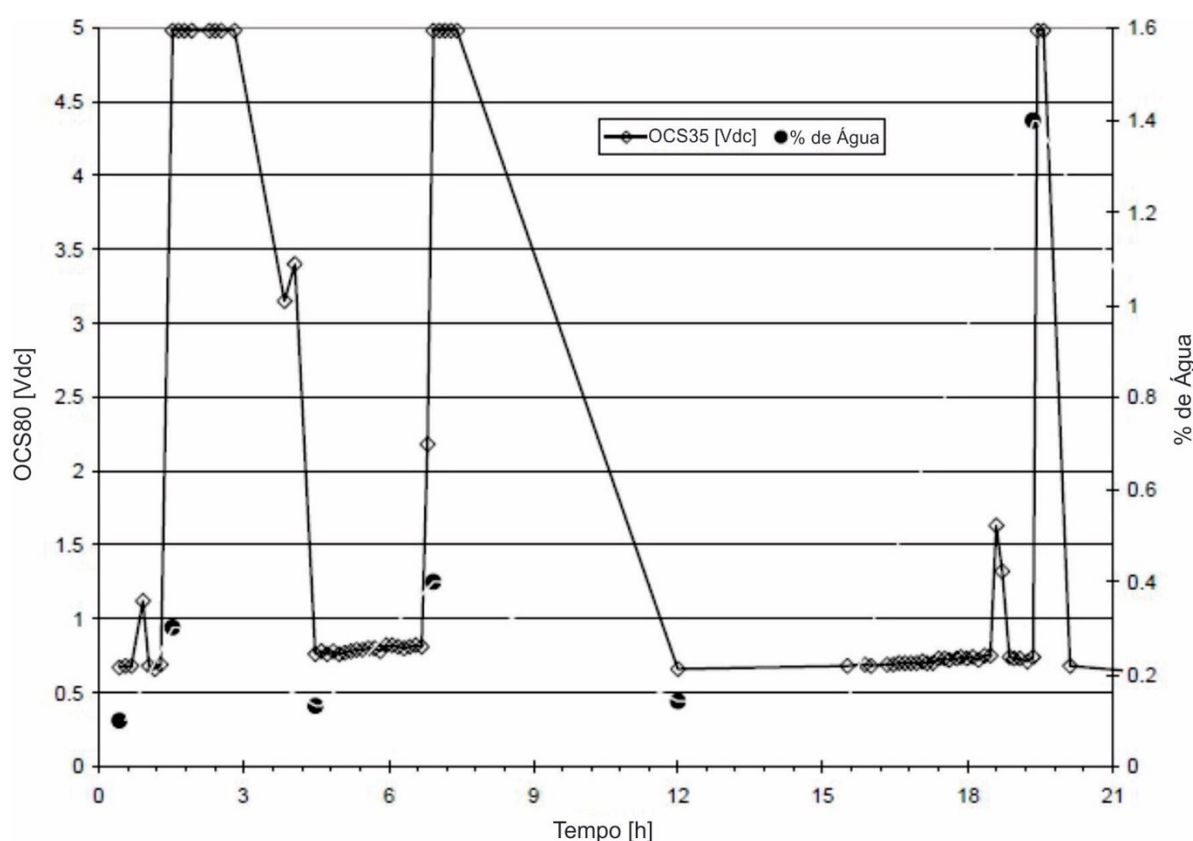


Figura 30: Relação da resposta do sensor com a contaminação por água. Cada ponto foi gerado durante um ciclo de teste curto e frio. Nessas condições a água se acumula e o sinal do sensor satura caso o teor esteja acima de 0,3%. O retorno do sinal aos níveis normais se dá após submissão do motor a um ciclo de teste longo, no qual a temperatura do óleo passa de 100°C com consequente eliminação da água na forma de vapor. Adaptado (BASU et al., 2000).

4.3.2. Sensor microacústico

Agoston; Ötsch; Jakoby (2005) usaram ressonador microacústico do tipo TSM com frequência de ressonância de 6 Mhz, com disco de quartzo de 8 mm de diâmetro e eletrodos de 4 mm. A Figura 31 apresenta uma imagem de um sensor comercial desse tipo.

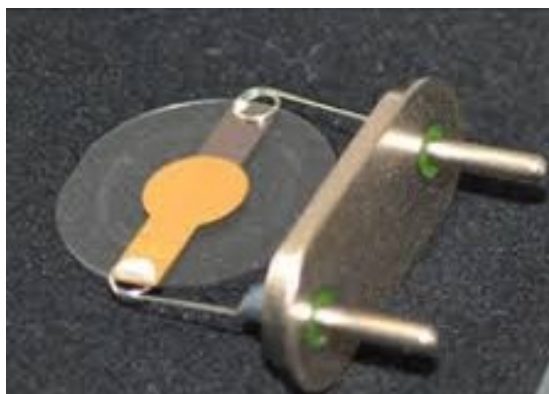


Figura 31: Imagem de um ressonador microacústico do tipo TSM disponível no mercado.

Como já explicado anteriormente, a variação da frequência e amplitude da oscilação elétrica está relacionada às características físicas (viscosidade e densidade) do filme aderido à superfície do cristal. O circuito equivalente é mostrado na Fig. 32. Por conta da maior inércia associada ao fluido aderido, ocorre variação da indutância equivalente (ΔL_1), que leva a mudança na frequência de ressonância da associação ($\Delta f/f_0$). Ademais, a atenuação (caracterizada pela resistência R) muda devido à dissipação viscosa no fluido.

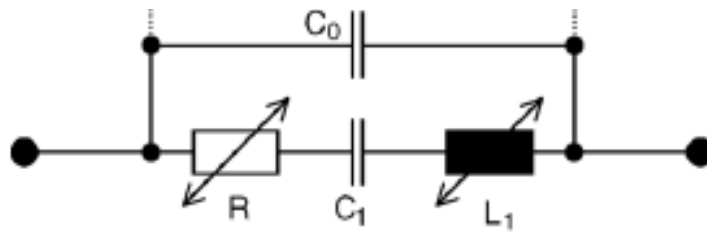


Figura 32: Circuito elétrico correspondente ao ressonador de quartzo do tipo TSM. R e L_1 variam de acordo com o fluido, enquanto C_1 e C_0 são parâmetros fixos relacionados a características intrínsecas do ressonador e circuito eletrônico de medição associado. Adaptado (AGOSTON; ÖTSCH; JAKOBY, 2005).

Fazendo aproximação para fluido Newtoniano (um artifício que facilita o cálculo a ser realizado pelo circuito eletrônico), as mudanças em R e L_1 serão aproximadamente proporcionais à raiz quadrada da viscosidade ' η ' e densidade ' ρ ' do óleo, segundo Eq. (4.5). Como as variações relativas $\Delta L_1 / L_1$ são pequenas, pode-se considerar a variação $\Delta f/f_0$ como aproximadamente proporcional a $\sqrt{\eta\rho}$, onde a frequência de ressonância da série (f_0) é dada pela Eq. (4.6).

$$\Delta R \sim \Delta L_1 \sim \sqrt{\eta\rho} \quad (4.5)$$

$$f_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1 C_1}} \quad (4.6)$$

Logo, o quadrado da resistência R , calculada pelo circuito eletrônico através da f_0 medida, indica a viscosidade do lubrificante. Como as frequências são relativamente grandes e as amplitudes são baixas na superfície do sensor, a viscosidade medida exibirá um caráter não-Newtoniano em comparação com os resultados de viscosímetros convencionais.

A Figura 33 mostra a correlação entre a variação da frequência de ressonância e a resistência medida (indicadora da viscosidade) para diferentes amostras. Devido ao comportamento não-Newtoniano, a correlação não é igual a um. Além disso, percebe-se um

'offset'. Ele é proporcional à densidade do óleo, e se deve ao fluido aprisionado na rugosidade do sensor. A Tabela 4.1 mostra as características das amostras de óleo ensaiadas.

Tabela 4.1: Características das amostras de óleo mineral testadas. BSS, OCP e HDD são alguns dos aditivos adicionados. A viscosidade foi determinada no viscosímetro Ubbelohde. Adaptado (AGOSTON; ÖTSCH; JAKOBY, 2005).

Amostra	Tipo de óleo	$\nu_{40^{\circ}\text{C}}$ (mm^2/s)
0-A	SN 85	15
0-B	SN 150	30
0-C	SN 500	100
0-D	SN 500+40 m %BSS 150	180
0-E	SN 150+12 m %OCP	80
III-A	SN 150+5 m %HDD	36
III-B	SN 150+10 m %HDD	41
III-C	SN 150+15 m %HDD	48

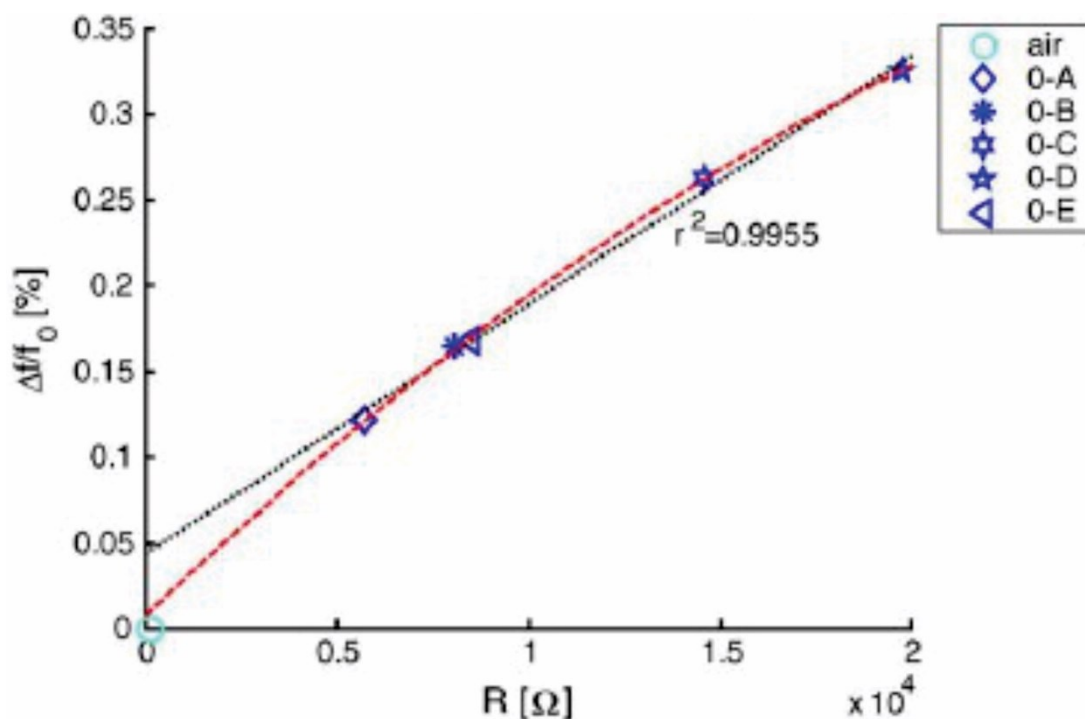


Figura 33: Correlação dos dois parâmetros medidos pelo circuito eletrônico, de acordo com os diferentes fluidos ao qual o sensor é exposto. Adaptado (AGOSTON; ÖTSCH; JAKOBY, 2005).

A Figura 34 mostra a correlação entre o sinal de resposta e a viscosidade cinemática a 40°C, medidas para diferentes óleos novos e usados. A Figura 35 apresenta a variação

dos sinais de acordo com envelhecimento artificial do lubrificante para diferentes produtos, todos de base mineral e graduação SAE 15W40. Pode-se ver que no caso da amostra A009, a medição tradicional da viscosidade indica diminuição dessa propriedade (devido à degradação de aditivos IV), enquanto os sensores apontaram maior viscosidade. Esse fenômeno ocorre porque as ondas microacústicas atingem pequena profundidade, não sendo suficiente para detectar qualquer efeito dos aditivos.

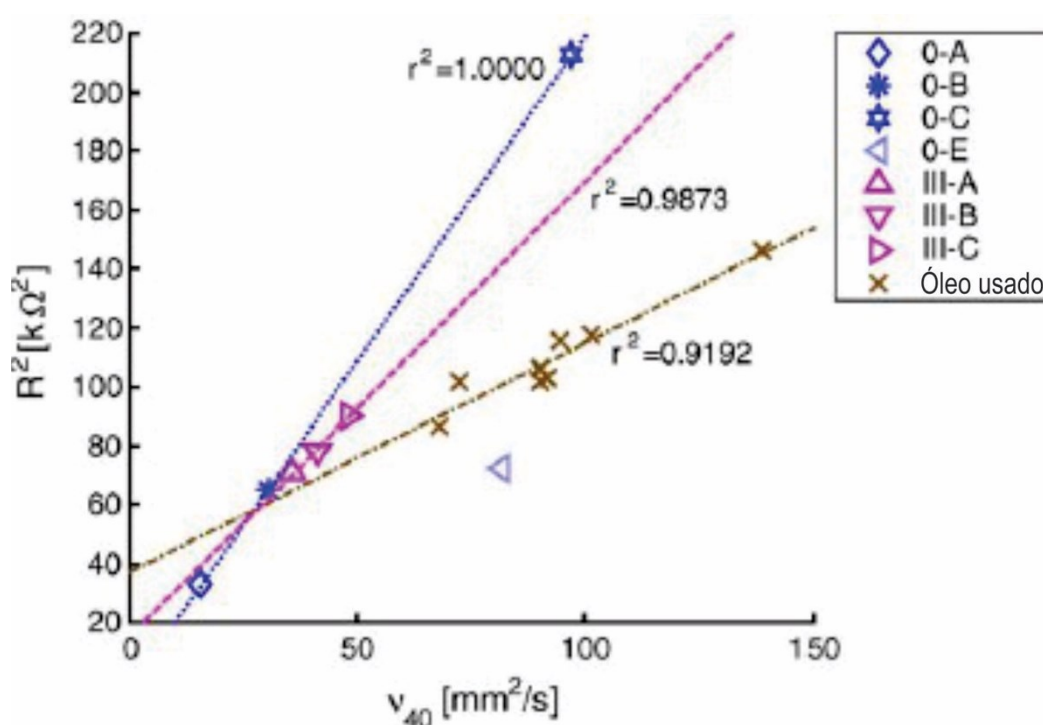


Figura 34: Correlação da resposta do sensor com viscosidade a 40°C determinada pelo viscosímetro Ubbelohde para diferentes amostras. Adaptado (AGOSTON; ÖTSCH; JAKOBY, 2005).

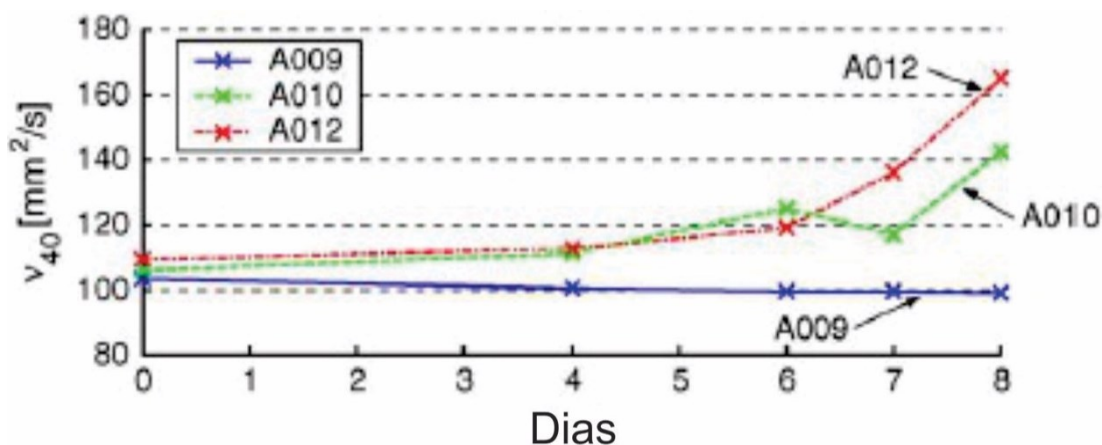


Figura 35 (a): Variação da viscosidade cinemática a 40°C medida pelo viscosímetro Ubbelohde com o envelhecimento artificial de diferentes amostras. Adaptado (AGOSTON; ÖTSCH; JAKOBY, 2005).

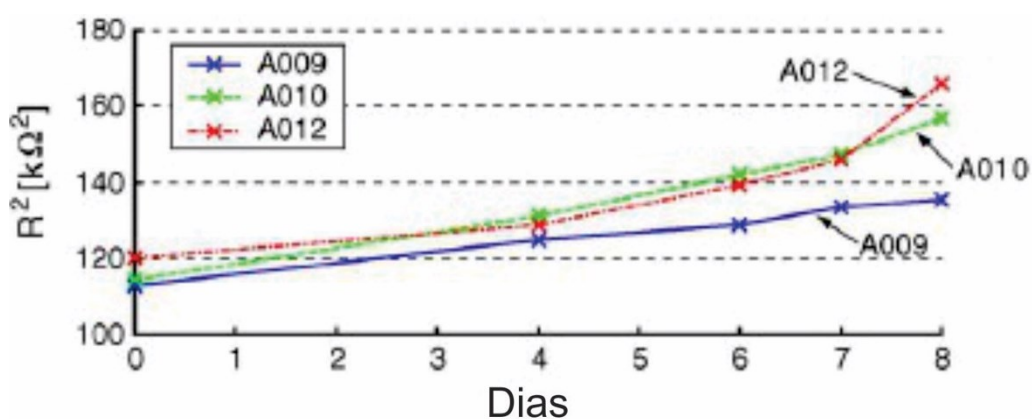


Figura 35 (b): Variação da resposta do sensor com o envelhecimento artificial de diferentes amostras. Adaptado (AGOSTON; ÖTSCH; JAKOBY, 2005).

A Figura 36 e a Figura 37 mostram que na maioria dos casos existe boa correlação da viscosidade medida pelo sensor com a oxidação e o TAN.

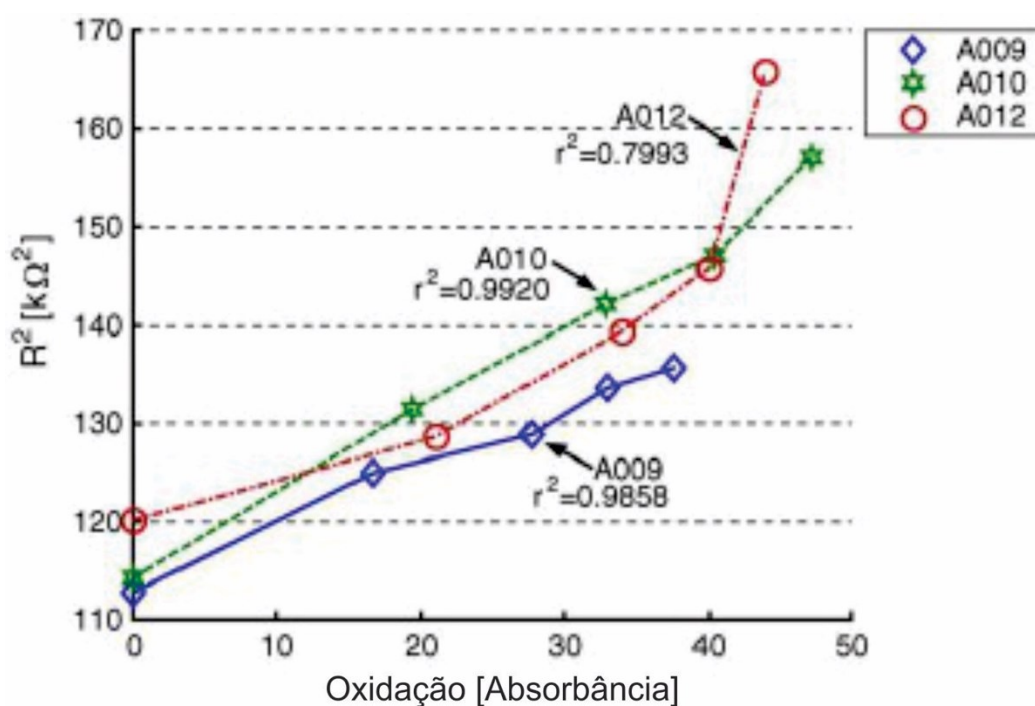


Figura 36: Correlação entre resposta do sensor e oxidação medida por espectroscopia FTIR. Adaptado (AGOSTON; ÖTSCH; JAKOBY, 2005).

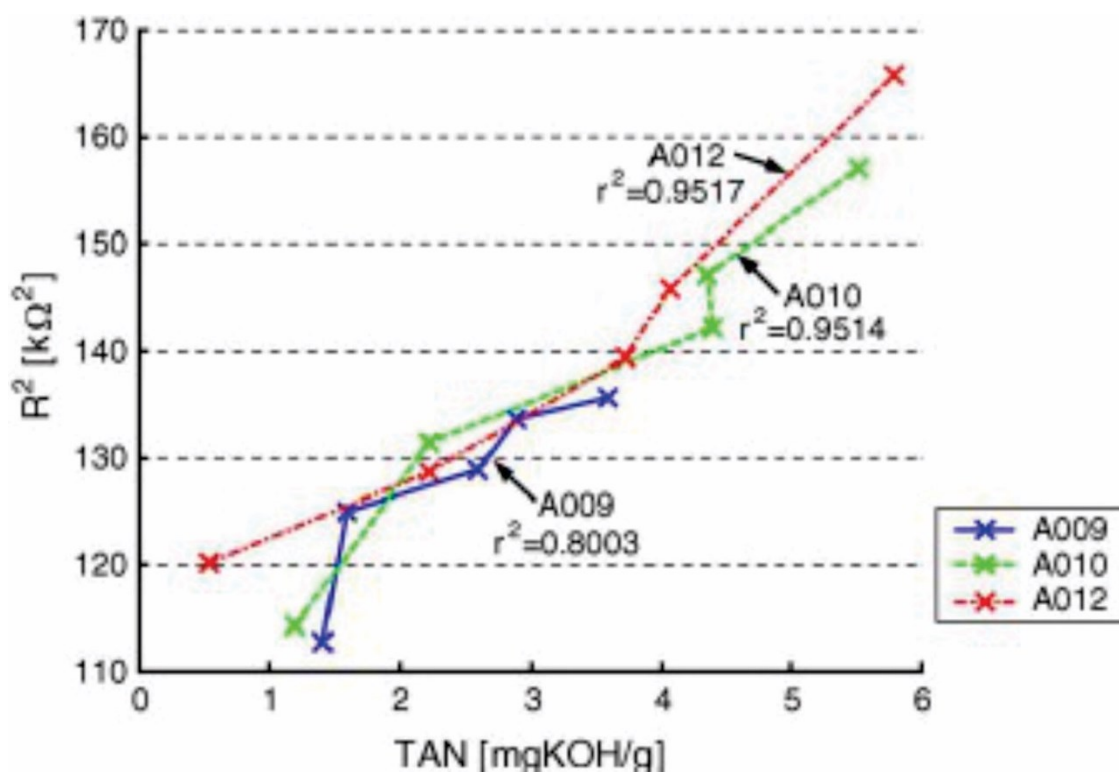


Figura 37: Correlação entre resposta do sensor e TAN medido por titulação. Adaptado (AGOSTON; ÖTSCH; JAKOBY, 2005).

Num trabalho subsequente, o mesmo mecanismo foi utilizado junto a um sensor de permissividade elétrica (JAKOBY et al., 2001). Quando um óleo já está em estágio avançado de oxidação, o sinal da viscosidade é maior que do óleo novo. Porém, caso ocorra contaminação por combustível, o sinal será mascarado, e a medição indicará que a degradação foi menor ou não ocorreu. O segundo sensor permite distinguir a contaminação, pois a permissividade do combustível é semelhante a do lubrificante novo, mas bem diferente do óleo oxidado, conforme ilustra a Fig. 38. A Figura 39 mostra a semelhança entre a variação da viscosidade (testada em viscosímetro convencional) com a frequência e amplitude da onda acústica.

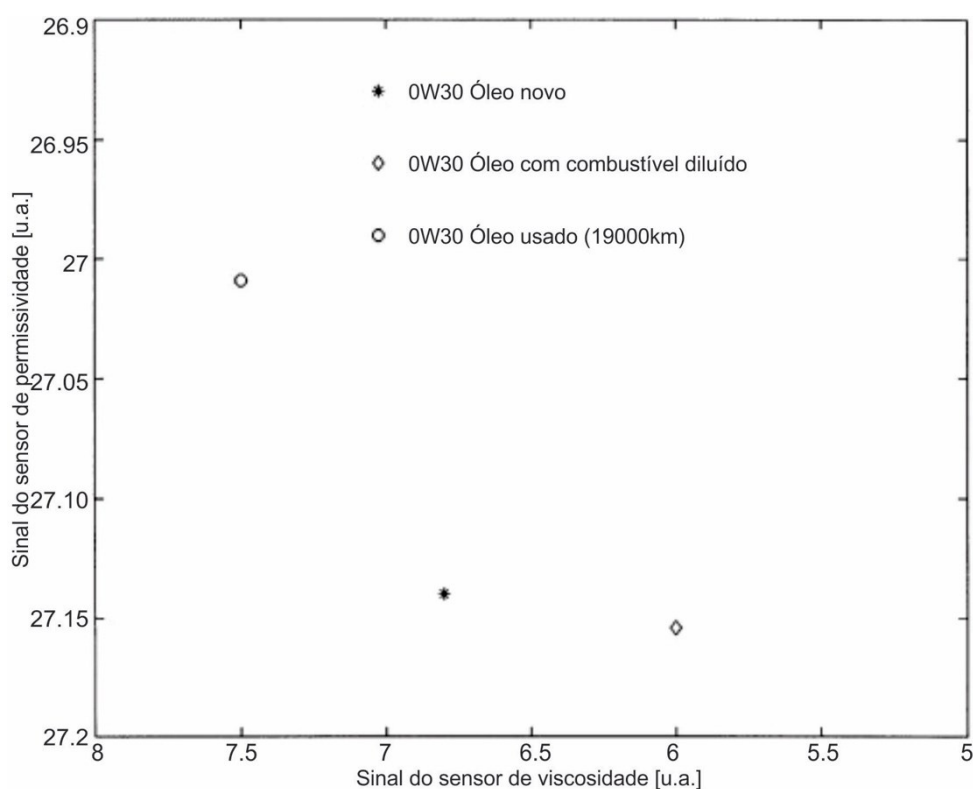


Figura 38: Comparação da resposta do sensor de permissividade com a resposta do sensor de viscosidade permite distinguir efeitos de oxidação e efeito da contaminação por combustível. Os gráficos em orientação reversa. Adaptado (JAKOBY et al., 2001).

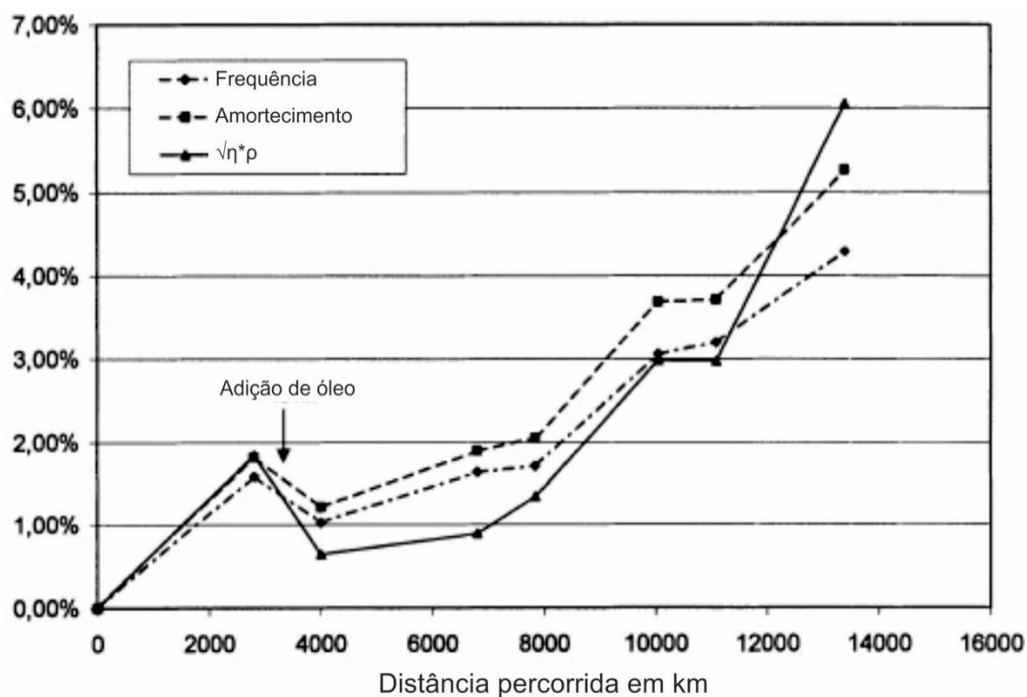


Figura 39: Comparação dos sinais de resposta do sensor com a viscosidade e densidade determinadas por métodos convencionais. Amostras foram coletadas durante um teste de campo, o qual se iniciou após troca de óleo. Adaptado (JAKOBY et al., 2001).

4.3.3. Sensor ótico

Sensores óticos são soluções simples para monitoramento 'online' da condição do lubrificante. Apesar de serem amplamente aplicados para fluidos hidráulicos, existem poucos trabalhos aplicados para uso em motores. Kumar; Mukherjee; Mishra (2005) desenvolveram um protótipo que verifica a absorbância do óleo para um feixe de luz gerado por uma lâmpada LED. Segundo os autores, é possível relacionar o escurecimento do óleo com a viscosidade, pH e transmitância. Essa configuração é compacta, e utiliza componentes baratos e de fácil obtenção.

A Figura 40 apresenta o esquema do sensor ótico (em inglês, Optical Colour Sensor-OCS). O lubrificante é desviado da linha principal por um 'by-pass' cuja abertura é controlada por válvulas solenoides. O conta-gotas controla o fluxo que cai sobre o vidro, que tem a forma de um disco partido ao meio. Um motor elétrico gira um raspador de borracha acoplado ao seu eixo para espalhar o óleo sobre o vidro e despejar o excesso, o qual volta para a linha principal de lubrificação. O LED, posicionado abaixo do disco semicircular, envia um raio luminoso azul. Essa cor foi escolhida porque contém o comprimento de onda de 380 nm, característico da formação dos picos de absorbância (OSSIA; HOSUNG; MARKOVA, 2010). Parte da radiação é absorvida pelo óleo através de um fenômeno diretamente ligado à depleção dos aditivos e formação de insolúveis: os detergentes-dispersantes trabalham se ligando quimicamente aos insolúveis para mantê-los dispersos no óleo, e durante esse processo eles formam partículas grandes suficientes para atrapalhar a transmissão da luz. O receptor é um transdutor cuja resistência varia com a luz captada (Light Dependant Resistor-LDR). Os sinais de resistência são processados e amplificados posteriormente por um circuito eletrônico. O arranjo do OCS é feito de tal forma que nenhuma luz externa seja capaz de chegar ao LDR e interferir na medição.

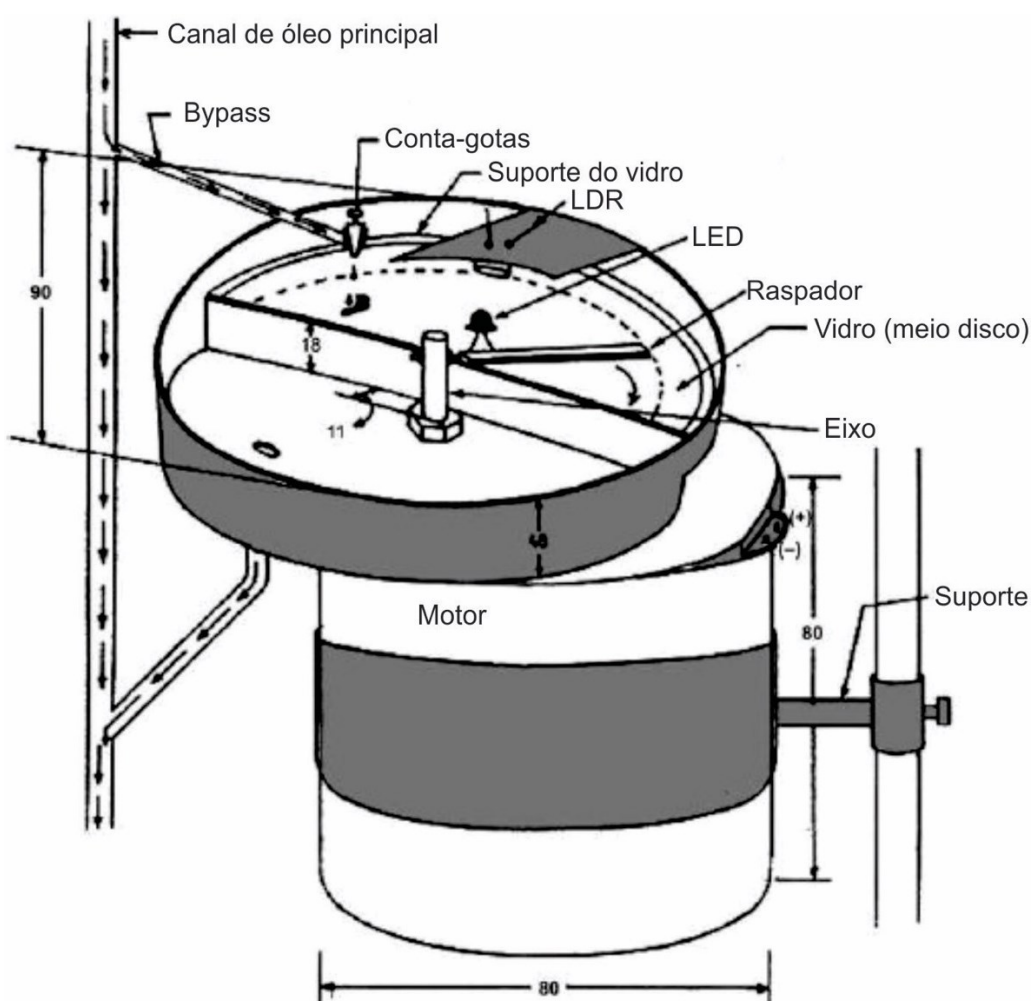


Figura 40: Esquema representativo do OCS. Adaptado (KUMAR; MUKHERJEE; MISHRA, 2005).

Esse dispositivo foi posicionado num motor logo após o filtro de óleo, em paralelo com a linha principal. A Figura 41 mostra os valores do sinal medido ao longo da operação do motor. Apesar de as poucas medições serem insuficientes para validar do sistema, parece existir uma boa correlação.

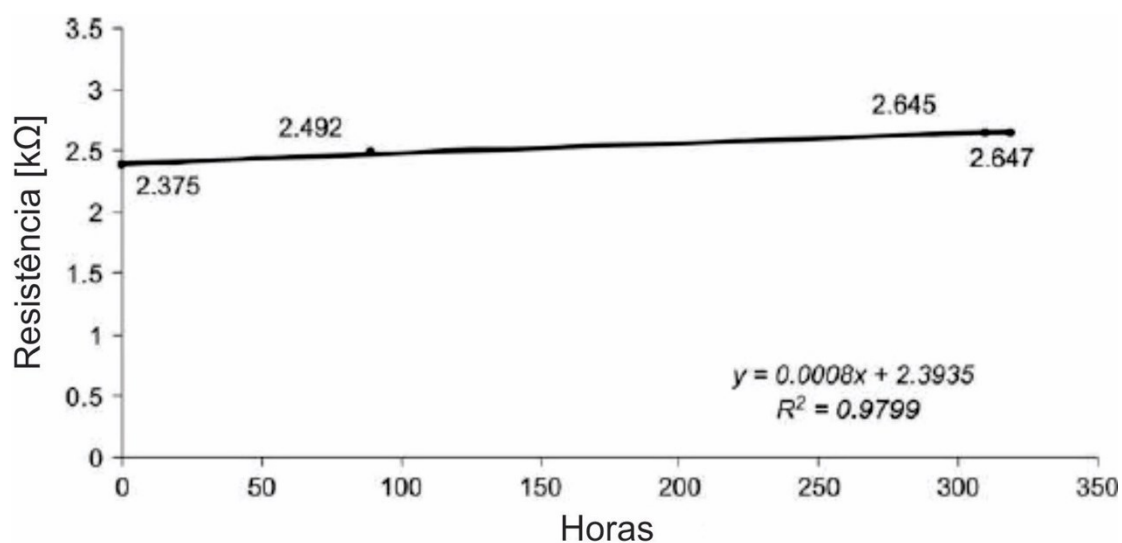


Figura 41: Variação da resposta do sensor durante o teste. Adaptado (KUMAR; MUKHERJEE; MISHRA, 2005).

A viscosidade, o pH e transmitância também foram medidos ao longo da operação e seus valores são exibidos nas Fig. 42, Fig. 43 e Fig. 44. A Figura 45 mostra os resultados de espectroscopia FTIR.

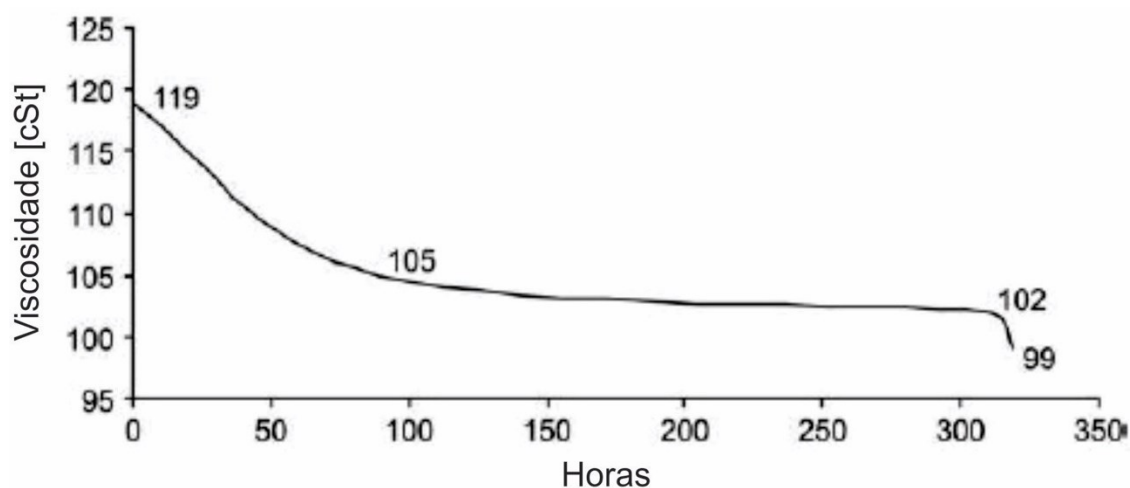


Figura 42: Variação da viscosidade (medida por métodos convencionais) durante o teste. Adaptado (KUMAR; MUKHERJEE; MISHRA, 2005).

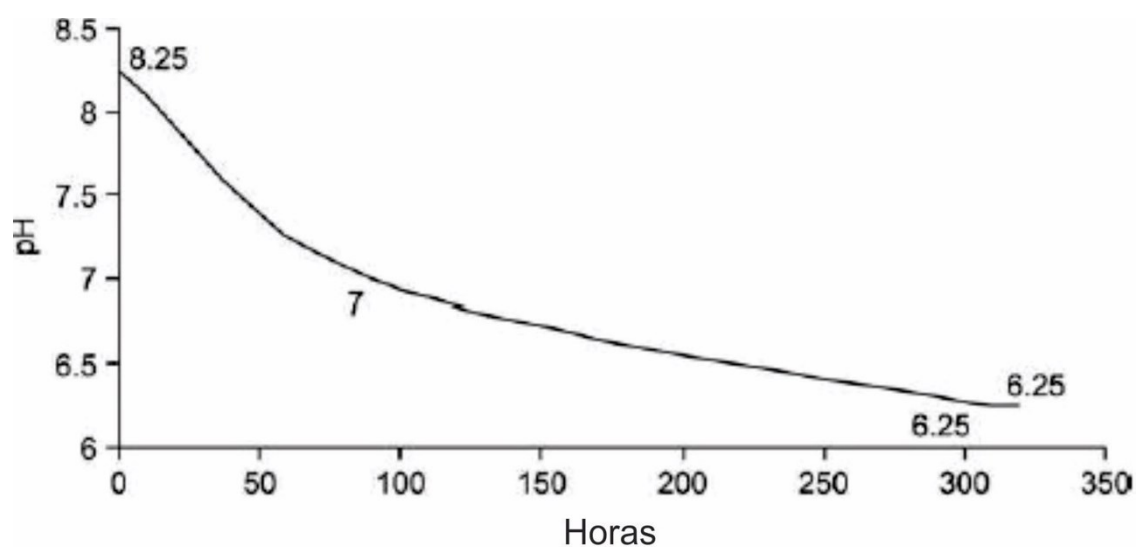


Figura 43: Variação do pH (medido por métodos convencionais) durante o teste. Adaptado (KUMAR; MUKHERJEE; MISHRA, 2005).

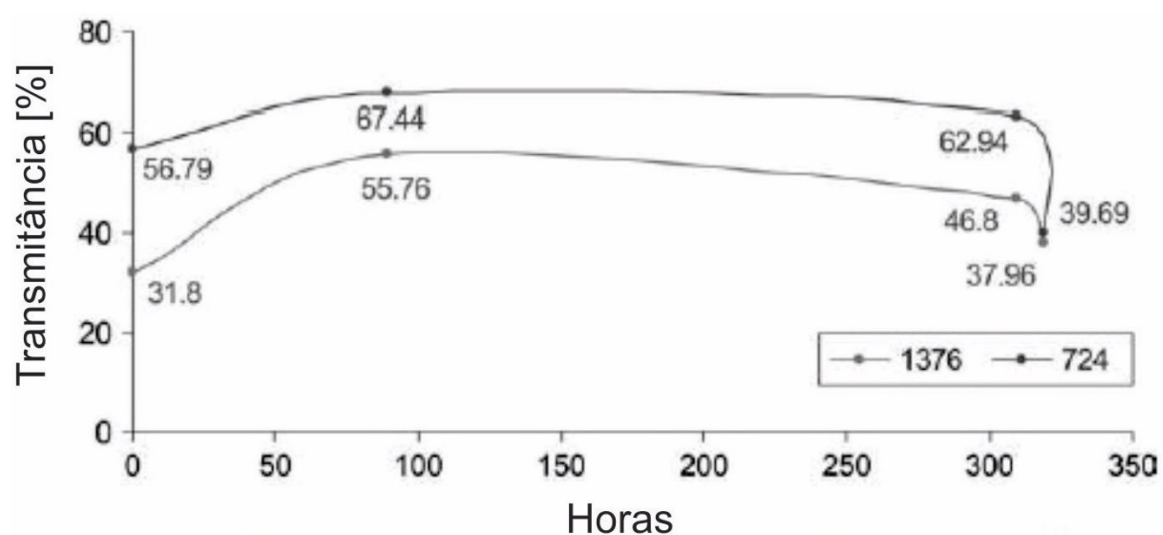


Figura 44: Variação da transmitância (medida por espectroscopia FTIR) durante o teste. Adaptado (KUMAR; MUKHERJEE; MISHRA, 2005).

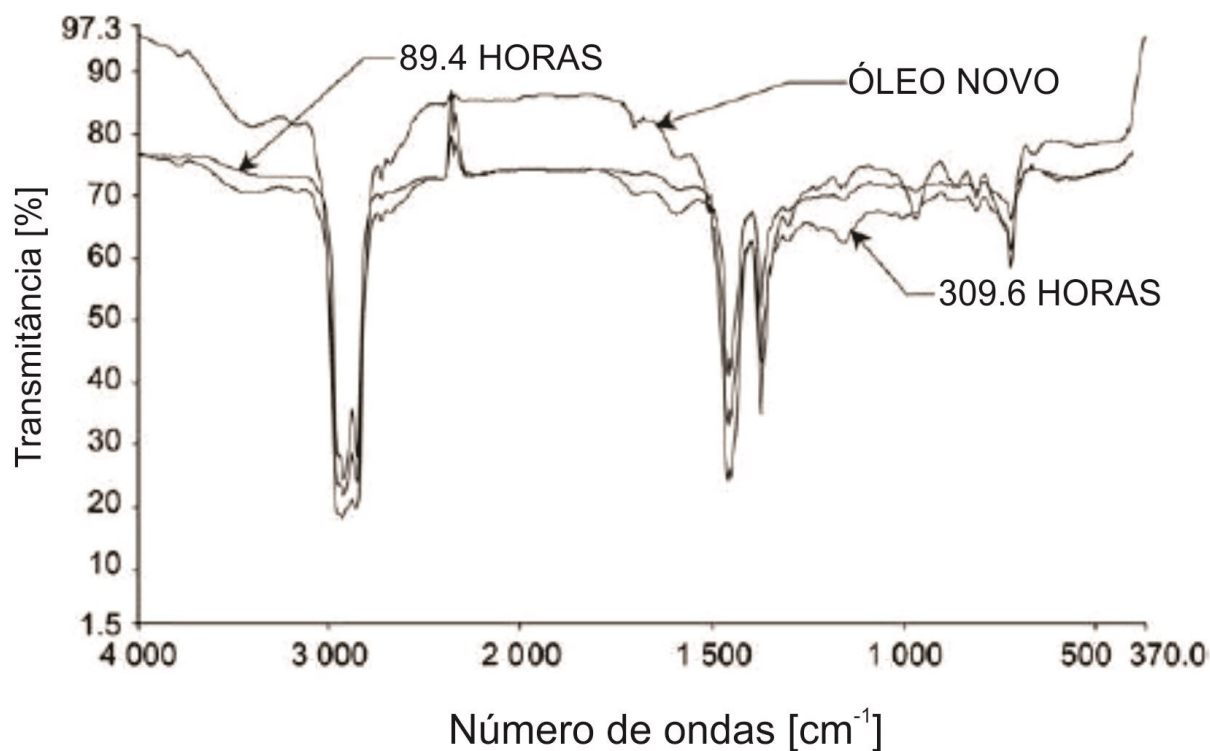


Figura 45: Resultados obtidos por espectroscopia FTIR para diferentes amostras. Adaptado (KUMAR; MUKHERJEE; MISHRA, 2005).

Como o eixo x é comum para os três gráficos, as três primeiras propriedades podem ser relacionadas com o sinal do sensor, como mostram as Fig. 46, Fig. 47 e Fig. 48.

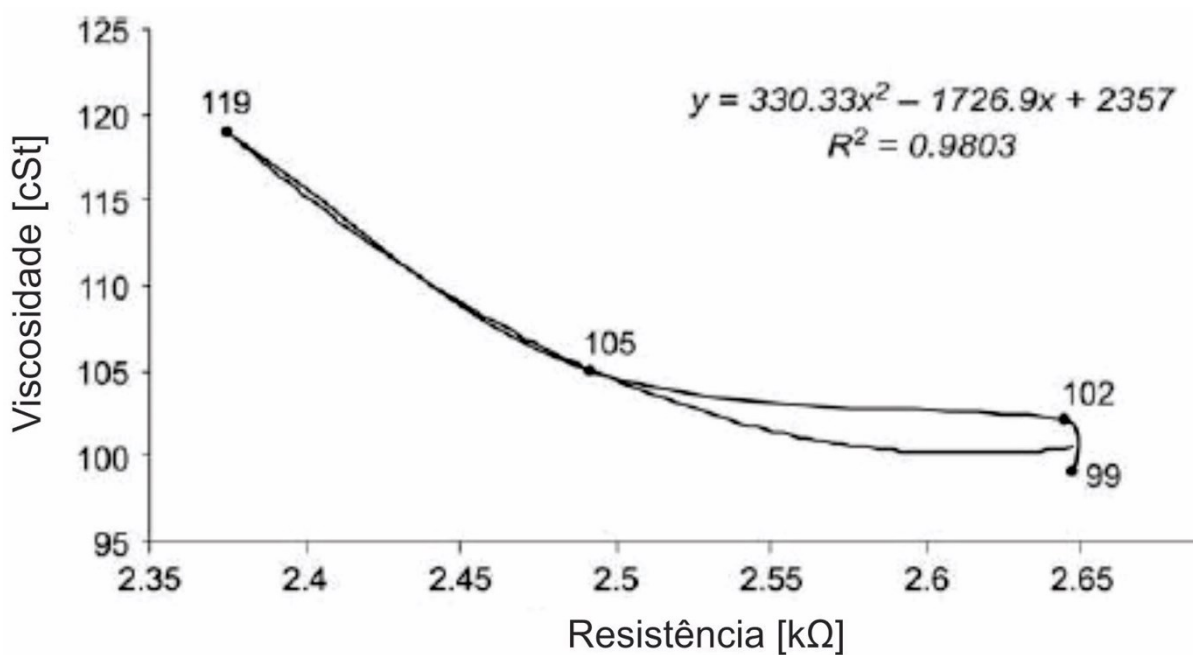


Figura 46: Correlação entre viscosidade (medida por métodos convencionais) e reposta do sensor. Adaptado (KUMAR; MUKHERJEE; MISHRA, 2005).

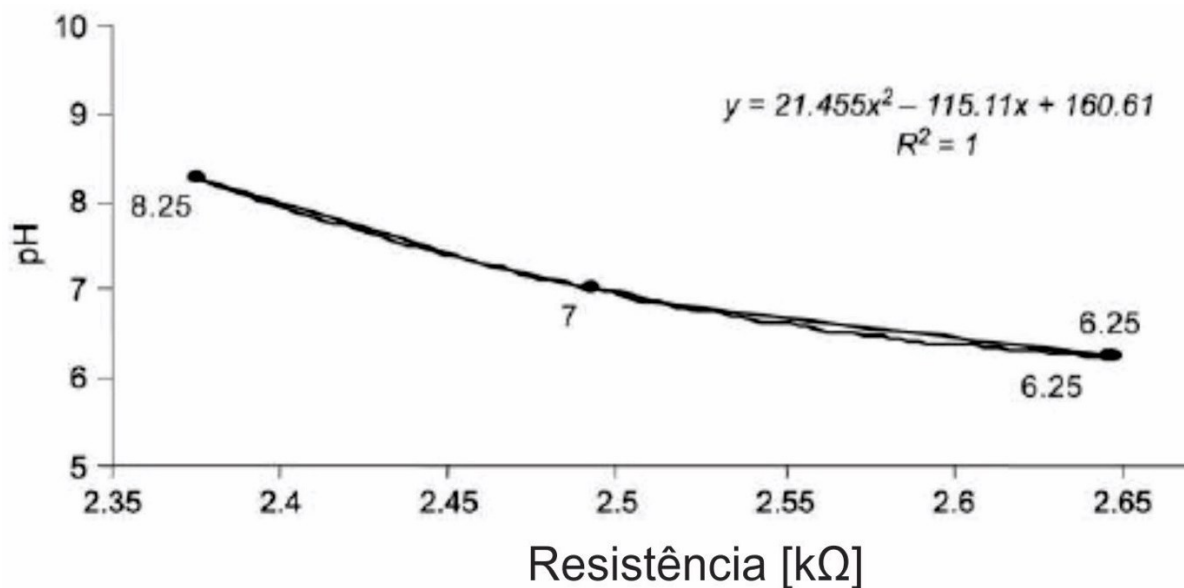


Figura 47: Correlação entre pH (medido por métodos convencionais) e resposta do sensor. Adaptado (KUMAR; MUKHERJEE; MISHRA, 2005).

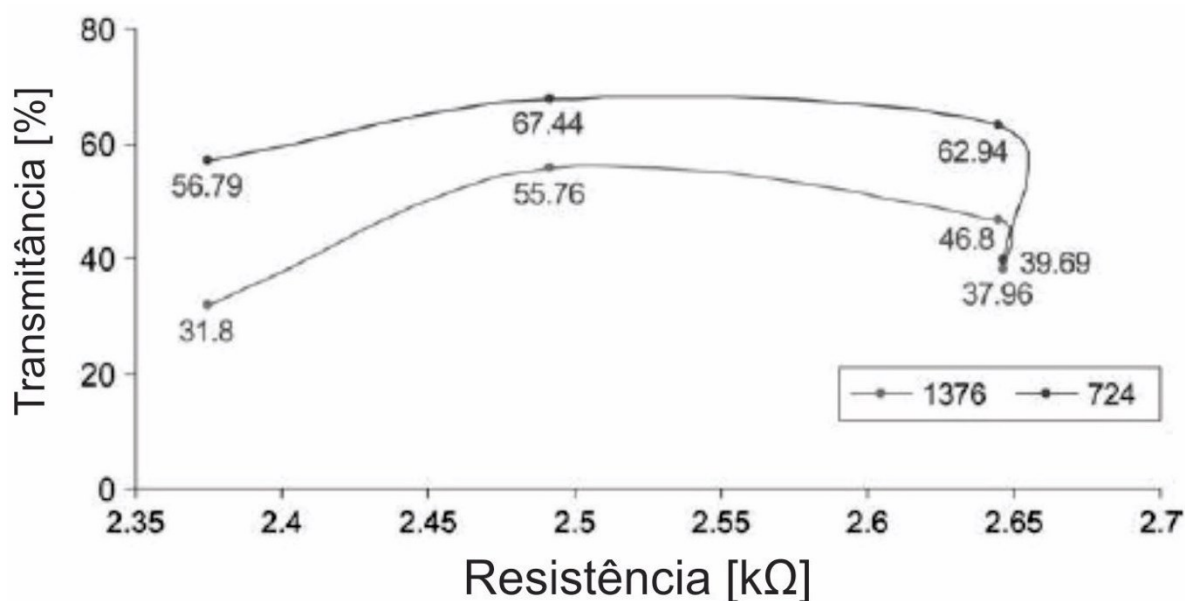


Figura 48: Correlação entre transmitância (medida por espectroscopia FTIR) e resposta do sensor. Adaptado (KUMAR; MUKHERJEE; MISHRA, 2005).

Os comprimentos de onda 1376 e 724 são característicos da ligação S=O, típica dos compostos que contêm enxofre. Algumas dessas moléculas são aditivos, como os ZDDPs. A Figura 44 e Figura 48 mostram o aumento da transmitância na primeira parte do gráfico, que se deve a diminuição da quantidade de moléculas que contêm o grupo S=O. Isso indica a decomposição dos referidos aditivos, os quais reagiram quimicamente e formaram insolúveis que foram retidos no filtro ou se depositaram em superfícies metálicas. A

diminuição da transmitância na parte final pode ser explicada pelo fenômeno de sulfonação, enquanto a queda abrupta de viscosidade nos gráficos das Fig. 42 e Fig. 46 provavelmente está relacionada à acelerada oxidação no fim da vida do lubrificante.

Princípios óticos são raramente utilizados para óleos de motores, pois o fluido escure em questão de poucas horas de operação e leva a níveis muito baixos de transmissão ótica. Apesar do sensor em questão superar essa dificuldade, a princípio, a pequena quantidade de testes e resultados põe em cheque sua eficácia. Em relação a pesquisas futuras, uma possibilidade interessante seria a utilização desse princípio em motores que operam com etanol. No caso desse combustível, a formação de borras e insolúveis é significativamente menor comparando com a gasolina e o diesel. Assim, contornar-se-ia a dificuldade relacionada à baixa transmissibilidade do lubrificante aferido.

4.3.4. Comentários

Os sensores estudados nestes casos acima não são necessariamente as melhores técnicas de monitoramento 'online' do lubrificante, porém todas apresentaram correlação razoável, o que sinaliza suas validades para esse fim. A afirmação e o aprimoramento desses métodos requer a condução de mais testes que possam verificar o comportamento desses sistemas em várias condições de degradação, contaminação e operação do motor, para diversas formulações do lubrificante. Essa corroboração geralmente demanda muitos recursos financeiros e humanos, além de exigir aprofundado conhecimento técnico.

4.4. Dispositivos disponibilizados no mercado

Alguns sistemas foram disponibilizados no mercado, dentre os quais podem ser destacados os seguintes (FITCH, 2004):

- 'GM Oil Life System' (General Motors): estimativa da vida do óleo por algoritmo embarcado.
- 'ASSYST', 'ASSYST PLUS' ou 'Flexible Service System-FSS (Daimler Chrysler)': estimativa da vida útil restante através de sensor capacitivo associado a software embarcado.
- 'INTELLEK Oil Condition Sensor' (Delphi): aferição direta da qualidade do lubrificante através de medição de condutividade, junto a software 'onboard'.
- 'QLT Oil Condition Sensor' (Continental Temic Microeletronic): dois sensores de permissividade medem propriedades físicoquímicas diretamente.
- 'Oil Insyte' (Voelker Sensors Inc.): segundo a empresa, o emprego da medição diferencial

da condutividade permite monitoramento direto e 'in situ'.

- 'Lubrigard Oil Condition Monitoring System' (Lubrigard): de acordo com a empresa, o sensor utilizado, baseado na perda do fator dielétrico, é mais sensível a contaminações, não sofre com variações de temperatura e de formulação dos lubrificantes. O sensor está conectado ao algoritmo do veículo, e assim o sistema monitora parâmetros de operação e ativa alarmes de troca do óleo.
- 'Solid State Oil Condition Sensor' (Symyx Technologies): sensor micro mecânico ressonante e algoritmo para processamento de sinal são capazes de mensurar viscosidade, densidade e constante dielétrica.
- 'Multifunctional Oil Condition Sensor' (Bosch): sensor micro acústico (piezelétrico) mede variação da frequência de ressonância e do amortecimento. É capaz de verificar viscosidade, permissividade, condutividade e temperatura.
- 'Fluid Condition Monitor-FCM' (Eaton Corporation): sensor baseado em espectroscopia por impedância mede várias propriedades elétricas (condutividade, permissividade) e físico-químicas através da passagem de uma corrente AC. Um módulo eletrônico captura, condiciona e analisa os sinais.

Apesar de trazerem bons resultados do ponto de vista da otimização dos intervalos de troca do óleo, até mesmo os sistemas comerciais estão limitados pelas dificuldades citadas no fim do Subcapítulo 4.2. Por isso, esses dispositivos ainda não estão completamente difundidos. Devido às grandes possibilidades de crescimento dentro do mercado automotivo, a tendência é que novas pesquisas continuem sendo feitas a fim de criar novos sensores ou técnicas de medição, além de aprimorar a precisão, confiabilidade, inteligência e integração dos sistemas (WU et al., 2013).

CAPÍTULO V

Comentários Finais e Conclusões

5.1. Comentários finais

A manutenção preventiva do lubrificante nos motores de combustão em veículos automotivos leves, tal como é feita hoje, apresenta grandes desvantagens. Como o óleo normalmente é trocado seguindo intervalos fixos extremamente conservadores, é comum que substituições sejam feitas sem necessidade, acarretando prejuízo econômico para o dono do automóvel, e também prejuízo ambiental, já que os produtos em questão são de origem não renovável e seu descarte inadequado contamina o ambiente. Por outro lado, a extensão dos períodos entre as trocas só pode ser feita caso exista certeza que o lubrificante mantém um mínimo de qualidade até o fim da vida estipulada. Isso é complicado porque a deterioração depende de fatores ambientais, de operação e do próprio óleo, que quando combinados de maneira desfavorável, permitem degradação total até mesmo antes dos intervalos tradicionalmente curtos.

As características dos lubrificantes e seu funcionamento nos motores de combustão interna são bem conhecidos, bem como sua composição, os parâmetros de qualidade e limites de variação. No entanto, os processos envolvidos na deterioração do óleo utilizado nessa aplicação ainda não são totalmente entendidos, devido à complexidade, simultaneidade e interdependência das reações e interações físico-químicas. Ainda assim, várias estratégias e sensores prometem quantificar a qualidade do óleo e determinar sua vida útil restante.

No Subcapítulo 4.2 foram revisadas algumas tecnologias com potencial de verificar 'in situ' a qualidade do lubrificante. Porém a maioria sofre com imprecisões devido à variação de temperatura no motor e a presença de contaminantes no óleo. Uma boa parte se restringe a medição de parâmetros que não são suficientes para atestar a lubricidade do lubrificante. Assim, uma solução interessante é a combinação de mais de um tipo de princípio.

Os sistemas que empregam sensores microacústicos para verificação da viscosidade são simples, baratos e compactos, porém são imprecisos, pois os resultados são afetados pelo teor de água e combustível. Apesar de sensores de condutividade e permissividade

associados permitirem distinção dos contaminantes, a viscosidade mensurada não percebe os efeitos dos aditivos melhoradores do IV, e, portanto o resultado não reflete a verdadeira condição do lubrificante. Ainda assim, pode estimar a oxidação do óleo com precisão razoável, o que lhe confere alguma aplicabilidade.

Sensores de estado sólido e de fase gasosa são geralmente limitados à detecção de combustível, que não é o principal fator da degradação dos lubrificantes. Sensores óticos, apesar da simplicidade, baixo custo, e tamanho compacto, não apresentam resultados suficientes para atestar uso em motores de combustão à gasolina ou diesel. Assim, esses métodos não são as melhores opções para futuros estudos mais aprofundados, algo que pode ser atestado pela ausência desses princípios entre os dispositivos comerciais citados no Subcapítulo 4.4.

O uso de sensores de reconhecimento químico permite a análise seletiva de uma determinada propriedade (condutividade, permissividade ou viscosidade), sem sofrer interferência de fatores indesejados. Essa característica é excelente, pois permite obtenção de um resultado direto e preciso. Especificamente no caso de técnicas condutométricas (aplicadas em eletrodos interdigitais recobertos por camadas com cavidades impressas molecularmente), o circuito eletrônico e o elemento sensor tem custo total mais elevado que da medição por sensores microacústicos. Logo, sua implementação depende essencialmente do custo benefício oferecido. De qualquer forma, essas duas técnicas teriam prioridade como foco de novos trabalhos.

De modo geral, a validação dessas estratégias deve vir sempre acompanhada de estudos que relacionam o parâmetro verificado com a qualidade da lubrificação, o que não tem ocorrido com frequência (WU et al., 2013).

A manutenção preditiva baseada no emprego de monitoramento 'online' e sensores embarcados traz grandes vantagens tanto para o óleo, quanto para o motor. Como sua aplicação ainda não é amplamente difundida no mercado automotiva, existe espaço para o crescimento desse mercado, o que motiva novos trabalhos nessa área. No entanto, qualquer tentativa a fim de validar um sistema deve incluir experimentações exaustivas que garantam precisão e confiabilidade para todos os óleos disponíveis, mesmo nas diversas condições de operação e em casos adversos de contaminação. Como esses testes são geralmente caros, complexos, e demandam equipamento e mão de obra especializada, ainda existem poucos dispositivos disponíveis no mercado.

O eventual projeto e construção de um protótipo demandariam alguns conhecimentos fora do escopo da engenharia mecânica, além de tempo e recursos em abundância. Dessa forma, o presente trabalho, através da revisão dos conceitos associados à lubrificação, degradação e monitoramento do óleo, pode servir como base para futuros

estudos mais aprofundados.

5.2. Conclusões

Depois de desenvolvido este projeto, as seguintes conclusões se tornaram evidentes:

- A manutenção dos lubrificantes para veículos leves na forma preditiva aumenta vida útil e desempenho do motor, traz economia financeira e de recursos naturais não renováveis.
- Os processos de degradação do óleo são complexos, simultâneos e interdependentes.
- Sensores microacústicos, de estado sólido, de fase gasosa e eletroquímicos têm sérias limitações e devem ser aplicados com cautela na verificação do estado do lubrificante.
- Sensores de reconhecimento químico apresentam as melhores perspectivas para monitoramento 'online' e 'in situ' da qualidade do lubrificante.
- Essa área de estudo apresenta grande potencial de crescimento comercial dentro do setor automotivo.
- O projeto, construção e validação desse tipo de sistema exige alto conhecimento técnico, grande investimento e numerosas experimentações.

CAPÍTULO VI

Referências bibliográficas

AGOSTON, A.;ÖTSCH, C.; JAKOBY, B.. Viscosity sensors for engine oil condition monitoring-Application and interpretation of results. **Sensors and Actuators A: Physical**. Vol. 121, ed. 2, p. 327-332, Jun. 2005. ISSN 0924-4247. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.sna.2005.02.024>>. Acessado em: 13/04/2018.

API. **Oil categories**. Disponível em: <http://www.api.org/products-and-services/engine-oil/eolcs-categories-and-documents/oil-categories#tab_gasoline>. Acessado em: 13/04/2018.

API. **Oil categories**. Disponível em: <http://www.api.org/products-and-services/engine-oil/eolcs-categories-and-documents/oil-categories#tab_diesel-c-categories>. Acessado em: 13/04/2018.

API. **Oil categories**. Disponível em: <http://www.api.org/products-and-services/engine-oil/eolcs-categories-and-documents/oil-categories#tab_diesel-f-category>. Acessado em: 13/04/2018.

ASSOCIAÇÃO DE PROTEÇÃO AO MEIO AMBIENTE DE CIANORTE. **Gerenciamento de Óleos Lubrificantes Usados ou Contaminados**. 60 p. Relatório técnico.

BASU, A.; BERNDORFER, A.; BUELNA, C.; CAMPBELL, J.; ISMAIL, K.; LIN, Y.; RODRIGUEZ, L.; WANG, S. S.. (2011). "Smart sensing " of Oil Degradation and Oil Level Measurements in Gasoline Engines. In: SAE 2000 WORLD CONGRESS, 2000-01-1366, Mar. 2000, Detroit. **SAE TECHNICAL PAPER SERIES** ISSN 0148-7191

BROUWER, M. D.; GUPTA, L. A.; SADEGHI, F.; PEROULIS, D.; ADAMS, D.. High temperature dynamic viscosity sensor for engine oil applications. **Sensors and Actuators A: Physical**. Vol. 173, ed. 1, p. 102-107, Jan. 2012. ISSN 0924-4247. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.sna.2011.10.024>>. Acessado em: 13/04/2018.

CARROS INFOCO. **Sistema de lubrificação dos motores de combustão interna**. Ago. 2014. Relatório técnico. Disponível em: <<http://www.carrosinfoco.com.br/carros/2014/07/sistema-de-lubrificacao-dos-motores-de-combustao-interna/>>. Acessado em: 13/04/2018.

CENTRO DE DESENVOLVIMENTO TÉCNICO. **Lubrificantes e lubrificação**. 52 p. Apostila.

CONSEIL INTERNATIONAL DES MACHINES A COMBUSTION. **Used engine oil analysis - user interpretation guide**. Mai. 2011. 34 p. Documento técnico.

COSTA JUNIOR, J. B.. **INVESTIGAÇÃO DO DESEMPENHO DA LUBRIFICAÇÃO, ATRAVÉS DO TESTE QUATRO-ESFERAS, DE ÓLEOS LUBRIFICANTES APLICADOS EM ENGRENAGENS DE TRANSMISSÃO INDUSTRIAL**, 2013. 118 p. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ.

DA COSTA MAIA, J. C.. **Monitoramento de lubrificantes através de reações de oxidação**, 01 Jan. 2009. 40 p. Monografia - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, Brasil.

DASBACH, T.; SELBY, T. W.. How to Determine Engine Oil Quality. **Machinery Lubrication**. Dez. 2015. Disponível em: <<http://www.machinerylubrication.com/Read/30329/engine-oil-quality>>. Acessado em: 13/04/2018.

DUNCANSON, M.. Controlling Oil Aeration and Foam. **Practicing Oil Analysis**. Nov. 2001. Disponível em: <<http://www.machinerylubrication.com/Read/255/oil-foam>>. Acessado em: 13/04/2018.

FITCH, B.. Identifying the Stages of Oil Oxidation. **Machinery Lubrication**. Jun. 2015. Disponível em: <<http://www.machinerylubrication.com/Read/30165/oil-oxidation-stages>>. Acessado em: 13/04/2018.

FITCH, J.. Determining Proper Oil and Filter Change Intervals: Can Onboard Automotive Sensors Help?. **Practicing Oil Analysis**. Jan. 2004. Disponível em: <<http://www.machinerylubrication.com/Read/562/oil-change-filter-sensors>>. Acessado em: 13/04/2018.

GM. Filtro de óleo do motor e Filtro de combustível. **Verdade Genuína**. No. 24, Jun. 2011. Disponível em: <<http://www.oficinabrasil.com.br/hotsites/gm/junho11.pdf>>. Acessado em: 13/04/2018.

HAMMOND, J. M.; LEC, R.M.; LIBBY, D.G.; ZHANG, X.J.; PRAGER, L.A.. An acoustic automotive engine oil quality sensor. In: 1997 INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLID-STATE SENSORS AND ACTUATORS, Jun. 1997, Chicago. **TRANSDUCERS '97**. p. 1343-1346.

HAMMOND, J. M.; LEC, R.M.; ZHANG, X.J.; LIBBY, D.G.; PRAGER, L.A.. An acoustic automotive engine oil quality sensor. In: 1997 IEEE INTERNATIONAL FREQUENCY CONTROL SYMPOSIUM, Mai. 1997, Orlando. **PROCEEDINGS**. p. 72-80.

HAWLEY, J. G.; BANNISTER, C. D.; BRACE, C. J.; AKEHURST, S.; PEGG, I.; AVERY, M. R.. The effect of engine and transmission oil viscometrics on vehicle fuel consumption. **Journal of Automobile Engineering**. Vol. 224, ed.9, p. 1213-1228, Set. 2010. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D. ISSN: 09544070. Disponível em: <<https://doi.org/10.1243/09544070JAUTO1534>>. Acessado em: 13/04/2018.

JAKOBY, B.; BUSKIES, M.; SCHERER, M.; HENZLER, S.; EISENSCHMID, H.; SCHATZ, O.. **Advanced Microsystems for Automotive Applications 2001**: A Novel Multifunctional Oil Condition Sensor. Editado por Sven Krueger; Wolfgang Gessner. Ed. 1, 2001, 306 p. DOI 10.1007/978-3-642-18253-2.

JAKOBY, B.; EISENSCHMID, H.; HERRMANN, F.. The Potential of Microacoustic SAW and BAW-Based Sensors for Automotive Applications - A Review. **IEEE Sensors Journal**, Vol. 2, No. 5, p. 443-452, Out. 2002. ISSN: 1530-437X. Disponível em: <<https://ieeexplore.ieee.org/document/1158770/>>. Acessado em: 13/04/2018.

JAKOBY, B.; SCHERER, M.; BUSKIES, M.; EISENSCHMID, H.. An Automotive Engine Oil Viscosity Sensor. **IEEE Sensors Journal**, Vol. 3, No. 5, p. 562-568, Out. 2003. ISSN: 1530-437X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1109/JSEN.2003.817164>>. Acessado em: 13/04/2018.

KONDO, Y.; KOYAMA, T.; SASAKI, S.. **Ionic Liquids - New Aspects for the Future**: Tribological Properties of Ionic Liquids. Editado por Jun-ichi Kadokawa. Ed.

IntechOpen, 23 Jan. 2013, DOI: 10.5772/52595.

KUMAR, S.; MUKHERJEE, P.S.; MISHRA, N.M.. Online condition monitoring of engine oil. **Industrial Lubrication and Tribology**. Vol. 57, ed. 6, p. 260-267, 2005. ISSN: 0036-8792. Disponível em: <<https://doi.org/10.1108/00368790510622362>>. Acessado em: 13/04/2018.

LATIF, U.; DICKERT, F. L.. Conductometric sensors for monitoring degradation of automotive engine oil. **Sensors**. Vol. 11, ed. 9, p. 8611-8625, Set. 2011. ISSN 1424-8220. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/s110908611>>. Acessado em: 13/04/2018.

LIU, Y.; LI, X.; CAO, X.. On-line Monitoring System of Vehicle Lubricants Quality Based on the Permittivity. In: 2009 IEEE International Conference on Mechatronics and Automation, Ago. 2009, Changchun. **PROCEEDINGS**. p. 2591-2595.

LJUBAS, D.; KR PAN, H.; MATANOVIĆ, I.. Influence of engine oils dilution by fuels on their viscosity, flash point and firepoint. **Nafta : exploration, production, processing, petrochemistry**. Vol. 61, No. 2, p. 73-79, Fev. 2010.

LONSTRUP, T. F.; BENNETT, P. A.; MCMILLAN, M. L.; WADDEY, W. E.. The Relationship Between Engine Oil Viscosity and Engine Performance. In: 1977 SAE INTERNATIONAL AUTOMOTIVE ENGINEERING CONGRESS AND EXPOSITION MEETING, SAE SP 416 e ASTM STP 621, Mar. 1977, Detroit. **Joint SAE-ASTM Symposium**. p. 1-95.

LUBRIZOL CORPORATION. **ACEA Engine Oil Specifications**. Disponível em: <<https://passenger.lubrizoladditives360.com/specifications/acea/#ACEA%20Engine%20Oil%20Specifications>>. Acessado em: 13/04/2018.

MACIÁN, V.; TORMOS, B.; RUIZ, S.; MIRÓ, G.. Low viscosity engine oils: Study of wear effects and oil key parameters in a heavy duty engine fleet test. **Tribology International**. Vol. 94, p. 240-248, 2016, ISSN 0301-679X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.08.028>>. Acessado em: 13/04/2018.

MAHMOUDI, A. R.; KHAZAEI, I.; GHAZIKHANI, M.. Simulating the effects of turbocharging on the emission levels of a gasoline engine. **Alexandria Engineering**

Journal. Vol. 56, No. 4, p. 737-748, Dez. 2017.

MANNI, M.; GOMMELLINI, C.; SABBIONI, G.. Effect of Physical Characteristics of Lubricating Oils on Emissions, Fuel Economy and Oil Consumption in a Light Duty Diesel Engine. In: 1995 SAE INTERNATIONAL FALL FUELS AND LUBRICANTS MEETING AND EXHIBITION, Out. 1995. **SAE 1995 Transactions: Journal of Fuels and Lubricants**. p. 104-4. Disponível em: <<https://doi.org/10.4271/952552>>. Acessado em: 13/04/2018.

MANUTENCAOPREDITIVA.COM. **Índice de Viscosidade é o mesmo que Viscosidade?** Boletim técnico. Disponível em: <<https://www.manutencaopreditiva.com/analise-e-filtros-de-oleo/indice-de-viscosidade-e-o-mesmo-que-viscosidade>>. Acessado em: 11/04/2018.

MUJAHID, A.; DICKERT, F.L.. Monitoring automotive oil degradation: analytical tools and onboard sensing technologies. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. Vol. 404, ed. 4, p. 1197-1209, Set. 2012. ISSN: 1618-2650. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-012-6186-1>>. Acessado em: 13/04/2018.

NORIA CORP. The Lowdown on Oil Breakdown. **Practicing Oil Analysis**. Mai. 2003. Disponível em: <<http://www.machinerylubrication.com/Read/475/oil-breakdown>>. Acessado em: 13/04/2018.

NORIA CORPORATION. **Determining Acceptable Water Content in Motor Oils**. Relatório técnico. Disponível em: <<http://www.machinerylubrication.com/Read/29293/water-motor-oils>>. Acessado em: 13/04/2018.

NORIA CORPORATION. **How to Determine Moisture Limits in Oil**. Relatório técnico. Disponível em: <<http://www.machinerylubrication.com/Read/30744/oil-moisture-limits>>. Acessado em: 13/04/2018.

OILSPECIFICATIONS.ORG. **ILSAC Oil Specifications**. Disponível em: <<https://www.oilspecifications.org/ilsac.php>>. Acessado em: 13/04/2018.

OSSIA, C. V.; HOSUNG, K.; MARKOVA, L. V.. Utilization of color change in the condition monitoring of synthetic hydraulic oils. **Industrial Lubrication and Tribology**. Vol. 62, ed. 6, p. 349-355. ISSN: 0036-8792. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1108/00368791011076245>>. Acessado em: 13/04/2018.

RED LINE SYNTHETIC OIL CORP. **Red Line Synthetic Motor Oil Technical Information**. Relatório técnico. Disponível em: <<http://www.stealth316.com/2-motoroil-tech.htm>>. Acessado em: 13/04/2018.

SAE INTERNATIONAL. **Engine Oil Viscosity Classification J300_201304**. Abr. 2013. 9 p. Relatório técnico. Disponível em: <https://doi.org/10.4271/J300_201304>. Acessado em: 13/04/2018.

SINGH, D.. **Investigating the Effect of Engine Lubricant Viscosity on Engine Friction and Fuel Economy of a Diesel Engine**, Jun 2011. 66 p. Dissertação de mestrado - University of Huddersfield, UK.

STATISTA. **Number of vehicles registered in the United States from 1990 to 2016 (in 1,000s)**. Relatório técnico. Disponível em: <<http://www.stealth316.com/2-motoroil-tech.htm>>. Acessado em: 13/04/2018.

TROYER, D.. Establishing Moisture Contamination Targets for Hydraulic Systems. **Machinery Lubrication**. Jan. 2004. Disponível em: <<http://www.machinerylubrication.com/Read/573/moisture-contamination-targets>>. Acessado em: 13/04/2018.

TURNER, J. D.; AUSTIN, L.. Electrical techniques for monitoring the condition of lubrication oil. **Measurement Science and Technology**. Vol 14, No. 10, p. 1794-1800, Ago. 2003. ISSN 0957-0233. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0957-0233/14/10/308>>. Acessado em: 13/04/2018.

WARD, D. M.. **ENGINE PISTON TEMPERATURE MEASUREMENTS FOR THERMAL LOADING USING A FIBER BRAGG GRATING (FBG) EMBEDDED INTO THE PISTON SURFACE**, 2004. 71 p. Dissertação de mestrado - University of Wisconsin-Madison, US.

WEAR CHECK. **How do oils degrade?** Ed. 52, 6 p. Boletim técnico. Disponível em: <http://www.wearcheck.co.za/shared/Tech_Bulletin_52_lowres.pdf>. Acessado em: 13/04/2018.

WOLAK, A.. TBN performance study on a test fleet in real-world driving conditions using present-day engine oils. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**. Volume 114, p. 322-331, Jan. 2018. ISSN: 0263-2241. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.measurement.2017.09.044>>. Acessado em: 13/04/2018.

WOOTON, D.. The Lubricant's Nemesis - Oxidation. **Practicing Oil Analysis**. Mar. 2007. Disponível em: <<http://www.machinerylubrication.com/Read/999/lubricants-oxidation>>. Acessado em: 13/04/2018.

WU, T.; WU, H.; DU, Y.; PENG, Z.. Progress and trend of sensor technology for on-line oil monitoring. **Science China Technological Sciences**. Vol. 56, ed. 12, p. 2914-2926, Dez. 2013. ISSN: 1869-1900. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11431-013-5400-5>>. Acessado em: 13/04/2018.

ZHMUD, B.; ROEGIERS, M.. New base oils pose a challenge for solubility and lubricity. Lube Magazine. Lube-Tech No. 62, UKLA, vol. 89, p 21-24, Fev. 2009.