

Orientador: Sergio Tonini Button

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

Lisiane Possamai

**Eficácia da análise de amostras de óleo  
lubrificante por espectrometria de emissão  
óptica com plasma indutivamente acoplado na  
detecção de desgaste em motores Diesel após  
amacramento**

135/2011

Campinas, 2011.

Lisiane Possamai

**Eficácia da análise de amostras de óleo  
lubrificante por espectrometria de emissão  
óptica com plasma indutivamente acoplado na  
detecção de desgaste em motores Diesel após  
amaciamento**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Automobilística.

Área de concentração: Projetos

Orientador: Prof. Dr. Sergio Tonini Button

Campinas  
2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

P843e Possamai Lisiane  
Eficácia da análise de amostras de óleo lubrificante por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado na detecção de desgaste em motores diesel após amaciamento / Lisiane Possamai. -- Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Sergio Tonini Button.  
Dissertação de Mestrado (Profissional) -  
Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Motores diesel. 2. Óleos lubrificantes. 3. Análise de componentes principais. I. Button, Tonini Sergio. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Effectiveness of oil lubricating sample analysis by optical emission spectrometry with inductively coupled plasma for wear detection in diesel engines after running in

Palavras-chave em Inglês: Diesel engine, Lubricant oil, Principal component analysis

Área de concentração: Projetos

Titulação: Mestre em Engenharia Automobilística

Banca examinadora: Katia Lucchesi Cavalca Dedini, Angelo Caporalli Filho

Data da defesa: 15-07-2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO PROFISSIONAL

**Eficácia da análise de amostras de óleo  
lubrificante por espectrometria de emissão  
óptica com plasma indutivamente acoplado na  
detecção de desgaste em motores Diesel após  
amaciamento**

Autora: Lisiane Possamai

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Tonini Button

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



---

Prof. Dr. Sergio Tonini Button, Presidente  
UNICAMP



---

Profa. Dra. Katia Lucchesi Cavalca Dedini  
UNICAMP



---

Prof. Dr. Angelo Caporalli Filho  
UNESP

Campinas, 15 de julho de 2011.

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho,

Aos meus pais, Maria Conceição Kern Possamai e Alcides Possamai, pessoas especiais a quem devo tudo que sou hoje.

Em especial ao meu noivo, Alexandros Aravanis, pelo apoio, estímulo, carinho e compreensão nos meus momentos ausentes.

À minha irmã, Anelise Possamai, que sempre está na torcida pelas minhas conquistas e ela talvez não saiba o quanto isto me fortalece. Valeu, sister!

Aos meus avós, Orlando Kern, Luci Olímpia Galvão Kern e Severina Possamai, pelo amor e entusiasmo que muito me incentivaram a mais esta conquista.

Aos meus tios e tias pelo carinho e pela alegria compartilhada pelo alcance deste título.

À minha cunhadinha Evangelia Aravanis, a Beta, e ao Airton Jungblut, o Tom, pelas palavras de incentivo e apoio, afinal, eles sabem bem o significado e a dificuldade de conquistar este título. Também ao meu querido sobrinho, Petro.

## **Agradecimentos**

Aos meus pais pelo incentivo em todos os momentos da minha vida.

Ao meu orientador, Sérgio Tonini Button, pela confiança, pelo constante incentivo na condução deste trabalho e pelas inúmeras discussões acerca do tema.

Em especial ao professor Roy Bruns e a professora Kátia Lucchesi, pelas críticas construtivas que agregaram muito ao meu trabalho.

À MWM INTERNATIONAL, por ter me proporcionado recursos para a conquista deste título.

Ao amigo Marcus, que sempre esteve disposto a me auxiliar e me encaminhou para as melhores alternativas no desenvolvimento deste trabalho, além de me ouvir e me mostrar um caminho quando eu não mais acreditava ser possível.

Ao meu ex-gerente, Rogério Riese, pelo apoio, compreensão e incentivo à conclusão deste trabalho.

À colega, Rosane Marchiori, pelo conhecimento compartilhado a respeito da técnica de ICP-OES e pela presteza na realização dos ensaios.

Aos colegas da Qualidade da MWM INTERNATIONAL, os quais me apoiaram nas minhas atividades nas ausências da empresa.

Aos colegas, Valmir, Gustavo, Renato, Daniel, Laércio, Carlos e Francioni, que foram companhia ao longo de inúmeras viagens a Campinas.

Ao meu grande amigo e orientador, Antonio Takimi, pela sua sabedoria e inteligência que me motivaram desde a Iniciação Científica.

*Conhecimento não tem valor  
exceto pelo que pode ser ganho  
pela sua aplicação.*

*(Napoleon Hill)*

## Resumo

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar se a determinação da concentração de metais em óleo lubrificante por ICP-OES (Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*), é capaz de auxiliar no diagnóstico de eventuais falhas por desgaste em motores Diesel não detectadas no ensaio funcional de produção (amaciamento). O tratamento dos dados foi realizado empregando-se métodos estatísticos. Parâmetros como carga de trabalho, rotação, pressões, temperaturas, assim como a severidade do desgaste, podem não ser suficientes para manifestar a falha durante o tempo de exposição do motor ao ensaio, postergando a sua ocorrência para a planta do cliente (montadora) ou para o campo. O conhecimento da concentração dos elementos metálicos em óleo lubrificante é útil para a avaliação de desgastes de componentes específicos de motores permitindo uma intervenção preventiva a fim de evitar falhas catastróficas. A partir da análise dos dados históricos disponíveis na empresa definiu-se o conceito de assinatura de desgaste e buscou-se conhecer o comportamento dos resultados das análises de óleo, quando se constatou variabilidade significativa dos valores que pode ser explicada por erros sistêmicos e aleatórios. A validação da técnica por ICP-OES para detecção de desgaste prematuro em motores foi realizada a partir da reprodução do modo de falha mais comumente encontrado em motores de combustão interna, que é o engripamento de biela. Simulou-se a contaminação do sistema tribológico casquilho, moente e óleo, considerando-se o agente de contaminação externa proveniente da região de fechamento da capa da biela. Conforme esperado, os motores foram aprovados dentro dos parâmetros de controle existentes. Após a desmontagem dos motores evidenciou-se que o sistema tribológico fora seriamente comprometido por desgaste do casquilho (bronzina), que apresenta um revestimento superficial de alumínio e estanho. Na análise univariada de metais dissolvidos no óleo lubrificante identificou-se a presença de estanho, o que não é esperado encontrar neste modelo de motor. No tratamento multivariado foi possível analisar a correlação dos metais dissolvidos no óleo cuja análise estatística possibilitou distinguir motores conformes de não conformes de forma quantitativa e objetiva. Desta forma, conclui-se que o método de análise de metais dissolvidos em óleo lubrificante por ICP-OES é eficaz, se mostrando sensível na detecção de desgaste do sistema casquilho-moente.

**Palavras Chave:** Motores Diesel, ICP-OES, óleo lubrificante, concentração de metais, assinatura de desgaste, análise por componentes principais.



## Abstract

The main goal of this study is to evaluate if the determination of metal concentration in lubricant oil by ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) is capable to help on eventual wear failures diagnosis on Diesel engines that are not detected in the production test cycle (running in). The data processing was done using statistical methods. Parameters like load, engine speed, pressures, temperatures, as well wear severity, cannot be enough to show the failure during the engine test time postponing the failure occurrence to OEM or field. The metallic elements concentration knowledge in lubricant oil is useful to evaluate specific engines parts wear allowing a preventive action in order to avoid catastrophic failures. Starting from the historic data analysis available in the company it was defined the concept of wear signature looking for oil analysis results behavior understanding, where it was noticed significant values variability due to random and systemic errors. The ICP-OES validation for premature wearing detection on engines was done starting from most usual failure mode found on internal combustion engines that is connecting rod scuffing. The tribological system bearing, crankshaft pin and oil was set to simulate a failure by an external contamination coming from the connecting rod cracked assembly area. As expected, the engines were approved according to current controls. After engine disassembly it was noticed that the tribological system was heavy damaged due to bearing wear whose surface layer composition is made of aluminum and tin. In the univariate oil analysis of metals dissolved it was detected tin which is not expected to be finding in this engine model. In the multivariate data processing it was possible to analyze the dissolved metals correlation whose statistical analysis make possible to distinguish conforming engines from non-conforming engines in a quantitative and objective way. So it is possible to conclude that the ICP-OES method to analyze dissolved metal in oil is effective showing sensibility to detect wear between crankshaft pin and connecting rod bearing system.

**Key words:** Diesel engine, ICP-OES, lubricant oil, metal concentration, wear signature, principal component analysis.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Comportamento do desgaste – Curva da banheira.....	5
Figura 2: Quatro tempos do motor.....	9
Figura 3: Sistema <i>Common Rail</i> .....	10
Figura 4: Bloco de cilindros .....	12
Figura 5: Cabeçote de cilindros em alumínio.....	12
Figura 6: Biela .....	13
Figura 7: Pistão.....	13
Figura 8: Casquilho.....	13
Figura 9: Anéis de pistão.....	14
Figura 10: Virabrequim.....	14
Figura 11: Eixo comando de válvulas.....	14
Figura 12: Circuito de óleo do motor.....	16
Figura 13: Sistema de lubrificação do motor .....	17
Figura 14: Sistema tribológico .....	25
Figura 15: Típicos mecanismos de desgaste em motores de combustão interna.....	31
Figura 16: Partículas tipicamente encontradas e seus tamanhos médios. ....	32
Figura 17: Diagrama esquemático de uma fonte de plasma de argônio. ....	36
Figura 18: Esquema do nebulizador Meinhard.....	40
Figura 19: Representação da emissão atômica.....	40
Figura 21: Esquema para obtenção das “p” componentes principais. ....	45
Figura 22: Ilustração do direcionamento dos primeiros dois Componentes Principais no método PCA. ....	46
Figura 23: Foto do Espectrofotômetro, VARIAN 725-ES.....	49
Figura 24: Imagem da tela processada pelo <i>software</i> ICP Expert™ II (VARIAN, Canadá)...	51
Figura 25: Mapeamento do processo de coleta .....	54
Figura 27: a) Partícula de aço de aproximadamente 2mm; b) partícula sobre o moente do virabrequim simulando uma impureza oriunda do fechamento da biela. ....	56
Figura 28: a) Partículas de ferro fundido de tamanho médio 1 mm e peso 23 mg; b) partículas sobre o moente do virabrequim simulando impurezas oriundas do fechamento da biela.....	56
Figura 29: Histórico de dados para Al, Cr, Cu, Fe, Pb, Sn e Si para o motor NGD3.0E .....	57
Figura 30: Histórico de dados para Al, Cr, Cu, Fe, Pb, Sn e Si para o motor NGD9.3E .....	58
Figura 31: Gráfico de controle para o Alumínio .....	61
Figura 32: Gráfico de controle para o Cromo .....	61
Figura 33: Gráfico de controle para o Cobre.....	61
Figura 34: Gráfico de controle para o Ferro.....	62
Figura 35: Gráfico de controle para o Chumbo.....	62
Figura 36: Gráfico de controle para o Silício .....	62
Figura 37: Diagrama Causa e Efeito. CC – Causa Comum e CE – Causa Especial. ....	64
Figura 38: Gráfico de controle para o Alumínio por <i>set up</i> .....	67
Figura 39: Gráfico de controle para o Cromo por <i>set up</i> .....	67
Figura 40: Gráfico de controle para o Cobre por <i>set up</i> .....	67
Figura 41: Gráfico de controle para o Ferro por <i>set up</i> .....	68
Figura 42: Gráfico de controle para o Chumbo por <i>set up</i> .....	68
Figura 43: Gráfico de controle para o Silício por <i>set up</i> .....	68
Figura 44: Assinatura de desgaste dos motores falhados.....	71
Figura 45: Composição do casquilho conforme camadas.....	71

Figura 46: Casquilho motor 1 e motor 2, respectivamente. ....	72
Figura 47: <i>Scores</i> CP1 vs CP2.....	74
Figura 48: Imagens obtidas por MEV.....	76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Sumário dos regimes de lubrificação.....	18
Tabela 2: Principais aditivos, sua natureza química e função.....	21
Tabela 3: Classificação do tipo de dano superficial.....	26
Tabela 4: Principais processos e meios de desgaste.....	27
Tabela 5: Perfil típico dos elementos por espectrometria.....	43
Tabela 6: Fontes de desgaste do motor em estudo.....	43
Tabela 7: Parâmetros instrumentais usados nas determinações por ICP-OES.....	50
Tabela 8: Coeficiente de correlação, limite de detecção e quantificação dos analitos metálicos.....	52
Tabela 9: Reprodutibilidade, precisão e desvio padrão relativo.....	52
Tabela 10: Estatística descritiva da concentração dos metais considerando o total de amostras.....	60
Tabela 12: Tabela com os teores dos elementos tipicamente encontrados no óleo lubrificante novo.....	69
Tabela 13: Concentração de metais (em ppm) presente nos motores analisados.....	70
Tabela 14: Resultados da <i>Análise de Componentes Principais</i> para as amostras de óleo lubrificante.....	73
Tabela 15: <i>Loadings</i> para os componentes principais.....	75

## LISTA DE TERMOS TÉCNICOS

Carga do motor - significa o valor do torque aplicado no eixo do motor

*Common rail* - Sistema de injeção eletrônica de motores Diesel criado nos anos 90 e patenteado pela Bosch alemã e utilizado pela maioria dos motores Diesel com tecnologia de emissões EURO3 e EURO4.

Dinamômetro - Dispositivo com capacidade de frear o eixo de um motor, medir o torque e a rotação, de onde se obtém a potência do motor.

Engripamento: Travamento mecânico decorrente de falha de lubrificação ou folgas insuficientes entre superfícies deslizantes.

OEM: *Original Equipment Manufacturer*. É uma modalidade diferenciada de distribuição de produtos na qual eles não são comercializados aos consumidores finais.

# SUMÁRIO

1.	Introdução.....	1
1.1.	Objetivo Geral .....	6
1.2.	Justificativa.....	6
1.3.	Estrutura do Trabalho .....	7
2.	Revisão da literatura.....	8
2.1.	Motores a Diesel.....	8
2.2.	Motores eletrônicos e sua gama de velocidades.....	9
2.3.	Principais componentes do motor a Diesel .....	11
2.4.	Sistema de lubrificação .....	15
2.5.	Tipos de lubrificantes (classificação) .....	19
2.6.	Desgaste de componentes / Tribologia .....	23
2.6.1.	Desgaste .....	23
2.6.2.	Contato e Atrito .....	23
2.6.3.	Tribologia.....	24
2.6.4.	Classificações e mecanismos dos modos de desgaste .....	26
2.6.5.	Tamanhos típicos de partículas oriundos dos tipos de desgaste.....	31
2.7.	Métodos analíticos para a determinação de metais em óleo lubrificante.....	33
2.8.	Métodos de Análise Exploratória .....	44
2.8.1.	Análise por Componentes Principais (PCA).....	44
3.	Parte Experimental.....	48
3.1.	Materiais e Métodos.....	48
3.1.1.	ICP-OES: Equipamento e Condições de Operação.....	48
3.1.2.	Reagentes, Soluções e Materiais .....	53
3.1.3.	Preparo das amostras de óleo lubrificante.....	53
3.1.4.	MEV/EDX.....	55
3.1.5.	Preparação de Motores para simulação de falha .....	55
3.2.	Dados históricos de amostras de óleo lubrificante .....	57
4.	Resultados.....	59
4.1.	Tratamento univariado dos dados históricos de amostras de óleo lubrificante ..	59
4.2.	<i>Background</i> do óleo lubrificante novo.....	69
4.3.	Tratamento univariado dos resultados de concentração de metais em óleo oriundo de motores falhados.....	70
4.4.	Tratamento multivariado dos resultados das análises de óleo lubrificante.....	73
4.5.	Análise por MEV/EDX.....	76

5. Conclusões.....	77
Recomendações .....	79
Sugestões de Trabalhos Futuros .....	80
Referências Bibliográficas .....	81

# 1. Introdução

Devido ao elevado grau de competitividade no mercado automobilístico em nível global, a cada ano as empresas são desafiadas a melhorar o desempenho junto às grandes montadoras oferecendo produtos que atendam aos requisitos no que tange à tecnologia e ao desempenho em qualidade como resultado da redução de defeitos. Tal urgência exige que novas soluções em tecnologia de processo e de qualidade sejam utilizadas a fim de cumprir com esse objetivo de forma preventiva, antecipando a detecção de falhas potenciais e corrigindo-as em seu cerne antes de sua ocorrência no cliente e em campo.

Fabricantes de motores testam seus produtos para verificar o atendimento aos requisitos de qualidade, porém é sabido que nem todo modo de falha é identificável em ensaio funcional realizado em dinamômetros, que é o método capaz de medir a potência, trabalho executado na unidade de tempo, de um motor em suas diversas condições de funcionamento.

Essas preocupações têm levado as organizações a buscarem novas perspectivas para o diagnóstico antecipado com foco na melhoria da qualidade, para isto, o desenvolvimento de novas técnicas capazes de complementarem os ensaios funcionais já existentes.

Num teste funcional, a deterioração e o colapso do sistema mecânico são principalmente causados por engripamento (no inglês, *seizure*) ou pelo desgaste dos elementos do sistema. Se for possível diagnosticar as condições de operação e o tempo de vida do sistema tribológico sem parar o sistema, a segurança e a confiabilidade melhorarão significativamente [Iwai et al., 2009].

Os componentes do motor estão submetidos a desgaste contínuo mesmo em condições normais de operação, e isto é minimizado pelo uso de óleos lubrificantes. A lubrificação de um motor afeta o seu desempenho e a vida útil dos componentes. A função primária do sistema de lubrificação é fornecer um filme contínuo de óleo entre as superfícies que estão em movimento relativo com o objetivo de reduzir o atrito e prevenir o desgaste. Secundariamente, mas não menos importante, desempenha função de resfriar as partes em movimento, proteger as superfícies metálicas contra corrosão, remover ou prevenir a entrada de contaminantes entre as peças e manter o motor razoavelmente livre de materiais depositados [Challen e Baranescu, 1999].

O constante atrito entre partes metálicas, as altas temperaturas, a pressão (desgaste físico) e a corrosão causada por agentes químicos (desgaste químico), são os principais causadores desses desgastes. O desgaste físico origina partículas metálicas com diferentes tamanhos (da ordem de micrômetros) enquanto que, o desgaste químico, pode originar não apenas partículas metálicas, mas também, espécies organometálicas solúveis, dependendo do tipo e severidade do desgaste. Na medida em que o motor funciona, a concentração de resíduo de metais aumenta, lentamente, devido ao desgaste normal. Este leve aumento indica que todos os componentes do motor estão funcionando normalmente dentro de uma taxa de desgaste esperada. Contudo, se a concentração de um ou mais metais aumentar subitamente, é possível que algum componente esteja sofrendo desgaste excessivo. Tais partículas, que aparecem no óleo lubrificante, comprometem os pares tribológicos do motor e vão para coletores, filtros e sensores, podendo causar sérios danos e posterior falha do equipamento [Ortner et al., 2002].

Este tipo de deterioração traz prejuízos econômicos tanto para a empresa como para o cliente e, principalmente, para a imagem da qualidade do produto. Assim, um exato monitoramento da concentração e, mais especificamente da variação da concentração de certos elementos em função do tempo, no óleo usado na lubrificação desses mecanismos, pode indicar as condições do motor e de seus componentes, possibilitando a maximização da sua vida útil decorrente da intervenção para diagnóstico e correção do problema.

O aumento da quantidade de alguns elementos-chaves no óleo lubrificante pode indicar a extensão do desgaste de componentes lubrificados. Por exemplo, um aumento abrupto de níquel (Ni), estanho (Sn) ou cromo (Cr) indica corrosão em casquilhos, válvulas e pistões. Ferro (Fe) indica corrosão em vários componentes, mais provavelmente de cilindros. Sódio (Na) indica contaminação de óleo pelo líquido de arrefecimento.

O diagnóstico baseado em elementos-traços (<100 ppm, em química analítica) de óleo lubrificante usado pode apontar para um desgaste prematuro e necessidade de intervenção antes que uma falha irreversível ocorra [Bowen, 1976].

Elementos como prata (Ag), boro (B), bário (Ba), bismuto (Bi), cálcio (Ca), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), ferro (Fe), mercúrio (Hg), magnésio (Mg), molibdênio (Mo), níquel (Ni), fósforo (P), antimônio (Sb), selênio (Se), estanho (Sn), titânio (Ti) e zinco (Zn) são propositalmente introduzidos em pequenas quantidades nos óleos lubrificantes para conferir requisitos para aplicações especiais [Aucélio et al. apud Sychra, 2007]. Nestes casos, compostos metal-orgânicos contendo estes elementos atuando como aditivos melhoram a



capacidade de lubrificação e as propriedades como antioxidante, anticorrosivo, dispersante, antidesgaste e outros.

As técnicas para análise de óleo lubrificante usado devem ser sensíveis e seletivas, pois é preciso detectar pequenas variações de concentração dos elementos-chaves. A complexidade da composição dos óleos, sua viscosidade e a alta carga orgânica impõem sérias dificuldades para a análise elementar. Do mesmo modo as determinações de concentração são um desafio analítico, uma vez que todo desgaste metálico (partículas sólidas metálicas de diferentes tamanhos e espécies organometálicas) deve ser determinado precisamente para tomada de decisão [Eisentraut et al., 1984].

O monitoramento quantitativo do desgaste é um problema complexo e difícil. Uma grande variedade de métodos tem sido desenvolvida para corrigir e quantificar a presença de elementos contaminantes no óleo devido ao desgaste prematuro do motor e a espectrometria é certamente o método mais utilizado [Macia'n et al., 2003].

A maioria dos métodos analíticos para a determinação de Zn, Cu, Pb, Fe, Cr, Al, Ni, Sn e Si em óleo lubrificantes reportados na literatura está baseado em técnicas de espectrometria como FAAS (Espectrometria de Absorção Atômica com chama, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*), ETAAS (Espectrometria de Absorção Atômica com atomização eletrotérmica, do inglês *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*), ICP-OES (Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*), ICP-MS (Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy*) e AFS (Espectrometria de Fluorescência atômica, do inglês *Atomic Fluorescence Spectrophotometer*).

A espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é uma técnica multielementar robusta capaz de determinar metais e não metais, como enxofre e fósforo. Além disso, apresenta baixos limites de detecção para os elementos-traços [Murillo&Chirinos, 2003; Brenner et al., 1996]. Em análises de amostras mais complexas, problemas relacionados com interferências da matriz podem ser minimizados com a otimização do procedimento de preparação da amostra, escolha criteriosa das linhas de emissão e uso de métodos apropriados para introdução da amostra. Assim, essa técnica tem sido utilizada para a determinação de elementos-traços em amostras de petróleo e seus derivados [Souza, 2003].

O plasma é um gás parcialmente ionizado no qual coexistem elétrons livres e íons positivos em movimento. Plasmas para fins analíticos podem atingir temperaturas de até 10000K. A solução contendo elementos dissolvidos passa por vários processos. Primeiramente, é nebulizada formando um aerossol: as gotículas do aerossol são selecionadas na câmara de nebulização e a fração com menor tamanho é conduzida até o plasma. No plasma ocorre a dissociação das espécies e várias espécies são produzidas: átomos, íons, elétrons livres, moléculas excitadas, átomos excitados, íons excitados e as radiações decorrentes [Giné, 1998].

A técnica é caracterizada por possibilitar a determinação rápida e sensível de um número elevado de elementos, por possuir capacidade multielementar e ampla faixa linear de trabalho, sendo geralmente empregada para elementos químicos presentes em solução [Giné, 1998]. A viscosidade e a tensão superficial da solução afetam o processo de nebulização. Alterações na viscosidade e tensão superficial causam mudanças na aspiração da solução e nebulização, enquanto que a volatilidade e a densidade afetam o transporte do aerossol na câmara de nebulização [Todolí e Mermet, 1999].

A adequada tabulação dos dados leva ao conhecimento do perfil normal de desgaste e à predição de ocorrência de falhas. As metodologias mais usadas atualmente para a avaliação de metais dissolvidos em óleo lubrificante são: espectrometria (mede o teor dos elementos como cobre, ferro, silício) e ferrografia (quantificação e análise da morfologia das partículas de desgaste (limalhas)).

A utilização de um ou outro método depende do tamanho das partículas, e cada um funciona de forma eficaz dentro de uma faixa que, de modo geral, é:

- espectrometria: partículas  $<1\mu\text{m}$
- ferrografia: partículas  $>1$  e  $< 50\mu\text{m}$

Segundo Runge e Duarte (1990), o tamanho das partículas de desgaste varia desde sub-mícron até centenas de microns. Mas é na faixa de até  $50\mu\text{m}$  que se situam as partículas de maior interesse no estudo de fenômenos de desgaste, pois são as que precedem as falhas catastróficas por desgaste severo.

A falha catastrófica surge quando ocorre salto do nível de desempenho para um limite extremo no qual o item torna-se fora de uso. Falhas catastróficas significam que um item não

pode ser reparado, ou ainda, que um reparo deste item não mais resultaria em sucesso da missão final envolvendo o componente [Cavalca, 2000].

O atrito e o desgaste são eventos influenciados pelo meio em que ocorrem e dependem de variáveis externas e do tipo de material que compõe o sistema tribológico. Antes de se desenvolver qualquer modelo teórico os mecanismos de desgaste devem ser muito bem compreendidos. É sabido que no início do funcionamento de um motor, no que chamamos de amaciamento (*running-in*), as asperezas presentes nas superfícies dos componentes produzem uma quantidade significativa de partículas decorrentes do desgaste inicial normal. Depois de um período curto de amaciamento do motor, no entanto, as superfícies de atrito estão emparelhadas e com maior área real de contato alcançada, reduzindo o desgaste ou a mudança do mecanismo de desgaste, como, por exemplo, um desgaste oxidativo leve, que é a formação de óxidos nas áreas reais de contato [Zhang et al., 1995]. Após o período de amaciamento a tendência é de que haja uma estabilização do nível de desgaste (início do período de vida útil), até que volte a apresentar níveis mais elevados de desgaste em função da utilização dos componentes e degradação natural e esperada (Figura 1).

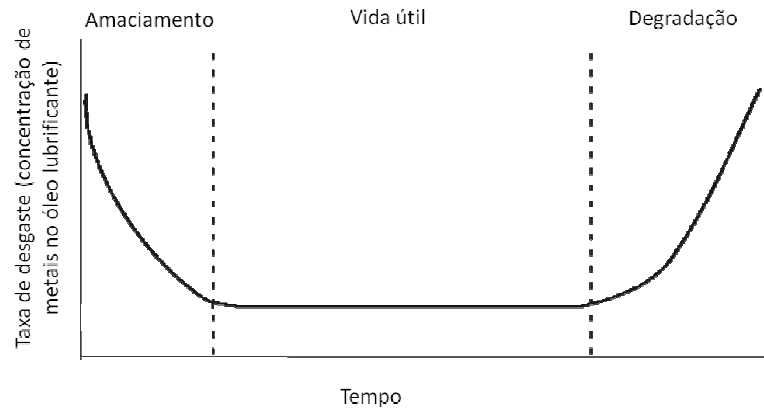


Figura 1: Comportamento do desgaste – Curva da banheira

Fonte: Adaptado de Sellitto, 2005.

O resultado do desgaste proveniente do período de amaciamento afeta significativamente o comportamento do sistema podendo propiciar um regime de desgaste agressivo e danoso. Um apropriado período de amaciamento é necessário para prolongar a vida útil do motor.

De forma geral, a curva de desgaste possui o perfil típico de uma banheira e apresenta variação do tamanho médio das partículas de desgaste em cada região diferenciada: durante os períodos de amaciamento e final de vida útil, além de maior concentração, as partículas têm tamanho médio maior. Segundo Runge e Duarte (1990), devido à menor sensibilidade de detecção de partículas maiores por espectrometria, nestas duas regiões há pobre correlação dos resultados espectrométricos e ferrográficos. Complementando, Caines (1996) sustenta que grandes partículas não aparecerão na análise, pois irão decantar. Porém, há uma correlação geral entre o nível de desgaste e a quantidade de metal dissolvido ou decantada que aparecerá no óleo. Tal citação está em concordância com os estudos realizados durante esta pesquisa e serão apresentados no Capítulo 4.

## **1.1. Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar, a partir de métodos estatísticos uni e multivariados de tratamento dos dados, se a determinação da concentração de metais em óleo lubrificante por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado é capaz de auxiliar no diagnóstico de eventuais falhas por desgaste em motores Diesel não detectadas no ensaio funcional de produção (amaciamento).

## **1.2. Justificativa**

A análise de óleo lubrificante é uma ferramenta preventiva para diminuir o risco de falhas prematuras pelo monitoramento da contaminação do óleo durante o funcionamento do motor. Como o sangue que circula no corpo humano, a análise de óleo lubrificante pode revelar informações importantes sobre as condições em que se encontra o óleo no ambiente em que circula, determinando o grau e a natureza dos metais de desgaste, dos contaminantes, bem como as características básicas dos lubrificantes, possibilitando a correção de um problema iminente catastrófico [Lubes em Foco, 2010].

### **1.3. Estrutura do Trabalho**

A dissertação está estruturada em capítulos conforme descritos na sequência.

No capítulo 1 são apresentadas as considerações iniciais, o tema abordado, o delineamento do objetivo a ser alcançado, a justificativa para a escolha do tema, o método e a estrutura do trabalho.

No capítulo 2 consta a revisão bibliográfica em que se baseia este trabalho, e que se inicia pela contextualização dos motores Diesel, seu sistema de lubrificação, os óleos lubrificantes usados, a tribologia e técnicas de análise de óleos lubrificantes.

No capítulo 3 apresentam-se os fundamentos da análise, procedimentos e o planejamento dos ensaios.

No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos nas análises de óleo lubrificante e das partículas.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões e futuros desdobramentos deste estudo.

## **2. Revisão da literatura**

### **2.1. Motores a Diesel**

O motor a diesel é um motor de combustão interna, seus principais componentes mecânicos são idênticos aos de um motor a gasolina e seus ciclos de funcionamento são normalmente a quatro tempos. A grande diferença reside na forma como é provocada a "explosão", pois num motor a gasolina a mistura necessita de uma faísca, enquanto que num motor a diesel a ignição provocada pelo aquecimento do ar sob o efeito da elevada compressão.

Num motor a gasolina a relação volumétrica é da ordem de 9 para 1 enquanto que num Diesel esta pode ser de 20 para 1. Tal taxa de compressão faz com que o ar dentro dos cilindros atinja elevadas temperaturas na ordem dos 500°C a 600°C. É nesta temperatura que o diesel se inflama espontaneamente em contato com o ar, não havendo a necessidade de faísca.

Fases ou tempos de funcionamento (ciclo de motor a quatro tempos):

Um ciclo de trabalho estende-se por duas rotações da árvore de manivelas, ou seja, quatro cursos do pistão.

No primeiro tempo, com o pistão em movimento descendente, dá-se a admissão, que se verifica, na maioria dos casos, por aspiração automática da mistura ar-combustível (nos motores Otto injeção indireta), ou apenas ar (nos motores Otto injeção direta e motores a Diesel).

No segundo tempo, ocorre a compressão, com o pistão em movimento ascendente. Pouco antes do pistão completar o curso, ocorre a ignição por meio de centelha (no motor Otto), ou a auto-ignição (no motor Diesel).

No terceiro tempo, com o pistão em movimento descendente, temos a ignição, com a expansão dos gases e transferência de energia ao pistão que é acelerado em movimento descendente e linear exercendo torque sobre a árvore de manivelas em que está conectado pela biela.

No quarto tempo, o pistão em movimento ascendente, empurra os gases de escape para a atmosfera.

Durante os quatro tempos - ou duas rotações - transmitiu-se trabalho ao pistão só uma vez. Para fazer com que as válvulas de admissão e escapamento funcionem corretamente, abrindo e fechando as passagens nos momentos exatos, a árvore de comando de válvulas (ou eixo de cames) gira a meia rotação do motor, completando uma volta a cada ciclo de quatro tempos [Diesel Power, 2010]. A Figura 2 ilustra os quatro tempos de um motor a Diesel.

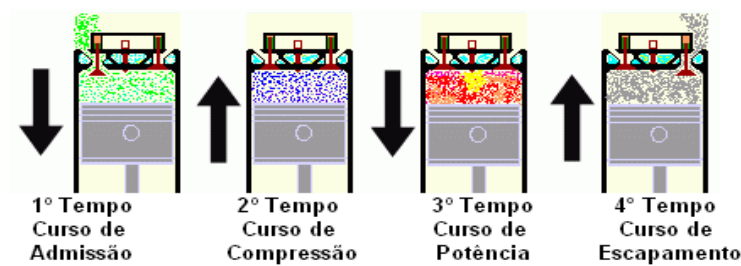


Figura 2: Quatro tempos do motor.

Fonte: [José Cláudio, 2010].

## 2.2. Motores eletrônicos e sua gama de velocidades

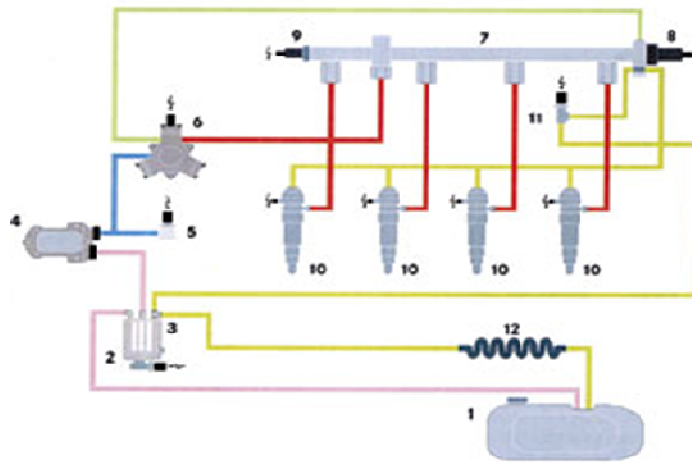
O aumento na produção e comercialização de veículos automotores que ocorreu em todo o mundo na década de 80 levou os governos e as organizações ambientalistas a proporem mudanças para este mercado com a finalidade de diminuir os efeitos poluentes provocados por esses veículos.

Na década de 90 a indústria automobilística européia direcionou seus projetos de motores para a tecnologia de alta rotação visando à economia de combustível e a diminuição das quantidades de poluentes emitidos por esses motores.

A injeção eletrônica dos motores Diesel foi desenvolvida para atender à atual demanda do mercado em relação à redução do consumo de combustível, redução das emissões de poluentes e maior rendimento do motor. Tal qual o motor a gasolina, a nova tecnologia baseou-se no sistema *Common Rail* de injeção de combustível, que é um sistema gerenciado

eletronicamente, que permite a injeção direta de combustível na quantidade e tempo exato, eliminando o uso da bomba injetora convencional [Eurodiesel, 2010].

Conta com uma unidade de controle eletrônico que administra as informações captadas pelos sensores do motor, gerencia os sinais dos atuadores e monitora o funcionamento de todo o conjunto. A partir desses dados, a unidade de controle determina a quantidade e momento da injeção, sendo que cada unidade injetora alimenta um cilindro, conforme ilustrado na Figura 3 [Portal O Mecânico, 2010].



- 1 - Reservatório de combustível
- 2 - Filtro com reparador de água
- 3 - Conexão de retorno do filtro com válvula recirculadora
- 4 - Bomba de baixa pressão
- 5 - Sensor de baixa pressão do combustível
- 6 - Bomba de alta pressão
- 7 - Tubo comum (Common Rail)
- 8 - Válvula reguladora de pressão do Rail
- 9 - Sensor de pressão do Rail
- 10 - Bico injetor
- 11 - Sensor de temperatura de combustível
- 12 - Resfriador do combustível de retorno

Figura 3: Sistema *Common Rail*

No sistema *Common Rail*, a bomba de alta pressão transfere o combustível para um coletor, “*Rail*”, de onde saem derivações para os injetores, que são acionados eletricamente, a partir de informações armazenadas na central eletrônica, diferentemente dos sistemas convencionais que são acionados mecanicamente. Com este sistema consegue-se abertura e fechamento mais rápidos dos bicos, injeção no instante mais adequado e na quantidade



correta. Consegue-se pressão de injeção constante, independente da rotação do motor, podendo ser otimizada independentemente, inclusive com múltiplas injeções. O sistema é aplicável a motores pequenos, médios e grandes. Com o uso deste sistema, pode ser feita uma pré-injeção de combustível que auxilia na queima, pois aquece mais a câmara de combustão antes da injeção principal, diminuindo o retardo de ignição.

A menor quantidade de produto vaporizado no início da combustão, evita o grande pico de pressão, diminuindo o ruído e as emissões de NOx (óxidos de nitrogênio) [Portal O Mecânico, 2010].

Industrialmente, estes motores são divididos segundo a sua velocidade de rotação (rpm), em três grupos: altas velocidades (HS, do inglês *High Speed*) acima de 1000 rpm; médias velocidades (MS, do inglês *Medium Speed*) variam entre as 500 e 1000 rpm; baixas velocidades (LS, do inglês *Low Speed*) variam entre 60 e 200 rpm.

### 2.3. Principais componentes do motor a Diesel

O motor pode ser dividido em partes fixas e móveis. Partes fixas são aquelas que não entram em movimento, quando o motor está em funcionamento, em relação aos outros componentes do motor, por exemplo: bloco, cárter e cabeçote. Partes móveis são caracterizadas por se movimentarem quando o motor entra em funcionamento, tais como árvore de manivelas, pistão, biela e comando de válvulas.

**Bloco** (Figura 4): É o elemento estrutural do motor onde são usinados os cilindros ou os furos para colocação das camisas. Apresenta alta rigidez e estabilidade de dimensões. Suporta o virabrequim através dos mancais e serve de apoio para peças auxiliares e principais.

Na grande maioria dos motores é construído em ferro fundido e usinado para receber a montagem dos componentes. Grandes motores navais têm bloco construído em chapas de aço soldadas e alguns motores de pequeno porte têm bloco de liga de alumínio.

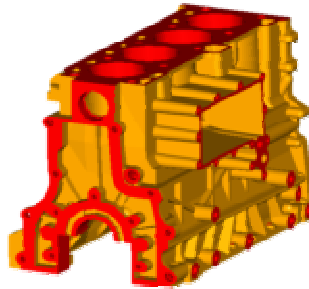


Figura 4: Bloco de cilindros

**Cabeçote** (Figura 5): É a “tampa” do motor, contra a qual o êmbolo comprime a mistura carburante (combustível + ar) ou somente ar nos motores Diesel. Dependendo do tipo de construção do motor, os cabeçotes podem ser individuais, quando existe um para cada cilindro, ou múltiplos, quando um mesmo cabeçote cobre mais de um cilindro. Suporta válvulas, sedes, guias, eixo dos balancins, balancins, molas e bicos injetores. Feito usualmente de ferro fundido ou liga de alumínio.

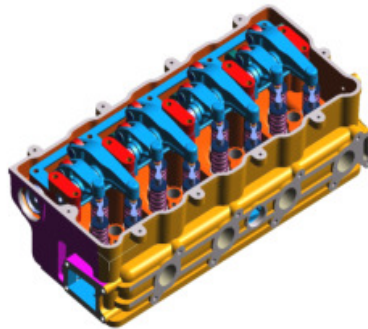


Figura 5: Cabeçote de cilindros em alumínio

**Cárter:** É o reservatório de óleo lubrificante utilizado pelo sistema de lubrificação. É construído em ferro fundido, liga de alumínio ou chapa de aço estampada. Em alguns motores o cárter é do tipo estrutural, formando com o bloco uma estrutura rígida que funciona como chassis da máquina, como se vê em alguns tratores agrícolas.

**Biela** (Figura 6): Braço de ligação entre o êmbolo (pistão) e o virabrequim. Recebe o impulso do êmbolo transmitindo-o ao virabrequim.



Figura 6: Biela

**Pistão** (Figura 7): é a parte móvel da câmara de combustão. Recebe a força de expansão dos gases queimados, transmitindo-a para a biela por intermédio de um pino de aço (pino do êmbolo). O pistão é fabricado em liga de alumínio de alta resistência (fundida) ou ferro fundido.



Figura 7: Pistão

**Casquilho** (Figura 8): Também conhecido como bronzina, tem a função de elevar a eficiência dos motores e prolongar a vida útil do virabrequim. Constitui-se de pelo menos duas partes: carcaça e revestimento. A carcaça, alma do casquilho, serve de encosto e para dar forma ao metal anti-atrito. Normalmente de aço, mas também em liga de bronze. O revestimento, metal anti-atrito, trabalha em contato com os mancais, e é constituído de camadas de alumínio e estanho ou estanho, cobre e chumbo.



Figura 8: Casquilho

**Anéis de pistão** (Figura 9): São peças que quando em contato nos cilindros, tornam-se circulares e auto-expansivas, proporcionando uma vedação móvel entre a câmara de combustão e o cárter do motor. Tem a função de vedação, transmissão de calor da cabeça do pistão para as paredes dos cilindros e controle da lubrificação dos cilindros. São fabricados usualmente em ferro fundido cinzento, nodular ou de alto teor de liga.



**Figura 9: Anéis de pistão**

**Válvulas:** Sua finalidade é permitir a entrada ou saída de gases. Existem dois tipos de válvulas: admissão e escape. São fabricadas em distintas ligas de aço, dependendo da solicitação do componente.

**Virabrequim** (Figura 10): É o componente do motor que transforma o movimento alternativo do conjunto pistão-biela em movimento rotativo. São construídos de aço forjado de alto teor em ligas. Para suportar as elevadas solicitações mecânicas é realizado tratamento térmico de tempera por indução e carbonitreção, obtendo-se elevada dureza superficial.



**Figura 10: Virabrequim**

**Eixo comando de válvulas** (Figura 11): Responsável pelo comando sincronizado de abertura e fechamento das válvulas de admissão e escape. Fabricado em aço forjado e ferro fundido cinzento.



**Figura 11: Eixo comando de válvulas**

## 2.4. Sistema de lubrificação

A função primária do sistema de lubrificação é fornecer um filme contínuo de óleo entre as superfícies que estão em movimento relativo com o objetivo de reduzir o atrito e prevenir o desgaste. Secundariamente, mas não menos importante, desempenha função de resfriar as partes em movimento, proteger as superfícies metálicas contra corrosão, remover ou prevenir a entrada de contaminantes entre as peças e manter o motor razoavelmente livre de depósitos [Challen e Baranescu, 1999].

Existem diversos processos de circulação do óleo pelo motor. O sistema de lubrificação mais utilizado é o chamado “Sistema de Cáster Úmido”. Essa denominação se deve ao fato de o óleo estar sempre presente no cáster. O sistema de “Cáster Seco” é mais complicado, pois exige bombas de óleo duplas, reservatórios adicionais de óleo, sendo mais utilizado em veículos de competição e aviões. Para veículos de modo geral, o sistema de “Cáster úmido” mostra-se bastante satisfatório. Os processos para circular o óleo no motor são: por pressão, por imersão, por gravidade, salpico, permanente e jatos de óleo.

**Pressão:** O óleo é forçado pela bomba de óleo do cáster para os mancais fixos do virabrequim através de galerias internas no bloco do motor. Em seguida o óleo segue para os mancais móveis, através de furação na árvore de manivelas, lubrificando os casquilhos. Uma parte do óleo enviado aos mancais fixos segue por condutos para lubrificar os mancais do eixo comando de válvulas, sendo que um dos mancais deste eixo possui dois furos dispostos a 90° (ou um rasgo, ranhura em certos motores) responsável por enviar o óleo intermitentemente para o cabeçote. Existe uma derivação da galeria principal de óleo que envia o óleo para os cubos das engrenagens.

**Gravidade:** Este processo consiste na lubrificação de peças quando no retorno de óleo, depois de ser enviado sob pressão às partes já citadas anteriormente, para o cáster pela ação da gravidade. Esse sistema é utilizado para lubrificar os dentes das engrenagens de distribuição, guias de válvulas, tuchos, varetas, etc.

**Salpique:** Neste processo, os mancais móveis das bielas mergulham no óleo do cáster e a cada volta da árvore de manivelas o óleo é jogado (salpicado) contra as paredes a serem lubrificadas. O óleo lançado para cima encontra no seu caminho as partes – pistões, anéis e camisas -a serem lubrificadas. Este processo é um tanto incerto, porque se o óleo não estiver no nível correto a lubrificação se torna prejudicada.

**Permanente:** Neste processo sempre existirá uma camada de lubrificante entre as partes a serem lubrificadas, mesmo quando o motor estiver parado. Utiliza-se graxa como lubrificante na maior parte dos casos, pois se torna impossível uma lubrificação por óleo. É utilizado para lubrificar a bomba de água, motor de arranque, alternador, etc.

**Intermitente:** O óleo é mandado para o local de lubrificação de uma forma descontínua. Este sistema de lubrificação é utilizado no eixo dos balancios. O balancim toca a haste da válvula, acionando-a e expulsando o óleo. Depois de cessado o contato, uma nova camada de óleo é colocada antes do próximo choque, para evitar assim uma batida seca.

**Jatos de óleo:** É um processo usado nos motores mais modernos (turbinados), que lançam jatos de óleo para lubrificar e principalmente refrigerar os pistões do motor. É comumente chamado de *jet cooling*.

O motor objeto deste estudo utiliza-se dos processos de lubrificação por pressão, gravidade, salpique, permanente, intermitente e jatos de óleo. A Figura 12 ilustra o circuito de óleo do motor.

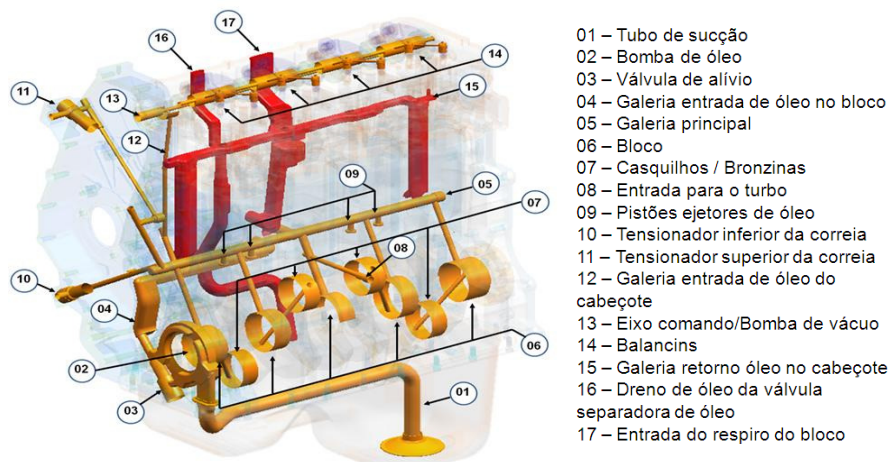


Figura 12: Circuito de óleo do motor

Para melhor entendimento está ilustrado na Figura 13 o sistema de lubrificação.

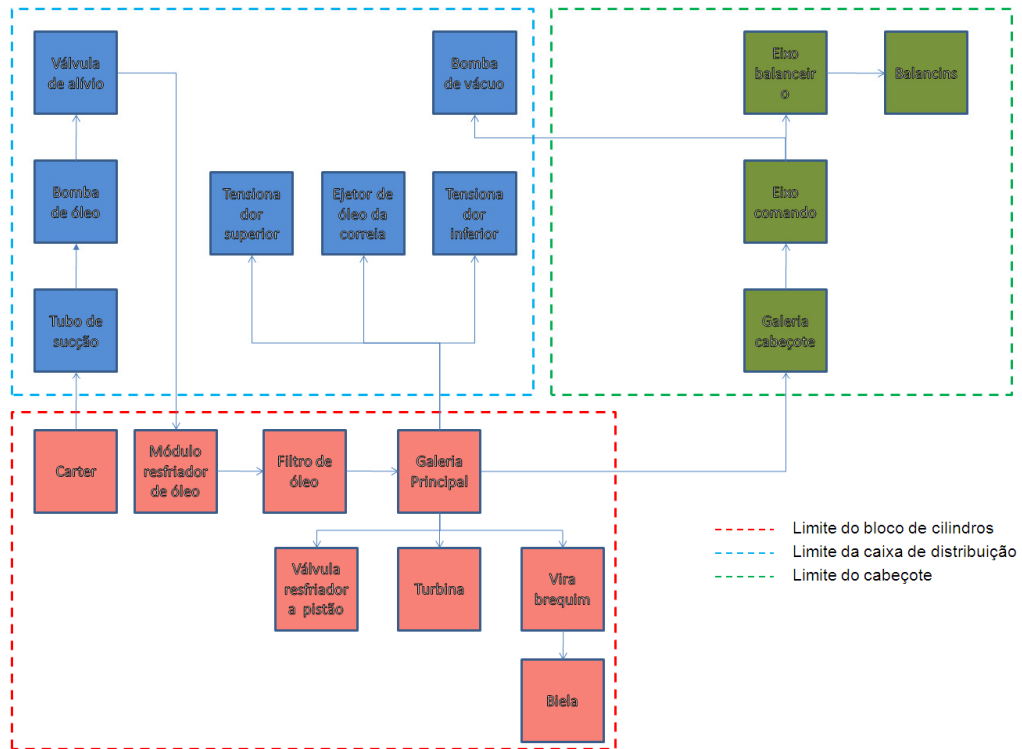


Figura 13: Sistema de lubrificação do motor

Vê-se que o sistema de circulação de óleo inicia-se no cárter, sendo puxado por uma bomba através do tubo de sucção. Depois, passa pelo módulo resfriador de óleo e então pelo filtro, indo alimentar a galeria principal do bloco de cilindros, que o distribui para a caixa de distribuição – tensionadores da correia e borrifador – e para as válvulas resfriadoras dos pistões, turbina, virabrequeim e galeria do cabeçote, que por sua vez lubrifica o eixo comando, eixo balanceiro, balancins e a bomba de vácuo. Durante este trajeto, o óleo atua como agente refrigerante, de limpeza, antioxidante e anti-desgaste. Para isto, são adicionados produtos químicos que aumentam a eficiência dos óleos, conferindo-lhes características necessárias às exigências das máquinas modernas.

Os fundamentos da lubrificação baseiam-se nos tipos de camadas lubrificantes e nas condições requeridas para o óleo empregado. A camada de película fluida ocorre quando a lubrificação é contínua ou plena. Tais camadas podem ser de película fluida hidrodinâmica, quando a separação das superfícies metálicas em movimento se dá em função da pressão hidrodinâmica criada no óleo pelo movimento relativo destas ou, de película fluida hidrostática, na qual a separação das partes metálicas acontece em função da pressão

hidráulica exercida por uma bomba. A película fluida ainda pode ocorrer por compressão, quando sujeita a choques intermitentes. As camadas de película limítrofe ocorrem quando a lubrificação é intermitente ou restrita. A separação das superfícies em movimento se dá através de uma tênue película que, em função da aderência do lubrificante ao metal e aos aditivos especiais utilizados, impede a formação dos pontos de solda, evitando o desgaste das partes metálicas. As películas de camada mista ocorrem quando há a combinação das anteriores. Por exemplo, nos mancais de rolamento tem-se entre as esferas e as pistas as películas de compressão e limítrofe. Um resumo dos regimes de lubrificação está na Tabela 1 [Priest e Taylor, 2000].

Quando duas superfícies estão em contato em movimento relativo, o desgaste ocorrerá inevitavelmente. A única maneira de prevenir o fenômeno é separando as superfícies, e isto implica em um regime de lubrificação hidrodinâmica [Halling, 1987].

Tabela 1: Sumário dos regimes de lubrificação.

Regime de Lubrificação	Características
Hidrodinâmico	Condição de lubrificação plena. A película ou cunha de óleo separa completamente as superfícies em movimento relativo.
Elastohidrodinâmico	As pressões locais são muito altas e o filme lubrificante bem fino. A deformação elástica das superfícies não é mais desprezível, constituindo fator vital neste regime de lubrificação.
Misto	Combina um filme lubrificante parcial com interação das asperezas de contato entre as superfícies em alguns pontos. Quando as pressões entre as duas superfícies móveis são muito elevadas, há ruptura da película em alguns pontos.
Limítrofe	As superfícies estão em contato com comportamento caracterizado por ações químicas (e físicas) de um fino filme de óleo de proporções moleculares. Contato metal-metal.



## 2.5. Tipos de lubrificantes (classificação)

Os óleos lubrificantes podem ser de origem animal ou vegetal (óleos graxos), derivados de petróleo (óleos minerais) ou produzidos em laboratório (óleos sintéticos), podendo ainda ser constituído pela mistura de dois ou mais tipos (óleos compostos).

As principais características dos óleos lubrificantes são a viscosidade, o índice de viscosidade (IV) e a densidade.

A viscosidade mede a dificuldade com que o óleo escorre (escoa); quanto mais viscoso for um lubrificante, mais difícil de escorrer, portanto será maior a sua capacidade de manter-se entre duas peças móveis fazendo a lubrificação das mesmas.

Densidade indica o peso de certa quantidade de óleo a certa temperatura, é importante para indicar se houve contaminação ou deterioração de um lubrificante.

Para conferir-lhes certas propriedades especiais ou melhorar algumas já existentes, porém em grau insuficiente, especialmente quando o lubrificante é submetido a condições severas de trabalho, são adicionados produtos químicos aos óleos lubrificantes, que são chamados aditivos.

De acordo com a apostila da Texaco (2000), entre os aditivos mais empregados, destacam-se:

**Dispersantes/detergentes:** Tem a propriedade de impedir a formação de depósitos de produtos de combustão e oxidação nas superfícies metálicas de um motor, mantendo estes produtos em suspensão de modo que sejam facilmente retirados pelos filtros ou quando da troca do óleo.

**Antioxidantes:** Os óleos lubrificantes quando entram em contato com o ar ou em temperaturas elevadas tendem a oxidar-se, formando ácidos e borras e, conseqüentemente, aumentando sua viscosidade. Estes aditivos retardam a oxidação dos óleos prolongando-lhes a vida útil.

**Anticorrosivos:** Os ácidos formados na oxidação do óleo atacam as superfícies metálicas provocando corrosão. Estes aditivos impedem este ataque neutralizando os ácidos ou aderindo às superfícies metálicas, formando uma película resistente.

**Antiespumantes:** Os óleos quando agitados e, principalmente, quando contaminados tendem a formar espuma. Estes aditivos têm a propriedade de fazer com que esta espuma se desfaça o mais rapidamente possível, evitando assim que esta se mantenha estável e penetre no circuito do lubrificante.

**Agentes de Extrema Pressão (EP):** Cargas elevadas podem provocar o rompimento da película de lubrificante expondo as peças metálicas a um contato direto. Estes aditivos reagem com o metal das superfícies formando um composto químico que reduz o atrito entre as peças. Esta reação se dá a temperaturas relativamente altas. Estes aditivos são comumente utilizados em lubrificantes de engrenagens industriais e automotivas.

**Antidesgaste:** Agem em condições semelhantes às dos agentes EP formando, porém, uma película protetora motivada por ação química polidora e podem ocorrer a temperaturas mais baixas. É importante nos casos de lubrificação limítrofe, quando a máquina estiver com cargas e velocidades elevadas.

**Rebaixadores do índice de viscosidade:** Têm a função de reduzir a tendência dos óleos lubrificantes de variarem a sua viscosidade com a variação da temperatura.

**Rebaixadores do ponto de fluidez:** Reduzem a tendência ao congelamento dos óleos lubrificantes, mantendo sua fluidez em baixas temperaturas.

Além destes tipos mais importantes de aditivos existem vários outros de uso corrente como corantes, agentes anti-sépticos, emulsificantes, agentes de adesividade, etc.

Na Tabela 2 verifica-se alguns tipos de aditivos, sua natureza química e função principal.

Para facilitar a escolha do lubrificante correto para veículos automotivos várias são as classificações, sendo as principais SAE e API [Camara et al., 2010].

#### **Classificação SAE:**

Estabelecida pela Sociedade dos Engenheiros Automotivos dos Estados Unidos, classifica os óleos lubrificantes pela sua viscosidade, que é indicada por um número. Quanto maior este número, mais viscosos são os lubrificantes que são divididos em três categorias:

Óleos de Verão: SAE 20, 30, 40, 50, 60

Óleos de Inverno: SAE 0W, 5W, 10W, 15W, 20W, 25W

Óleos multiviscosos (inverno e verão): SAE 20W-40, 20W-50, 15W-50

Obs.: a letra “W” vem do inglês “*winter*” que significa inverno.

Tabela 2: Principais aditivos, sua natureza química e função.

TIPO	NATUREZA QUÍMICA	FUNÇÃO
Detergente básico	Sulfonatos, Fenatos ou Salicilatos de cálcio, bário ou magnésio.	Neutralização de ácidos e prevenção na formação de gomas e lacas.
Dispersante sem cinzas	Éster poli-isobutenil succínico ou succinimidas.	Dispersão de fuligem e produtos da oxidação. Prevenção contra depósitos.
Antioxidante	Ditiofosfato de zinco, compostos fenólicos e salicilatos metálicos.	Prevenção contra a oxidação.
Antidesgaste e Extrema-pressão	Compostos orgânicos de enxofre e fósforo, compostos clorados e ditiofosfato de zinco.	Prevenção contra o desgaste dos cames, ressaltos e excêntricos.
Anticorrosivo	Sulfonatos de cálcio, sódio ou bário, aminas orgânicas, etc	Prevenção contra a corrosão.
Melhorador do índice de viscosidade	Polímeros como o poliestireno e alguns copolímeros derivados do etileno/propileno.	Redução da perda de viscosidade com o aumento da temperatura.
Redutores do ponto de mínima fluidez	Metacrilatos.	Aumento das propriedades de fluidez a baixas temperaturas.
Antiespumante	Compostos de silicone ou metacrilatos.	Anti espumante em condições de agitação severa.

### **Classificação API:**

Desenvolvida pelo Instituto Americano do Petróleo, também dos Estados Unidos, baseia-se em níveis de desempenho dos óleos lubrificantes, isto é, no tipo de serviço a que a máquina

estará sujeita. São classificados por duas letras, a primeira indica basicamente o tipo de combustível do motor e a segunda o tipo de serviço.

Para motores de veículos leves (Ciclo Otto) o “S” de *Service Station* (Postos de Serviço, Garagem) ou *Spark* (Faísca / Centelha), e a outra letra define o desempenho.

O óleo SJ é superior ao SH, isto é, o SJ passa em todos os testes que o óleo SH passa, e em outros que o SH não passa. O Óleo SH por sua vez é superior ao SG, assim sucessivamente.

O primeiro nível foi o API SA, obsoleto há muito tempo, consistindo em um óleo mineral puro, sem qualquer aditivação.

No caso de motores Diesel, a classificação é designada pela letra “C” de *Commercial* (Linha Comercial, Frotas) ou *Compression* (Compressão), seguindo a segunda letra indicando seu desempenho.

O Instituto Americano do Petróleo (API) estabelece estes parâmetros de desempenho, através de uma sequência de testes complexos e específicos, de acordo com metodologias padronizadas pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*).

O API não é o único órgão que homologa e testa lubrificantes, existem também:

**ACEA:** Association of Constructors of European Automobiles;

**ILSAC:** International Lubricant Standardisation & Approval Committee;

**Montadoras:** os fabricantes de veículos e de motores também têm desenvolvido testes e especificações próprias para lubrificantes.

A avaliação de desempenho dos lubrificantes é uma sequência de testes de campo e em laboratórios de motores. A sequência de testes determina as condições padrão que os componentes internos do motor devem apresentar após rodar com o lubrificante em teste [Camara et al., 2010].

O motor objeto deste estudo utiliza óleo lubrificante multiviscoso SAE 15W40, API CH4.

## **2.6. Desgaste de componentes / Tribologia**

Atrito e desgaste estão fortemente associados em processos dinâmicos. O contato tribológico compreende um considerável número de asperezas que são regiões de alta pressão de contato. A cada aspereza, a energia introduzida pelo contato é suficiente para transferir material para o fluído.

### **2.6.1. Desgaste**

Desgaste é o dano de uma superfície sólida, envolvendo geralmente perda progressiva de material a partir da superfície, por contato ou movimento relativo de um sólido, em relação a outro sólido, líquido ou gás. Esta definição não exclui os fenômenos de dano de superfície sem remoção de massa como, por exemplo, os fenômenos de desgaste acompanhados de oxidação ou aqueles nos quais as partículas de desgaste ficam aderidas à superfície sólida ou ainda aqueles nos quais há apenas deformação da superfície.

Segundo Zum Ghar (1987), “existem somente dois modos de remover material de uma superfície: o material pode ser dissolvido da superfície como em uma reação química ou o material pode ser fraturado da superfície”. As peças de máquinas e equipamentos não se desgastam simplesmente. Elas se desgastam em vários modos que são diferentes em aparência, mecanismo e solução.

### **2.6.2. Contato e Atrito**

O estudo do contato e atrito e seus mecanismos são fundamentais para o entendimento dos diversos processos de desgaste.

#### **Contato**

Quando duas superfícies estão em contato, o contato real deve ser relacionado ao contato microscópico, pois por melhor que seja o acabamento superficial, dificilmente a superfície será perfeitamente lisa. Assim, é de se esperar, que a área real de contato seja muito menor

que a área nominal, aumentando proporcionalmente com a aplicação de uma força externa no sentido normal à superfície, devido à deformação dos picos das heterogeneidades superficiais ou asperezas.

### **Atrito**

Do ponto de vista de energia, o atrito é um processo onde a energia cinética é convertida em outras formas de energia térmica, acústica, ótica, elétrica e mecânica. O balanço desta energia dissipada dependerá da natureza dos corpos e do tribocontato.

O atrito é definido pela resistência que um corpo desenvolve quando existe movimento relativo a outro corpo, o qual pode ser entre sólidos (atrito sólido), gás e sólido (atrito aerodinâmico), líquido e sólido (atrito líquido) ou devido a um processo de dissipação de energia interna (atrito interno).

Os mecanismos básicos de atrito são adesão e deformação plástica, fenômenos que ainda são objetos de discussão. A energia de atrito, a princípio, é dissipada através de deformações nas camadas superficiais por mecanismos elásticos, plásticos, viscoelásticos e/ou através de microfraturas de partículas da superfície sob cisalhamento ou uniões entre interfaces adesivas, e também sob ação de eventual terceiro corpo presente entre superfícies.

Neste cenário tribológico, a área real de contato é proporcionalmente muito pequena em relação à área aparente de contato, com o aumento da força normal a área média de contato de cada aspereza também aumenta, tornando a força de atrito dependente da área real de contato, conforme Bowden e Tabor (1964).

### **2.6.3. Tribologia**

Tribologia é a ciência que estuda a interação de superfícies em movimento relativo. O estudo do sistema tribológico (atrito, desgaste e lubrificação) é fundamental para a sistemática de aprendizado, compreensão e futura recomendação para prevenção do dano sobre os mecanismos de desgaste que podem ocorrer no funcionamento de um motor.

Sinatora (1997), explica que quando duas superfícies estão em movimento relativo, deseja-se, de modo geral conhecer o coeficiente de atrito entre elas e qual o desgaste que ocorre neste par, em que estes dois valores dependem fortemente das cargas aplicadas, geometrias das partes em contato, da natureza do par de corpos, do meio ambiente e da existência ou não de um terceiro corpo entre eles. Estes elementos todos compõem o que se convencionou chamar de sistema tribológico.

A causa e os mecanismos que provocam o desgaste em materiais são muito variados e devem ser abordados dentro de uma maior complexidade definida pelo sistema tribológico (Figura 14).

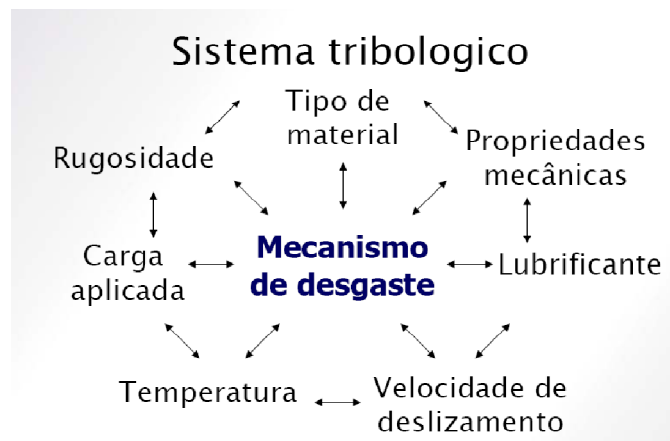


Figura 14: Sistema tribológico

Fonte: Gallo, 2010.

As morfologias dos danos nas superfícies de contato mostram o resultado do tribocontato, que geralmente é aplicado em várias etapas consecutivas e por diferentes micromecanismos em regime acumulativo. A tribografia é uma ferramenta importante para o estudo tribológico e conforme Hogmark (1991) é definida como a descrição micrográfica de uma modificação topográfica e estrutural causada pelo tribocontato.

A princípio, uma superfície desgastada não apresenta um único modo de dano, e geralmente, segundo Peterson (1980), é uma combinação de vários mecanismos simultâneos, podendo ficar bastante complexo. Vê-se na Tabela 3 um tipo de classificação bastante conveniente [Adaptação do ASM Handbook, 1999].

Tabela 3: Classificação do tipo de dano superficial.

<b>Tipo do dano na superfície</b>	<b>Resultado do tribocontato</b>
<b>Sem troca de material</b>	Causado pela alteração microestrutural, como envelhecimento, têmpera, recristalização, transformação de fase, entre outros.
	Caracterizado pela deformação plástica da camada superficial localizada ou extensa.
	Trincas causadas por excesso de tensões, variações térmicas cíclicas ou tensões induzidas mecanicamente.
<b>Com troca de material (desgaste)</b>	Perda de material (desgaste) na região da superfície de contato gerando debris (partículas de desgaste, provenientes de remoção do material), removidos através de fratura por cisalhamento, extrusão, formação de plaquetas, corte, fratura frágil, fratura por fadiga, dissolução química e difusão.
<b>Com ganho de material</b>	Transferência de material provindo da superfície oposta de contato, depósito de partículas perdidas, entre outros.
	Material proveniente da degradação pelas reações químicas (corrosão) com o ambiente ou pela superfície oposta de contato.

#### 2.6.4. Classificações e mecanismos dos modos de desgaste

As denominações utilizadas para classificação dos modos de desgaste variam de acordo com a região de origem, área de trabalho e formação acadêmica dos autores de trabalhos nesta área, onde a existência de diferentes tipos de mecanismos tem originado várias idéias quanto a sua classificação.

Segundo a norma DIN 50320 [Zum Ghar, 1987], existem quatro mecanismos essenciais, que são adesão, abrasão, fadiga superficial e reação triboquímica.

Na Tabela 4 estão agrupados os principais modos de desgaste, pela natureza dos agentes causadores, seguidos de breve explicação para cada um dos tipos de desgaste tabulados, com ênfase nos processos de desgaste esperados em motores quando em funcionamento [Adaptação do ASM Handbook, 1999].



Tabela 4: Principais processos e meios de desgaste.

<b>Desgaste</b>	<b>Partículas ou fluídos</b>	Abrasivo
		Erosão por partícula sólida
		Erosão por cavitação
		Erosão por impacto de líquido
		Erosão por lama
	<b>Contato, Deslizamento ou Impacto</b>	Adesão
		<i>Fretting</i>
		Contato
		Impacto
	<b>Assistência química</b>	Corrosão
Oxidação		

### **Desgaste Abrasivo**

A ASTM define desgaste abrasivo aquele que é gerado por partículas duras e protuberantes atuantes contra superfície sólida em movimento. O mecanismo abrasivo é provocado pela remoção do material pela ação de eventuais partículas duras presentes entre as superfícies com movimento relativo, ou embutido em uma das superfícies de contato [Halling, 1987].

### **Erosão por Partículas Sólidas**

O termo erosão, às vezes, é confundido com um dos tipos de processos abrasivos. A diferença é que a erosão é realizada pelo choque de partículas sólidas, líquidas ou gasosas, em impacto e rebote na superfície promovendo sua desaceleração, enquanto que a abrasão ocorre sob deslizamento de uma partícula abrasiva com aplicação de carga externa, geralmente mantendo sua velocidade.

Erosão por partículas sólidas é a perda de material resultante de repetidos impactos de partículas sólidas, contidos em gás ou líquidos a velocidades significativas.

O mecanismo é regido pela formação de crateras pela deformação plástica causadas pelo impacto que sólidas partículas promovem à superfície do metal, sendo que a princípio os metais são endurecidos na região de atuação da deformação plástica, podendo gerar tensões residuais de compressão melhorando a resistência mecânica, em modo localizado.

### **Erosão por Cavitação**

Erosão por cavitação é um processo de degradação causado por cavitação em líquidos. Cavitação é definida como a repetida nucleação, crescimento e colapso violento de cavidades ou bolhas em líquidos, que sob ação de tensões de compressão maiores que a pressão hidrostática, estas bolhas irão entrar em colapso gerando ondas de choque e/ou microjatos, causando um processo de erosão por cavitação.

### **Erosão por Impacto de Líquido**

A ASTM define erosão por impacto de líquido a perda progressiva de material original de uma superfície sólida devido à exposição contínua de jatos líquidos.

Sob altas velocidades de impacto, material pode ser removido por uma pequena quantidade de líquido pela ação de uma alta pressão, gerando uma área de impacto com subsequente fluxo de líquido pela superfície, se irradiando para fora da área de impacto.

### ***Scuffing***

Dano a um ou ambos os membros em um sistema sólido – sólido, causado por deformação plástica macroscópica da área aparente de contato, levando a formação de saliência por transferência ou adesão. Não há leis para prever ou maneiras de medir a resistência ao *scuffing* (somente teste). Exemplos: Peças deslizantes ajustadas, válvulas gaveta, elementos de sistemas deslizantes não lubrificados altamente carregados.

### **Desgaste Adesivo**

Ocorre devido à junção localizada entre superfícies sólidas em contato, levando à transferência de material entre as duas superfícies ou perda de uma delas. Sólidos têm a tendência de se unir. Todas as superfícies perfeitamente limpas têm áreas nas suas superfícies que estão em íntimo contato de tal modo que há uma tendência a junção. A adesão ocorre nos contatos de asperezas. A área real de contato entre superfícies é aproximadamente um décimo de milésimo da área aparente, assim a pressão sobre as asperezas que suportam o contato pode ser extremamente alta. Deformação plástica pode ocorrer e algumas asperezas terão tal

contato íntimo a ponto de se iniciar a adesão. O desgaste adesivo ocorre quando as junções formadas neste processo deformam-se plasticamente, transferem-se ou fraturam.

O desgaste adesivo é a fase de iniciação de quase todos os sistemas de desgaste de escorregamento a seco, mas à medida que o desgaste progride ele se torna misto. Desde que outras formas de desgaste podem estar co-atuando com o desgaste adesivo, é preferível se referir a esta forma de desgaste em outros termos, como desgaste metal – metal. As taxas de desgaste podem ser reduzidas em várias ordens de grandeza pela utilização de lubrificação [Halling, 1987].

### **Emperramento (*Seizure*)**

Soldagem local em estado sólido pode ser parte do mecanismo de desgaste. A causa mais frequente é a perda de folga para deslizamento por erro de projeto (dilatações) ou por crescimento de partícula de desgaste entre elas. A melhor solução é uso de folgas adequadas e lubrificação. Pistões em cilindros, válvulas e mecanismos deslizantes que são usados muito raramente são exemplos desse mecanismo.

### **Desgaste oxidativo**

É uma forma de desgaste, que a princípio ocorre sob condições de deslizamento sem lubrificação ou quando a espessura do filme de lubrificante é menor que a rugosidade das superfícies em contato, e que na presença de atmosfera contaminante, formam-se óxidos nas áreas reais de contato, sob altas temperaturas.

### **Desgaste por Fadiga**

Caracteriza-se quando partículas são extraídas por variações de tensões cíclicas. No mecanismo por fadiga superficial, o carregamento cíclico gerado por movimento relativo entre superfícies como rolamento, riscamento ou impacto de partículas, gera um nível de concentração de tensões provocando deformação plástica pontual e posterior nucleação de trincas superficiais ou sub-superficiais. Estas trincas contribuem para o posterior destacamento de fragmentos de material por delaminação [Halling, 1987].

### **Desgaste por *Fretting***

*Fretting* é um movimento de oscilação com pequena amplitude, no qual sob situações normais, ou seja, em presença de ar, produz partículas oxidadas de desgaste. Este movimento geralmente é causado pela vibração, gerando processo de fadiga ou desgaste quando existem superfícies em contato.

### **Desgaste por Cratera (*pitting wear*)**

Pode ocorrer em inúmeros processos, como por exemplo, cavitação e *fretting*. *Pitting* é definido como a remoção ou deslocamento de material por uma ação de fadiga para formar cavidade na superfície. Esforços repetitivos por deslizamento ou rolamento causam trincas sub-superficiais que crescem em direção a superfície para produzir uma fratura em uma área local da superfície. Carbonetos massivos concentram tensões que facilitam a formação de trincas sub-superficiais. Rolamentos, engrenagens, cames, entre outros, são exemplos de ocorrência desse mecanismo.

### **Lascamentos (*Spalling*)**

Partículas fraturam na superfície na forma de escamas e surgem dos mesmos mecanismos que os observados no *Pitting*. O lascamento é comum em peças revestidas, por exemplo, em cames e engrenagens com endurecimento superficial muito fino, válvulas, entre outros componentes mecânicos.

Alguns dos mecanismos de desgaste comumente ocorridos em motores de combustão interna estão ilustrados na Figura 15.

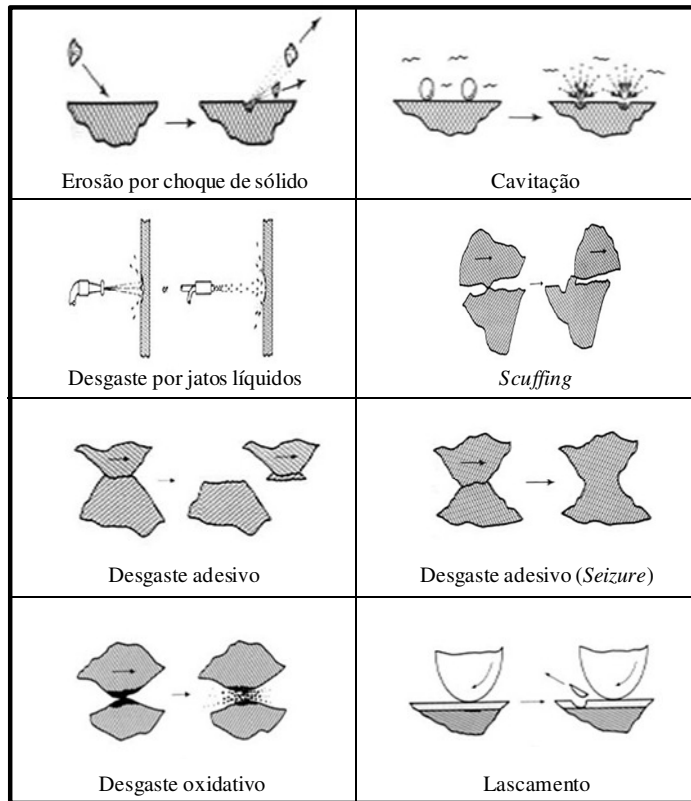


Figura 15: Típicos mecanismos de desgaste em motores de combustão interna.

Fonte: Adaptado de Halling, 1987.

### 2.6.5. Tamanhos típicos de partículas oriundos dos tipos de desgaste

Uma etapa crucial na análise visual da detecção do desgaste e contagem de partículas envolve o entendimento da faixa geral do tamanho de partículas em que elas se enquadram.

As forças e condições que geram partículas as levam a apresentar tamanho e configuração típicas.

A faixa de dimensões é preliminarmente influenciada pelo tipo de material do modo de desgaste e a severidade da progressão e, secundariamente, influenciada por uma série de considerações do conceito de lubrificação.

Um ponto importante a destacar é que à medida que o tamanho médio das partículas aumenta, o desgaste se agrava. Logo, qualquer intenção proativa para o monitoramento do desgaste deve levar em consideração a detecção dessa mudança de tamanho imediatamente.

Na Figura 16 vê-se uma escala da variação do tamanho médio das partículas em função do tipo de desgaste.

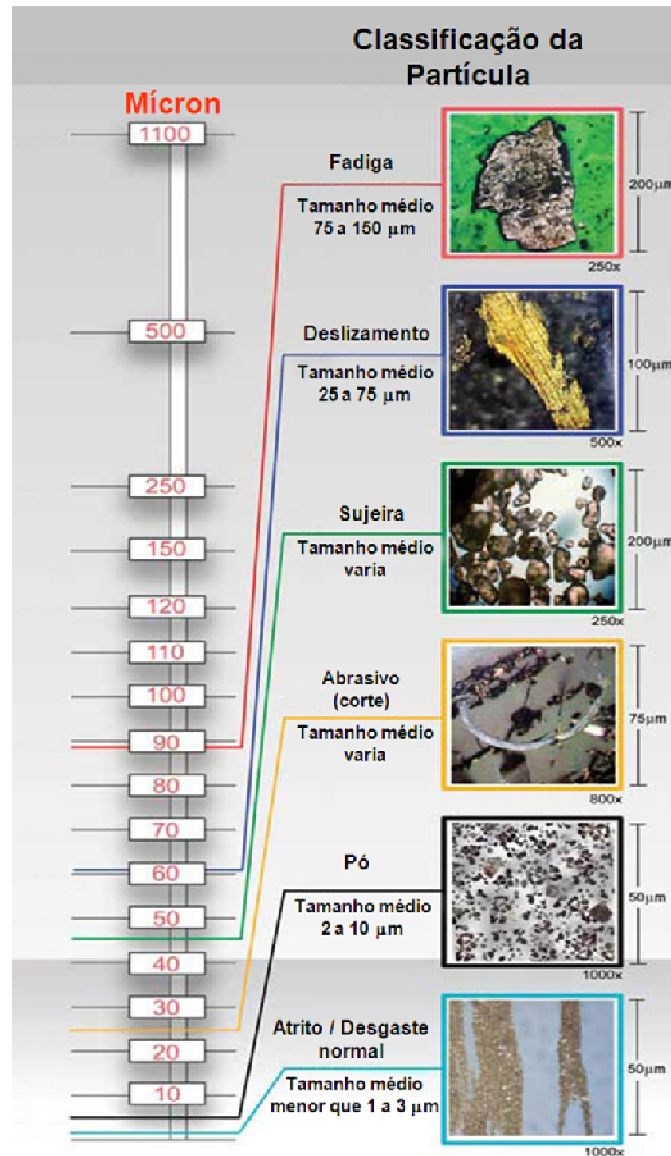


Figura 16: Partículas tipicamente encontradas e seus tamanhos médios.

Fonte: Adaptado de Smith, 2004.

## 2.7. Métodos analíticos para a determinação de metais em óleo lubrificante

A disponibilidade de resultados confiáveis da concentração de elementos de metais em óleos lubrificantes possibilita diagnosticar níveis críticos dos constituintes naturais e dos contaminantes aceitáveis para uma aplicação específica, promovendo assim, uma otimização adequada ou minimização da consequência adversa do uso de um óleo em particular. O desafio para químicos analíticos é elaborar uma metodologia que permita a determinação rápida e confiável de elementos-traço, que são os elementos químicos que ocorrem na natureza, de um modo geral, em pequenas concentrações na ordem de partes por milhão (ppm) e partes por bilhão (ppb), com um mínimo de preparação de amostra e que seja potencialmente aplicável a uma larga variedade de matrizes. Além da simplicidade, tal método, idealmente, deveria ter capacidade para determinação multielementar, ser suficientemente sensível, rápido, preciso, exato, e ter baixos custos operacionais.

Métodos óticos de análise têm sido usados extensivamente na análise de produtos derivados da indústria petroquímica por possuírem várias das características citadas acima [Mcelroy et al., 1998]. No caso da determinação de elementos-traço, a espectrometria atômica tem sido ferramenta de escolha nas análises de óleo cru, petróleo bruto antes de ser refinado, e de seus derivados combustíveis e lubrificantes como também de outros materiais derivados do petróleo usados na indústria em geral [Sychra, 1981]. As análises desses materiais são um desafio analítico devido à complexidade de suas matrizes, o que requer cuidados especiais tanto no processo de preparação, introdução e avaliação/minimização dos variados tipos de interferências que potencialmente podem ocorrer.

Nos últimos anos têm surgido várias técnicas analíticas para a determinação de elementos em nível de traços ( $0,01-100 \text{ ng/mL}^{-1}$ ) e ultra-traços ( $< 0,01 \text{ ng/mL}^{-1}$ ). Apesar de todos os benefícios alcançados, nenhuma técnica analítica por si só resolve todos os problemas levando-se em conta os diferentes tipos de matrizes.

As técnicas instrumentais analíticas comumente utilizadas para a determinação de elementos em nível de traços são a espectrometria de absorção atômica com chama (AAS), espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ou forno de grafita) (GFA-AAS), a espectrometria de absorção de fluorescência atômica (FAAS), a espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (ICP-OES), a espectrometria de massas com plasma de argônio (ICP-MS), a análise por ativação neutrônica (NAA),

espectrometria de emissão de raios X emitido por partículas (PIXE), espectrometria por fluorescência de Raios X (XRF), a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), cromatografia iônica (IC) e métodos polarográficos, voltamétricos e potenciométricos [Lemes, 2001 apud Clement et al., 1995].

A técnica de ICP-OES no que diz respeito ao limite de detecção é menos sensível quando comparada ao método de AAS pela técnica de forno de grafita, porém a baixa vulnerabilidade do ICP-OES aos interferentes interelementares, que são detalhados neste capítulo, faz com que a calibração para uma variedade de metais seja muito mais fácil do que para a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica.

Neste trabalho fez-se uso da espectrometria de emissão ótica com plasma de argônio. A seguir está descrito um breve resumo sobre a técnica utilizada.

### **Espectrometria de Emissão ótica com Plasma de Argônio (ICP-OES)**

A espectrometria de emissão ótica com plasma de argônio (ICP-OES) é amplamente utilizada para análises de óleo [Charles e Fredden, 1997;Gatti, 1997;Santos, 1999] por suas características gerais.

A emissão de luz por átomos ou íons produz linhas ou bandas no espectro, em comprimentos de onda que são característicos para cada elemento químico. Essas linhas de emissão podem ser usadas para identificar a presença de um elemento químico na composição dos materiais, através da espectrometria de emissão ótica / atômica. Para provocar a emissão, íons do elemento químico são introduzidos numa tocha. Essa tocha pode ser obtida pela aspersão de uma solução analítica contendo esses íons num plasma, mantido por uma bobina de radio frequência, *Inductively Coupled Plasma* (ICP), e é por isso denominada tocha ICP.

A concentração de um íon numa solução pode ser determinada a partir da medida da intensidade da luz, emitida na linha característica desse íon numa tocha ICP. A relação entre a intensidade de luz emitida e a concentração da solução é determinada a partir da intensidade emitida por uma solução de calibração, contendo os íons a serem analisados e cuja concentração é conhecida. Logo, a partir da análise espectroscópica da luz emitida por uma tocha ICP, é possível identificar e quantificar os íons numa solução analítica.

É uma técnica multielementar rápida que permite a determinação simultânea de seus constituintes em concentrações de  $10^{-1}$  até  $10^{-4}$  mg/L.



O arranjo experimental que compõe a ICP-OES consiste de um sistema de introdução da amostra, tocha ICP, sistema de fornecimento de gás, gerador de rádio frequência, espectrômetro ótico, detectores, eletrônica e sistema de aquisição [Souza, 2005 *apud* Mulgrave, 1996]. Os principais passos para analisar a composição de uma amostra por ICP-OES são:

- ✓ Seleção dos elementos a serem detectados;
- ✓ Preparação da solução amostra usando métodos de química quantitativa;
- ✓ Preparação das soluções de calibração;
- ✓ Medida das intensidades de emissão apropriadas para cada elemento, para as soluções de calibração e da amostra;
- ✓ Construção de curvas de calibração, contendo a razão entre intensidade e concentração para cada elemento selecionado;
- ✓ Determinação das concentrações da amostra para os elementos analisados, considerando a calibração e o fator de diluição da solução da amostra.

### **Gerador de Rádio frequência (RF)**

Um gerador de rádio frequência (RF) fornece energia para a formação do plasma. A amostra é atomizada em um nebulizador e transportada até o plasma, por meio de um gás de arraste (no caso, o argônio), no qual os elementos da amostra são excitados, emitindo fótons de energia radiante que serão transformados em sinais elétricos por meio de uma fotomultiplicadora. Um computador acoplado ao espectrômetro converte os sinais em unidades de concentração (% , ppm, ppb) que podem ser lidas diretamente na tela.

### **Plasma (ICP)**

O plasma é um gás parcialmente ionizado, formado eletromagneticamente por indução de radiofrequência acoplado ao gás argônio e usado como fonte de excitação para análise quantitativa de amostras líquidas e sólidas.

Na Figura 17 tem-se representado o esquema da tocha (quartzo) que é a configuração que sustenta o plasma, circundada por uma bobina de indução (resfriada a água ou ar) através da

qual a energia de 2 a 3 kW é fornecida, sendo o gerador de frequência de 27 ou 40 MHz [Charles e Fredeen, 1997].

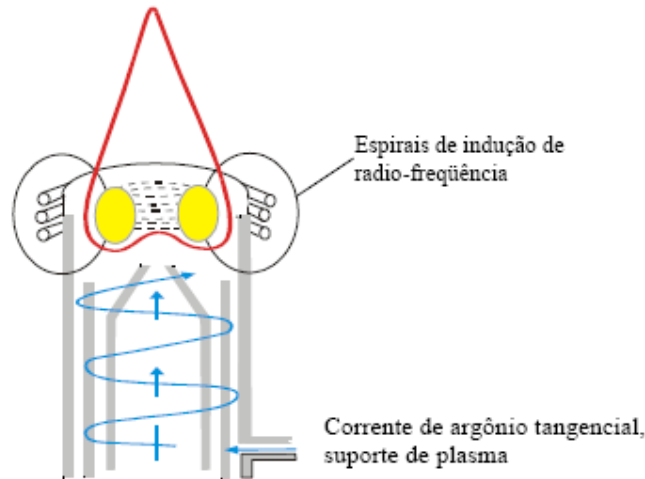


Figura 17: Diagrama esquemático de uma fonte de plasma de argônio.

A tocha consiste de três tubos concêntricos. O fluxo de argônio que flui tangencialmente entre o tubo exterior e intermediário (12-18 L/min) é chamado gás refrigerante ou gás do plasma e atua para formar o plasma e refrigerar a tocha. O tubo intermediário carrega o gás argônio auxiliar a cerca de 1,0 L/min. Este fluxo de argônio é ionizado por meio de uma bobina Tesla, que utiliza argônio a 0, L/min. O tubo central é o que conduz a amostra em forma de aerossol para o plasma (0,7-1,5 L/min), chamado de gás de arraste.

O plasma pode ser gerado por baixas frequências (5 MHz), quando a amostra segue a trajetória ao redor da superfície externa. Com frequências da ordem de 30 MHz, é assegurada uma boa configuração do plasma com aerossol da amostra entrando pelo tubo central. A fonte de 40 MHz tem um canal central mais largo e pronunciado, o que permite que a amostra penetre na descarga anular a uma velocidade linear menor e conseqüentemente, aumente o maior tempo de residência no plasma, resultando uma alta tolerância a sólidos dissolvidos e a solventes orgânicos. Outro benefício é que a potência de saída é mais eficientemente acoplada à descarga do plasma, permitindo que o plasma opere a uma potência menor (cerca de 300 a 500 W), ou seja, menor que o plasma de 27 MHz e, portanto com um menor consumo de gás argônio.

O princípio físico da formação de um campo magnético a partir de corrente elétrica que circula por um solenóide é o utilizado para a formação do plasma. A fonte de radiofrequência fornece corrente elétrica que circula pelas espirais da bobina, induzindo um campo magnético oscilante com linhas de forças orientadas radialmente dentro do tubo, formando elipses fechadas.

O campo magnético induzido acelera os elétrons, os quais fluem em trajetórias anulares dentro da tocha produzindo ionização por colisão. Após a ionização, um plasma em forma de chama de vela forma-se perto do topo da tocha [Oliveira, 1998].

### **Preparação de amostras de combustíveis e óleos derivados de petróleo**

Em geral, para se utilizar uma técnica espectrométrica de análise, é necessário que as amostras sejam submetidas a algum tipo de tratamento para que se tornem compatíveis com a técnica utilizada. A escolha desses procedimentos de preparação é crítica para o sucesso de uma metodologia e, assim, vários fatores, tais como a simplicidade, custo, tempo de preparação, perigos de contaminação da amostra, fator de diluição etc, devem ser considerados. Em especial, as análises de petróleo e derivados são, geralmente, um desafio analítico devido à complexidade dessas matrizes, que possuem características tais como alta volatilidade e/ou viscosidade e requerem procedimentos apropriados tanto de preparação quanto para a sua introdução no espectrômetro. Isto significa que uma manipulação prévia é fundamental para transformar essas amostras em formas fisicamente compatíveis com os dispositivos de introdução e também com os sistemas de atomização/vaporização e excitação. O tratamento da amostra também deve vislumbrar a minimização de prováveis interferências da matriz que afetam as características metroológicas do método analítico. Assim, principalmente no caso da espectrometria de emissão atômica com fonte de ICP, o tratamento deve minimizar a carga orgânica introduzida, pois esta diminui a estabilidade do plasma, reduz a energia disponível para ionização e excitação do analito e aumenta o sinal de emissão de fundo, que por sua vez, são fatores que estão ligados à sensibilidade do método e relacionados com a viabilização do uso de procedimentos de calibração que proporcionem exatidão e precisão dos resultados através de uma boa correlação entre os sinais dos padrões e da amostra.

Muito embora os grandes avanços observados na introdução de amostras (vaporização eletrotérmica ou por ablação a laser, suspensões, etc), grande parte das técnicas

espectrométricas requerem que as amostras estejam na forma líquida. Em especial, em ICP OES, as amostras precisam ser introduzidas por meio de um sistema nebulizador/câmara de nebulização, para garantir a formação de um aerossol cujas gotículas sejam pequenas o suficiente para alcançar o interior do ICP e serem eficientemente vaporizadas [Olesik, 1996].

Sabe-se que a introdução de grande quantidade de carbono altera as características do plasma e pode diminuir a sensibilidade das medidas [Bettinelli et al., 1995]. Quando se trabalha com óleo diluído em solvente orgânico elimina-se o problema causado pela viscosidade do óleo, mas ainda se introduz no equipamento elevado teor de carbono. Embora a diluição seja um procedimento simples, rápido e que pode ser automatizado, ela requer algumas alterações nos componentes e nas condições instrumentais para sua utilização.

O ajuste de potência também é uma condição imprescindível para a obtenção de resultados precisos e exatos quando amostras diluídas em solventes orgânicos são analisadas [Boorn e Browner, 1982]. Geralmente, potências maiores são utilizadas. No entanto, a desvantagem é que maiores potências de operação implicam em um maior desgaste da tocha de quartzo.

Óleos lubrificantes usados e outros produtos derivados de petróleo podem apresentar grande quantidade de material particulado de diferentes tamanhos, podendo atingir até 100 $\mu$ m ou mesmo maiores [Saba e Rhine, 1981]. Como as partículas não são uniformemente distribuídas, podem influenciar na determinação elementar afetando a exatidão dos resultados quando o preparo de amostra é baseado na diluição com solventes orgânicos. Observa-se uma diminuição na eficiência de nebulização da amostra quando partículas maiores estão presentes. Geralmente, recomenda-se a digestão ácida quando existem partículas maiores que 5  $\mu$ m.

### **Introdução da Amostra líquida**

A forma mais comum para introdução de amostras é pela formação de aerossol gás/líquido num nebulizador. Diversos sistemas de nebulização instalados em câmaras de nebulização de diferentes geometrias têm sido descritos. A formação do aerossol, a seleção de uma porção homogênea de gotas e a condução para o plasma, são de extrema importância para a obtenção de bons resultados. Entre as propriedades do aerossol são importantes: o tamanho e a distribuição das gotículas, as quantidades de amostra e solvente transferidas para

o plasma, as flutuações do sistema de nebulização. A qualidade do aerossol produzido depende do nebulizador, enquanto que a seleção da parte do aerossol transferido para o plasma depende da câmara de nebulização.

A eficiência dos sistemas de introdução de amostras, isto é, a proporção da amostra que realmente é transportada para o plasma, é tipicamente da ordem de 3 a 5 %. A nebulização é uma função complexa dependente de parâmetros físicos, tais como, tensão superficial, viscosidade e densidade do líquido. Estes parâmetros, portanto, devem ser mantidos os mais próximos possíveis para amostras e padrões usados na calibração visando à exatidão dos resultados analíticos [Vieira, 1987].

A amostra é introduzida seguindo na forma de aerossol nos nebulizadores comuns, pneumáticos, ou por nebulizadores ultra-sônicos. O nebulizador de Fluxo Cruzado tem uma boa resistência ao ácido fluorídrico (HF) e não entope facilmente, e suporta solução contendo 5% de sólido. Para soluções com alta concentração de sólido o nebulizador tipo spray (Babington) é o mais adequado. O nebulizador tipo “Meinhard” apresenta uma boa sensibilidade para soluções com concentração de sólidos abaixo de 1%. O nebulizador tipo ultra-sônico requer uma concentração de sólido muito menor do que os nebulizadores pneumáticos (Fluxo Cruzado, Meinhard e Babington), e resulta um aumento de sensibilidade da ordem de 10 a 50 vezes [Alloway e Ayres, 1997].

### **Nebulizador tipo Meinhard**

Existem dois tipos de configuração de nebulizadores “Meinhard” (Figura 18), em função da taxa de operação e do tipo do bocal. A pressão interna varia de 70 a 350 kPa, no momento da entrada do líquido varia de 0,5 a 4 mL/min. A taxa de fluxo de argônio varia de 0,5 a 0,8 L/min, na entrada da solução pode ser obtida uma taxa menor que 0,5 a 1 mL/min [Montaser e Golightly, 1992]. A solução é introduzida por um tubo capilar para uma região de baixa pressão criada pelo fluxo rápido do gás no fim do capilar. A baixa pressão e a alta velocidade do gás é adequada para transformar a solução em aerossol [Charles e Fredeen, 1997].

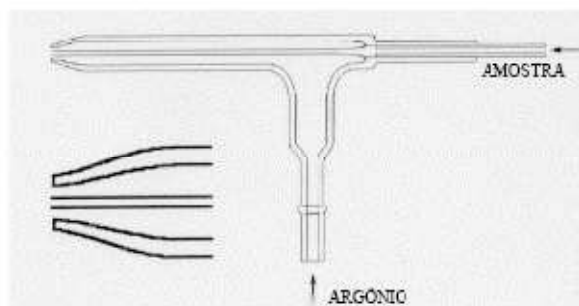


Figura 18: Esquema do nebulizador Meinhard

### Excitação da amostra

A amostra em solução, por meio da nebulização, transforma-se em aerossol o qual após dessolvatação passa a partícula seca que, por volatilização-dissociação, vai para a forma de vapores atômicos–vapores iônicos, os quais são excitados na forma de átomos-íons. O mecanismo de excitação é colisional. A tendência dos elétrons excitados é de voltarem ao estado fundamental e ao fazerem-no, devolvem a energia de emissão, onde os comprimentos de onda são característicos de cada elemento (Figura 19), e a intensidade da linha do espectro de emissão é proporcional à concentração do elemento em determinação [Oliveira, 1998].

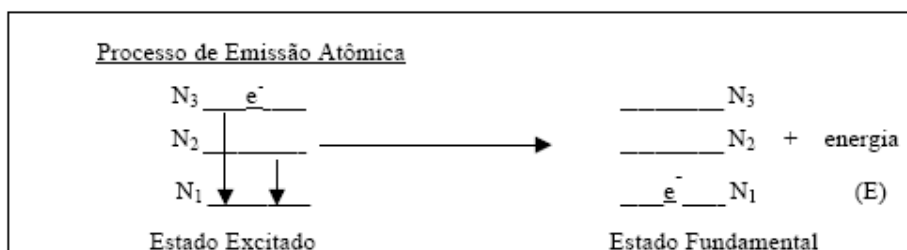


Figura 19: Representação da emissão atômica

### Processamento das amostras no plasma

As soluções quando são nebulizadas formam aerossol que é despejado em uma câmara onde grande parte das gotículas são condensadas. Os componentes da amostra na fase líquida (MX) seguem para a tocha e no transporte ocorre a dessolvatação passando à fase gasosa (MX)g. Em continuação, durante a passagem pelo plasma ocorre a dissociação produzindo

moléculas (MO, MOH, MH, MAr, MN, etc.), átomos (M), íons (M<sup>+</sup>, M<sup>++</sup>), elétrons livres (e), moléculas excitadas (MX<sup>\*</sup>), átomos excitados (M<sup>\*</sup>), íons excitados (M<sup>+\*</sup>) e as radiações decorrentes. O equilíbrio da fase gasosa no plasma é muito complexo, coexistindo as espécies mencionadas envolvidas em diferentes processos [Giné, 1998].

Os estágios pelos quais o analito (componente de interesse ou da propriedade que pode ser detectado pelo método), atravessa até atingir a atomização e ionização estão representados na Figura 20. Primeiramente, a amostra líquida é nebulizada, transforma-se em aerossol, e, no canal central do plasma, sofre dessolvatação passando a sólido. As partículas são, então, volatilizadas (passando a gás) e em seguida as moléculas de vapor são atomizadas (dissociação). Os átomos formados são, então, excitados e ionizados. O analito emerge da tocha como uma mistura de íons e átomos, fragmentos moleculares que podem, ainda, permanecer não dissolvidos. Uma vez que o gás no canal central deixa a tocha, a temperatura começa a cair possibilitando a recombinação dos íons, levando à formação de óxidos [Veiga, 2000].

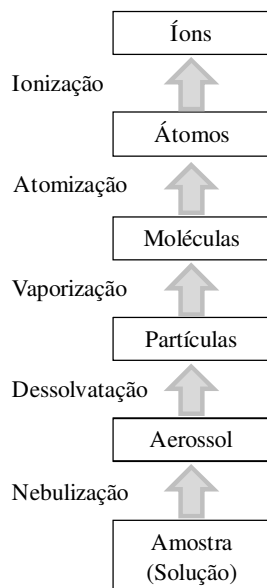


Figura 20: Representação esquemática do processo de atomização para uma amostra líquida

### **Interferências em ICP-OES**

Em termos gerais, em ICP-OES as interferências podem também ser classificadas em interferências espectrais e interferências de matriz. A complexidade do espectro de emissão propicia o aparecimento de interferências espectrais, produzindo falsos valores de

concentração das espécies em análise. Por vezes, observam-se bandas de emissão provenientes de espécies moleculares gasosas em certas regiões do espectro. Outras vezes, verifica-se ainda a emissão de uma radiação contínua devida a recombinação de íons de argônio, ou de outros elementos, com os elétrons livres que existem no plasma. Existem varias alternativas disponíveis para obviar este tipo de interferências como, por exemplo, a utilização de correções matemáticas e a seleção de diferentes comprimentos de onda para a determinação do analito.

As interferências de matriz são provocadas por todos os constituintes da amostra, que não o elemento em estudo, podendo ocasionar a supressão ou o aumento do sinal do analito. As interferências de matriz subdividem-se em vários tipos, podendo ser físicas, químicas e de ionização.

As interferências físicas perturbam a fase de introdução da amostra e produção e transporte do aerossol, afetando a eficiência da nebulização. Alteram de forma significativa o desempenho analítico, provocando uma diminuição drástica da intensidade das riscas. Estão associadas a características da amostra como viscosidade, tensão superficial e tensão de vapor (presença de compostos orgânicos). Estas interferências podem ser minimizadas através da utilização de padrões de calibração cuja composição simule a da matriz da amostra.

As interferências químicas ocorrem durante o processo de atomização e dificultam a produção de átomos livres do elemento em análise. São causadas pelo aparecimento de espécies refratárias a dissociação térmica. Em ICP-OES, este tipo de interferência não tem muita expressão devido à atmosfera inerte em que o processo de atomização ocorre e as temperaturas muito elevadas do plasma.

As interferências de ionização são as que se devem a perturbações no equilíbrio entre átomos e íons do elemento em causa. Este tipo de interferência pode ser minimizado através da adição as amostras e aos padrões de uma quantidade significativa de um sal de um elemento facilmente ionizável (metal alcalino).

### **Deteção de elementos a partir da técnica de ICP-OES**

Como explicado anteriormente, o espectrômetro quantifica a quantidade de luz gerada a cada frequência e calcula a concentração dos elementos contidos na amostra. Johnson e Spurlock (2009) apresentam uma tabela (Tabela 5) com a procedência típica dos principais



elementos se referindo a situações de desgaste, contaminantes e os próprios aditivos adicionados ao óleo novo, que são detectados pela técnica de espectrometria.

Tabela 5: Perfil típico dos elementos por espectrometria

Elementos	Desgaste	Contaminantes	Aditivo
<b>Alumínio (Al)</b>	X	X	
<b>Boro (B)</b>		X	X
<b>Cálcio (Ca)</b>		X	X
<b>Cobre (Cu)</b>	X	X	X
<b>Cromo (Cr)</b>	X		
<b>Ferro (Fe)</b>	X	X	
<b>Chumbo (Pb)</b>	X		
<b>Magnésio (Mg)</b>		X	X
<b>Molibdênio (Mo)</b>	X		X
<b>Fósforo (P)</b>		X	X
<b>Potássio (K)</b>		X	
<b>Silício (Si)</b>		X	X
<b>Sódio (Na)</b>		X	X
<b>Estanho (Sn)</b>	X		
<b>Zinco (Zn)</b>	X		X

De acordo com as matérias-primas que compõem o conjunto móvel do motor, foco deste estudo, pode-se elencar os metais provavelmente relacionados à origem do desgaste, conforme a Tabela 6.

Tabela 6: Fontes de desgaste do motor em estudo

Elementos	Origem do desgaste
Al	casquilhos, pistões, bomba de óleo lubrificante, cabeçote
Cr	casquilhos, anéis
Cu	casquilhos, mancais, buchas
Fe	bloco de cilindros, casquilhos, pino de pistão, bielas, virabrequim, anéis, eixo comando de válvulas, guias e sedes
Pb	casquilhos
Si	bloco de cilindros, cabeçote, pistões, sujeira, poeira
Sn	casquilhos

## 2.8. Métodos de Análise Exploratória

O tratamento de resultados contendo várias amostras e variáveis pode ser extremamente trabalhoso e ainda não permitir a extração completa de informações do sistema. Para resolver este problema, existem métodos multivariados de análise, os quais possibilitam a visualização do conjunto de dados como um todo, permitindo um entendimento completo de sistemas complexos, extraindo informações úteis pela avaliação de padrões de comportamento no conjunto de dados.

Métodos de Análise Exploratória ou Reconhecimento de Padrões são métodos de classificação baseados nas diferenças das propriedades de interesse das amostras [Brereton, 2009]. De uma maneira geral, eles podem ser classificados como métodos supervisionados, como por exemplo, *K-Nearest Neighbor* (KNN) e *Self-Independent Modeling of Class Analogy* (SIMCA), ou não-supervisionados, como por exemplo, *Principal Component Analysis* (PCA) e *Hierarchical Cluster Analysis* (HCA) e permitem a interpretação multivariada de conjuntos de dados complexos por meio de gráficos bi ou tridimensionais. Nos métodos supervisionados é necessário que exista alguma informação inicial sobre a identidade das amostras para a formação das classes e o objetivo é desenvolver um modelo baseado nas informações contidas nas amostras. Por outro lado, nos métodos não supervisionados, a separação de classes acontece sem a necessidade de informações iniciais sobre a natureza das amostras e o objetivo é encontrar agrupamentos naturais entre amostras semelhantes. Neste trabalho, será utilizado o método PCA de análise por componentes principais.

### 2.8.1. Análise por Componentes Principais (PCA)

Segundo Verdinelli (1980), a análise de componentes principais tem a finalidade de substituir um conjunto de variáveis correlacionadas por um conjunto de novas variáveis não-correlacionadas, sendo essas combinações lineares das variáveis iniciais e colocadas em ordem decrescente por suas variâncias, de acordo com a expressão a seguir.

$$\text{VAR CP1} > \text{VAR CP2} > \dots > \text{VAR CPP}$$

Segundo Hakwins (1974), em muitos casos, para a detecção de erros, a utilização de análise de componentes principais poderá ser tão eficiente quanto a utilização de dados originais, principalmente porque os vetores expressarão o comportamento conjunto das variáveis em estudo.

Algebricamente, componentes principais são combinações lineares particulares das “p” variáveis aleatórias  $X_1, X_2, \dots, X_p$ . Geometricamente, essas combinações lineares representam a relação de um novo sistema de coordenadas obtido por deslocamento e rotação do sistema original com  $X_1, X_2, \dots, X_p$  como eixos. Os novos eixos representam as direções com variabilidade máxima e fornecem uma descrição mais simples e mais parcimoniosa da estrutura de covariância.

Os componentes principais dependem da matriz de correlação ( $r$ ) ou da matriz de covariâncias ( $S$ ) de  $X_1, X_2, \dots, X_p$ . O seu desenvolvimento não necessita da suposição de normalidade.

O processo para obtenção de “p” componentes principais está representado na Figura 21.

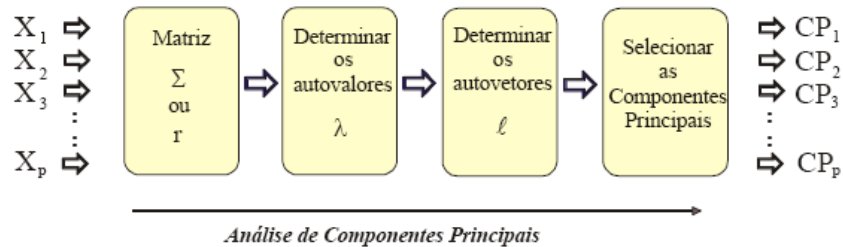


Figura 21: Esquema para obtenção das “p” componentes principais.

Matematicamente, na Análise de Componentes Principais, a matriz  $X$  é decomposta em um produto de duas matrizes, denominadas *scores* ( $T$ ) e *loadings* ( $P$ ), mais uma matriz de erros ( $E$ ), como mostrado na equação:

$$X = TP^T + E$$

Os *scores* representam as coordenadas das amostras no sistema de eixos formados pelos Componentes Principais (PC). Cada PC é constituída pela combinação linear das variáveis

originais e os coeficientes (pesos) da combinação são denominados *loadings*. Matematicamente, os *loadings* são os cossenos dos ângulos entre as variáveis originais e os Componentes Principais, representando, portanto, o quanto cada variável original contribui para uma determinada PC [Wold, 1987; Brereton, 2009]. A representação gráfica das componentes principais está ilustrada na Figura 22.

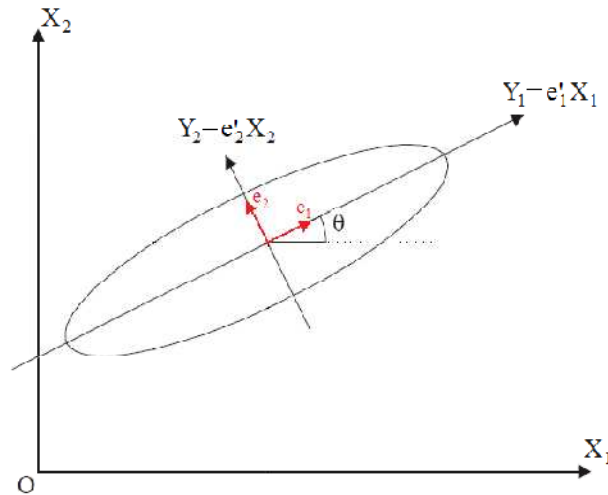


Figura 22: Ilustração do direcionamento dos primeiros dois Componentes Principais no método PCA.

A Primeira Componente Principal (PC1) é traçada no sentido da maior variação no conjunto de dados; a segunda (PC2) é traçada perpendicularmente à primeira, com o intuito de descrever a maior porcentagem da variação não explicada pela PC1 e assim por diante. Enquanto os *scores* representam as relações de similaridade entre as amostras, os *loadings* indicam a contribuição de cada variável para a formação das PC. Através da análise conjunta do gráfico de *scores* e *loadings*, é possível verificar quais variáveis são responsáveis pelas diferenças observadas entre as amostras.

O número de PC a ser utilizado no modelo PCA é determinado pela porcentagem de variância explicada por cada PC. Assim, seleciona-se um número de PC de tal maneira que a maior porcentagem da variação presente no conjunto de dados originais seja capturada.

As novas variáveis geradas (componentes principais) possuem independência estatística e são não correlacionadas, o que favorece, e muito, a análise de dados envolvendo Controle

Estatístico de Processos, cuja correlação entre as variáveis existe em função do efeito conjunto, e a análise de componentes principais trabalhará desconsiderando esse efeito [Hawkins, 1974].

### **3. Parte Experimental**

Os experimentos foram realizados na empresa MWM INTERNATIONAL Motores, em Canoas/RS, com foco nas linhas de produto HS (*High Speed*), motor de médio porte série NGD3.0E (eletrônico de alta rotação) e MS (*Medium Speed*), motor de grande porte série NGD9.3E (eletrônico de média rotação).

Atualmente, 100% dos motores produzidos passam por ensaio funcional em dinamômetros para medir a potência, torque, temperaturas e pressões em diversos ciclos de funcionamento, que é quesito necessário para sua aprovação e liberação aos clientes. Este ensaio é de curta duração, cerca de 8 a 10 minutos (HS) e 20 a 30 minutos (MS), porém, é neste ensaio que se verifica o atendimento aos parâmetros de desempenho. Por experiência, é sabido que nem todas as falhas por desgaste são detectáveis em dinamômetro. Um princípio de desgaste entre componentes pode não gerar alterações nos parâmetros de desempenho do ensaio funcional de produção (amaciamento), porém pode progredir e apresentar falha catastrófica em poucos minutos a mais de funcionamento.

A análise de metais dissolvidos em óleo lubrificante pode ter aplicação direta nos processos internos de detecção de falha após o ensaio funcional, uma vez que o método é sensível a pequenas variações de metais dissolvidos no óleo que representam o desgaste do motor em funcionamento. Desta forma, contribui para o processo decisório de aprovação ou rejeição do lote do motor avaliado.

#### **3.1. Materiais e Métodos**

Neste capítulo serão descritos os equipamentos e técnicas utilizadas, assim como os materiais empregados para a realização dos ensaios.

##### **3.1.1. ICP-OES: Equipamento e Condições de Operação**

As determinações de metais foram feitas por ICP-OES, espectrofotômetro de emissão óptica em fonte de plasma indutivamente acoplado, modelo 725-ES da marca VARIAN

(Figura 23), equipado com nebulizador pneumático (Meinhard) com câmara de nebulização ciclônica e tocha com tubo injetor de quartzo de 2 mm de diâmetro interno. O plasma foi gerado a partir de argônio 99,998% de pureza, responsável por gerar um plasma estável e quimicamente inerte.

As determinações dos elementos Fe, Al, Cu, Cr, Pb, Si e Sn foram executadas com detecção simultânea e configuração radial, seguindo a norma ASTM D5185-05.

Os parâmetros instrumentais aplicados estão apresentados na Tabela 7.



Figura 23: Foto do Espectrofotômetro, VARIAN 725-ES.

Inicialmente foram elaborados programas analíticos para a determinação de todos os elementos de interesse. O equipamento dispõe de recursos que permitem fazer uma escolha criteriosa das linhas de emissão a serem utilizadas em cada elemento.

Empregando-se os resultados de intensidade observados para os padrões, foram construídas curvas de calibração para todos os metais estudados através de um modelo linear.

A linearidade em um método analítico é a capacidade de se obter resultados diretamente proporcionais às concentrações dos analitos em amostras, em uma faixa de concentração específica [INMETRO DOQ-CGCRE-008, 2003]. Essa linearidade é determinada pela análise de uma série de padrões que abrangem a faixa de concentração de interesse gerando uma curva de calibração. O coeficiente de correlação da reta gerada pela curva de calibração deve ser igual ou maior que 0,99.

Tabela 7: Parâmetros instrumentais usados nas determinações por ICP-OES.

Parâmetro	Valor
Potência (kW)	1,4
Fluxo do plasma (L/min)	15
Fluxo auxiliar (L/min)	2,25
Pressão do nebulizador (KPa)	200
Altura da fenda (mm)	10
Intervalo de tempo entre réplicas (s)	3
Tempo de estabilização para início da leitura (s)	20
Tempo de leitura da amostra (s)	60
Rotação da bomba (rpm)	15
Tempo de lavagem (s)	40
Comprimentos de onda (nm)	Al = 396,152 Cr = 267,716 Cu = 324,754 Fe = 259,940 Pb = 220,353 Si = 288,158 Sn = 189,925

Os modelos foram avaliados empregando-se o coeficiente de correlação (r). Todos os modelos apresentaram  $r > 0,99$ , o que pode ser observado pela linearidade entre o incremento de intensidade com o incremento de concentração (Figura 23).

Foram construídas curvas analíticas com cinco soluções-padrão (0,1; 0,2; 0,4; 0,8 e 1,6 ppm) a partir do padrão orgânico multielementar da marca Conostan (SCP Science, Canadá) com concentração de 500 ppm dos metais Ag, Ca, Fe, Na, Si, Zn, Al, Cd, Mg, Ni, Sn, B, Cr, Mn, P, Ti, Ba, Cu, Mo, Pb e V. As soluções-padrão e as amostras em estudo foram diluídas com querosene baixo odor na proporção 1:10 e lidas no ICP-OES.

A curva analítica obtida é representada pela equação da reta, sendo a concentração do metal dada pela equação [Santos, 1999]:

$$\text{Concentração do metal (ng/mL)} = \frac{I_r - A_0}{A_1}$$

Onde:

$A_0$  = coeficiente linear;

$A_1$  = coeficiente angular da reta;

$I_r$  = intensidade relativa da emissão do metal.



Na Figura 24, vê-se a curva analítica de calibração do alumínio obtida a partir da medição dos padrões, cuja equação da reta é:

$$\text{Concentração do metal (ng/mL)} = \text{—————}$$

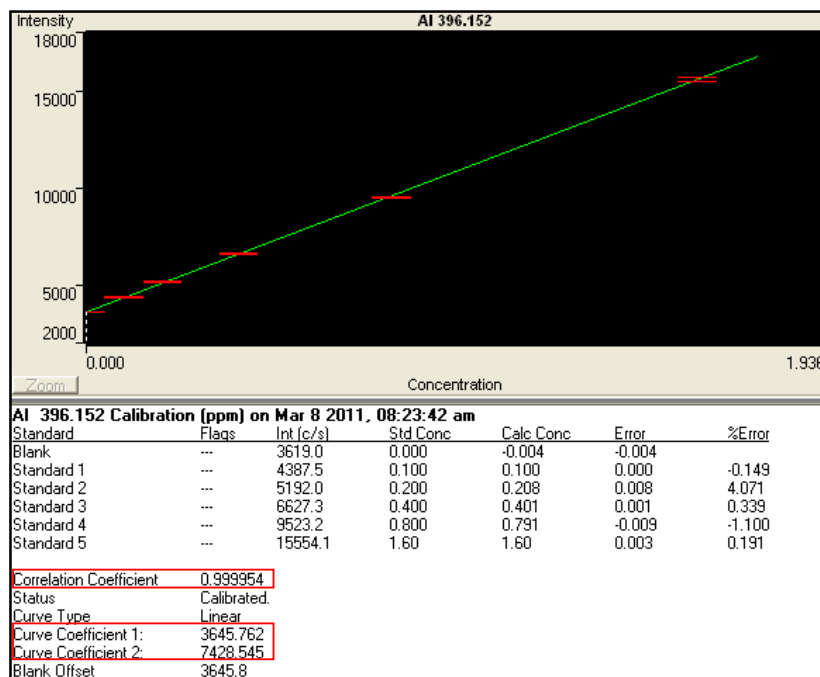


Figura 24: Imagem da tela processada pelo *software* ICP Expert™ II (VARIAN, Canadá)

A mesma curva analítica foi utilizada para quantificação das amostras analisadas no mesmo ciclo de operação (*set up*). As amostras coletadas de diferentes motores não necessariamente foram analisadas no mesmo dia ou ciclo de operação.

Os coeficientes de correlação, limite de detecção e limite de quantificação utilizados para a análise dos metais estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8: Coeficiente de correlação, limite de detecção e quantificação dos analitos metálicos.

Analito	Limite de Detecção (ng/mL)	Limite de Quantificação (ng/mL)	Coeficiente de correlação
Al	0,0017	0,0056	0,999868
Cr	0,0018	0,0058	0,999978
Cu	0,0009	0,0031	0,999853
Fe	0,0031	0,0102	0,999988
Pb	0,0203	0,0670	0,999553
Si	0,0168	0,0555	1,000000
Sn	0,0631	0,2081	0,999943

Entende-se por limite de detecção o menor valor de concentração do analito. O limite de quantificação é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão. Os coeficientes de correlação indicam um modelo bem ajustado (próximo de 1), com uma boa concordância entre os valores previstos pelo modelo proposto e os valores experimentais.

A precisão e a exatidão que afetam os parâmetros e eficiência do método analítico em termos de variação percentual foram verificadas pela determinação da concentração das espécies de interesse utilizando material de referência padrão, que é uma mistura de concentração conhecida utilizada para calibração do equipamento (Tabela 9). As amostras foram preparadas e analisadas em dias distintos.

Tabela 9: Reprodutibilidade, precisão e desvio padrão relativo.

Analito	Concentração		D.P.R. (%)
	Padrão (ng/mL)	Encontrado* Média +/- DP (ng/mL)	
Al	0,8	0,774 ± 0,002	0,32
Cr	0,8	0,814 ± 0,013	1,58
Cu	0,8	0,752 ± 0,007	0,88
Fe	0,8	0,812 ± 0,022	2,74
Pb	0,8	0,804 ± 0,035	4,33
Si	0,8	0,804 ± 0,030	3,77
Sn	0,8	0,731 ± 0,090	12,35

\*n (tamanho da amostra) = 5

Vê-se que o desvio padrão relativo é inferior a 4,33% para todos os elementos estudados, com exceção do estanho que é de 12,3%. Isto demonstra a instabilidade do elemento frente a esta técnica pelo menos a baixas concentrações, o que também é evidenciado pelo erro em percentual calculado na determinação da curva de calibração que é aproximadamente zero em concentração superior a 1,6 ppm. A repetibilidade é expressa como o desvio padrão relativo (D.P.R.) a partir de uma série de replicatas (n = 5).

### **3.1.2. Reagentes, Soluções e Materiais**

O padrão multielementar organometálico, Conostan S-21 (Conoco, PoncaCity, OK, USA) com concentração dos analitos de 500 ppm foi usado para preparação de padrões de óleo lubrificante utilizando a metodologia da diluição direta com solvente orgânico (querosene).

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico e sem posterior purificação. Água deionizada em um sistema Milli Q, fornecido pela Millipore Corporation, foi usada na limpeza do material.

### **3.1.3. Preparo das amostras de óleo lubrificante**

Para que a análise do óleo usado seja eficaz, a amostra que está sendo analisada deve ser representativa do sistema e sem contaminações externas. A coleta deve ser realizada quando o óleo ainda está quente e homogêneo.

A coleta de amostras (Figura 25) deve seguir uma sistemática de amostragem a fim de garantir a representatividade da concentração das partículas:

- Coletar sempre do mesmo ponto com uma seringa (Figura 26) através do tubo da vareta de óleo até atingir o volume presente no cárter;
- Logo após o ensaio funcional em dinamômetro com o motor ainda quente coletado em até 30 minutos após conclusão do ensaio funcional.
- Utilizar frascos limpos de polietileno descartáveis;

- Proceder o descarte da coleta da primeira amostra para evitar contaminação com resquícios de amostras coletadas anteriormente;

- Coletar a segunda amostra que deve ser transferida para um recipiente limpo, isento de impurezas e com tampa.

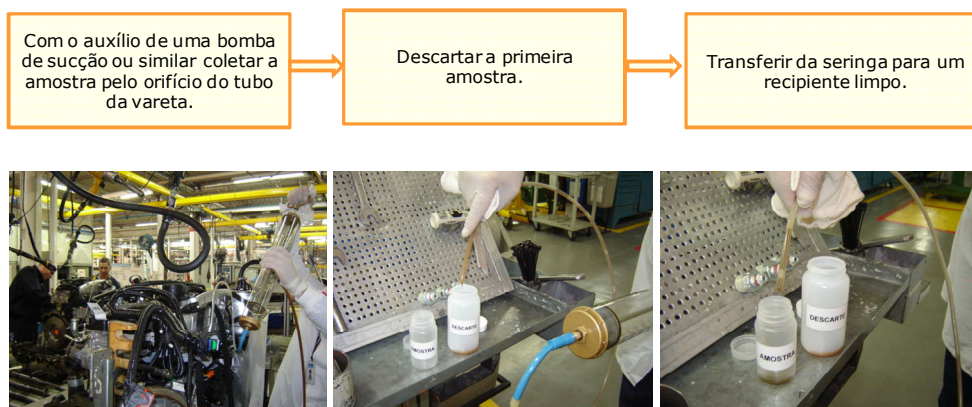


Figura 25: Mapeamento do processo de coleta

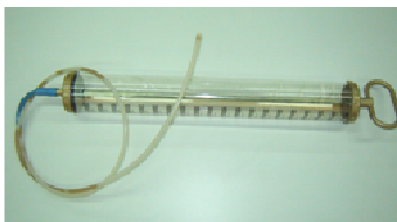


Figura 26: Seringa utilizada para coleta de óleo dos motores

Todas as amostras e padrões foram preparados em recipientes descartáveis de polipropileno de 60 ml da Marca Brand. Procedimentos específicos para cada amostra são descritos a seguir, conforme documento IT-8222.2717, disponível no Sistema de Documentação da empresa.

De acordo com o procedimento de operação do equipamento, as amostras devem ser homogeneizadas e os padrões preparados a partir do padrão organometálico CONOSTAN S-21 500 ppm, utilizando 10% da massa total a ser preparada, com óleo mineral 75Cst e querosene, com a seguinte relação:

$C1.M1 = C2.M2$  , em que:

**C1** = concentração desejada para o padrão em ppm;

**M1** = massa final do padrão preparado com óleo mineral e querosene;

**C2** = concentração do Conostan S-21;

**M2** = massa a ser pesada do Conostan S-21.

A diluição das amostras, também na proporção 1:10, foi realizada utilizando 1 g de óleo a ser analisado e diluído em até 10 g de querosene.

A diluição se faz necessária, pois a viscosidade do óleo impede a total transferência da amostra até o nebulizador e, caso a transferência fosse possível, provavelmente haveria entupimento do nebulizador e o filme de óleo aderido nas paredes dos tubos do equipamento influenciaria as determinações posteriores, que é conhecido como efeito de memória.

#### **3.1.4. MEV/EDX**

As análises de MEV/EDX foram realizadas no equipamento da marca HITACHI, modelo TM-1000, *tabletop microscope*.

#### **3.1.5. Preparação de Motores para simulação de falha**

Foram estudadas amostras de óleo retiradas de dois motores de produção aprovados após o ensaio funcional de amaciamento de aproximadamente 10 minutos.

Os motores foram preparados a fim de reproduzir a falha comumente encontrada em motores de combustão interna, que é o engripamento de biela. Para tal propósito, simulou-se a contaminação do sistema tribológico casquilho-moente considerando duas situações típicas: Contaminação por partícula única e contaminação por inúmeras partículas, conforme Figuras 27 e 28.

As partículas metálicas simulam impurezas provenientes da região de fechamento da capa da biela.



Figura 27: a) Partícula de aço de aproximadamente 2mm; b) partícula sobre o moente do virabrequim simulando uma impureza oriunda do fechamento da biela.



Figura 28: a) Partículas de ferro fundido de tamanho médio 1 mm e peso 23 mg; b) partículas sobre o moente do virabrequim simulando impurezas oriundas do fechamento da biela.

As partículas contaminantes foram obtidas da caixa de limalha do processo de usinagem de biela da empresa e selecionadas segundo tamanhos tipicamente encontrados em peças novas de produção.

### 3.2. Dados históricos de amostras de óleo lubrificante

As informações a seguir são referentes às análises realizadas pelo emprego da técnica de ICP-OES em motores em escala de produção conforme método previamente descrito no capítulo 3.1. Esta técnica é utilizada em todas as linhas de produto da empresa, em caráter amostral. Para a análise do histórico optou-se pelas famílias de motores NGD 3.0 E (*High Speed*, médio porte) e NGD 9.3 E (*Medium Speed*, grande porte) para posterior investigação de perfil de desgaste a partir da concentração de metais dissolvidos no óleo lubrificante.

Os dados foram dispostos em gráficos de série temporal, mostrados nas Figuras 29 e 30.

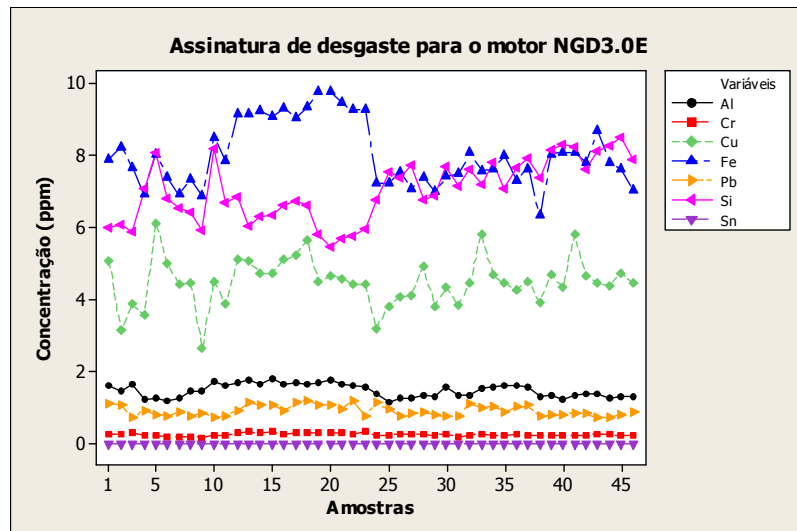


Figura 29: Histórico de dados para Al, Cr, Cu, Fe, Pb, Sn e Si para o motor NGD3.0E

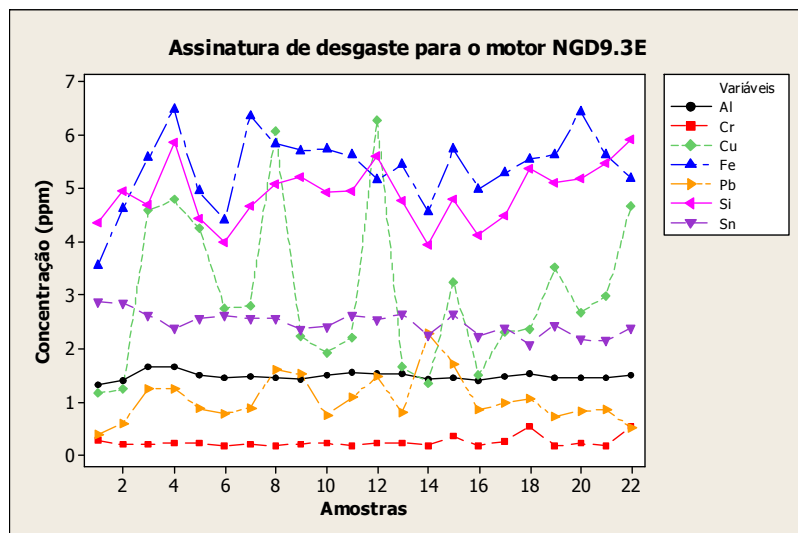


Figura 30: Histórico de dados para Al, Cr, Cu, Fe, Pb, Sn e Si para o motor NGD9.3E

É possível observar uma nítida diferença de perfil das curvas de concentração havendo aqui a oportunidade de se definir o conceito de assinatura de desgaste. A assinatura de desgaste de um componente, mecanismo ou motor é explicada pela quantidade de metais dissolvidos no óleo lubrificante após determinada condição de funcionamento sob um ciclo específico de trabalho no tempo. No caso dos motores avaliados, as assinaturas de desgaste estão relacionadas ao seu ciclo de amaciamento, que se refere aos primeiros minutos de funcionamento.



## **4. Resultados**

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes ao desenvolvimento e aplicação da técnica analítica proposta.

O estudo experimental foi dividido em etapas distintas: análise estatística dos dados históricos disponíveis com a utilização de cartas de controle estatístico de processo; análise do *background* do óleo novo; tratamento univariado dos resultados de concentração de metais em óleo oriundo de motores falhados; análise da concentração de metais em óleos oriundos de motores falhados com o auxílio da análise de componentes principais e análise da morfologia e composição das partículas oriundas de motores falhados via MEV/EDX.

Os dados foram analisados com o auxílio do programa estatístico *Minitab*, 2007.

### **4.1. Tratamento univariado dos dados históricos de amostras de óleo lubrificante**

Foi realizado um estudo estatístico univariado dos resultados das análises de óleo de motores aprovados no ensaio funcional a fim de se conhecer a assinatura de desgaste normal de motores de produção de forma a servir de parâmetro para a tomada de decisão. O tratamento univariado leva em consideração a distribuição de apenas uma variável, individualmente.

Os dados foram dispostos em cartas de controle I-MR para analisar-se individualmente os valores obtidos em relação à média e identificar possíveis causas especiais.

Conforme Owen (1989), o Controle Estatístico de Processos é considerado uma das formas de controle de processo preventivo. Resumidamente, constitui-se da utilização de técnicas estatísticas para se controlar o processo. Por técnicas estatísticas entende-se a coleta, a representação e a análise de dados de um processo.

Segundo Montgomery (1985), o número de amostras para gerar os limites históricos em uma carta de controle deve ser, pelo menos, entre 20 e 25 amostras.

Visando a utilização de uma ferramenta que auxilie de forma eficaz a análise da variação das concentrações dos metais analisados, optou-se por utilizar a carta de controle, ferramenta

básica do CEP (Controle Estatístico de Processos), resultante do trabalho de Shewhart nos laboratórios da BELL, na década dos anos de 1920.

A partir dos resultados das análises de óleo obtiveram-se os gráficos de controle (Figuras 31 a 36). Vê-se na Tabela 10 a estatística descritiva das concentrações dos metais analisados no total de amostras.

Tabela 10: Estatística descritiva da concentração dos metais considerando o total de amostras.

Elementos	Ensaios	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão
Al	46	1,15	1,80	1,47	0,18
Cr	46	0,15	0,34	0,25	0,04
Cu	46	2,66	6,13	4,49	0,68
Fe	46	6,34	9,76	8,03	0,89
Pb	46	0,71	1,20	0,91	0,15
Si	46	5,47	8,50	7,03	0,85
Sn	46	<LQ	<LQ	-	-

LQ - Limite de Quantificação

A presença do estanho é verificada em todas as análises de óleo e o seu resultado em 100% das amostras oriundas de motores conformes é inferior ao limite de quantificação do método, que é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão (0,2082 ppm). Isto se deve à baixa taxa de dissolução do estanho em função do sistema tribológico casquilho-moente operar fora da condição limítrofe de lubrificação. Para os casos nos quais o regime de lubrificação hidrodinâmico é rompido, esperam-se teores de estanho acima do limite de quantificação do método.

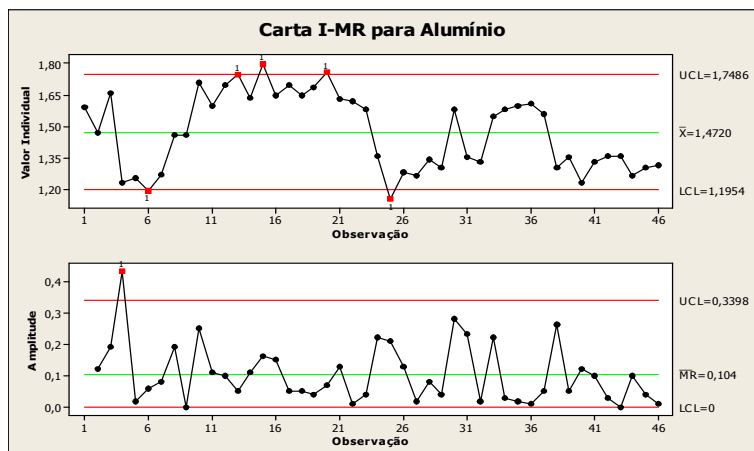


Figura 31: Gráfico de controle para o Alumínio

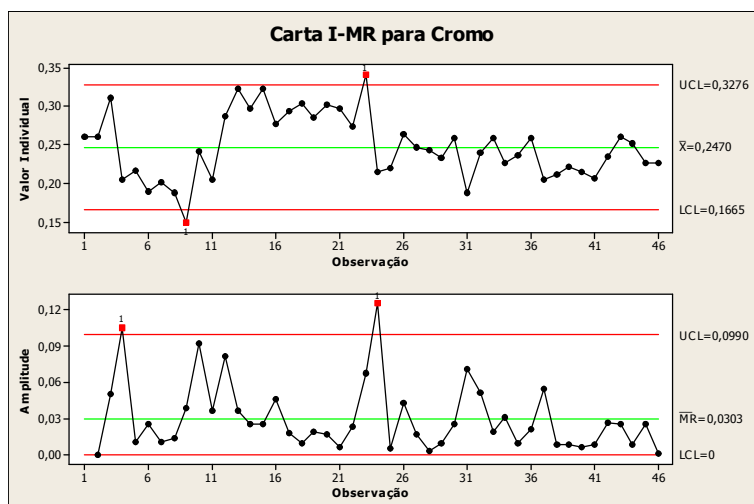


Figura 32: Gráfico de controle para o Cromo

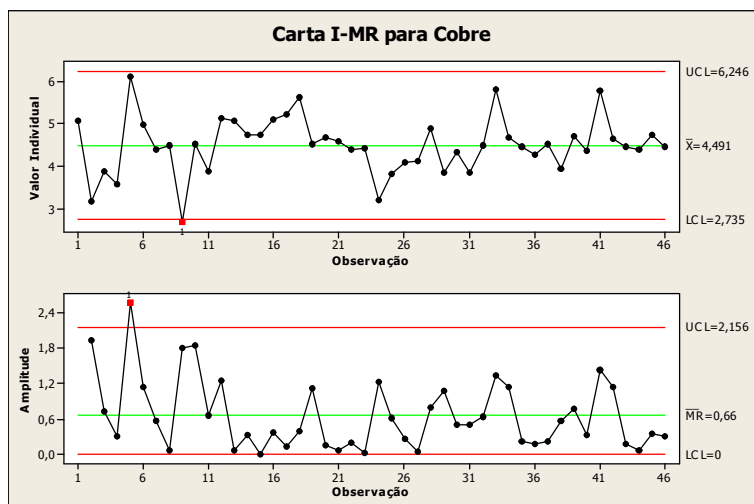


Figura 33: Gráfico de controle para o Cobre

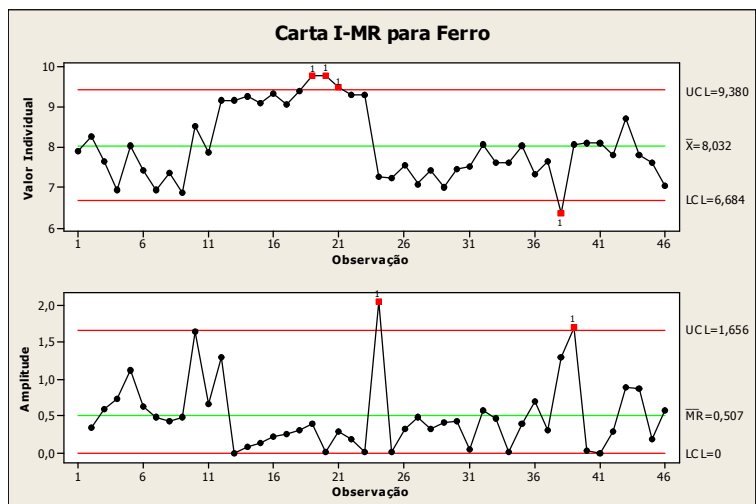


Figura 34: Gráfico de controle para o Ferro

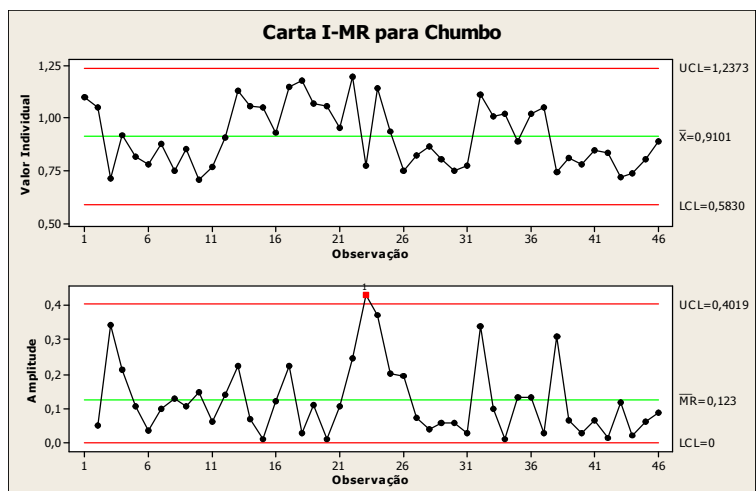


Figura 35: Gráfico de controle para o Chumbo

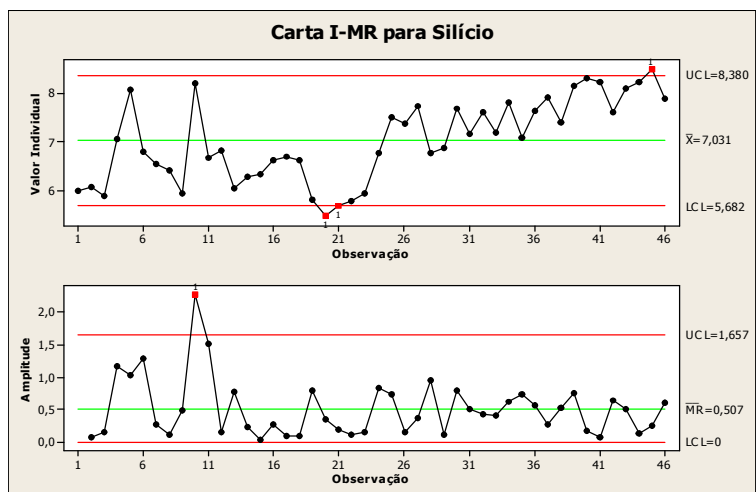


Figura 36: Gráfico de controle para o Silício

Nas cartas de controle das concentrações de metais observou-se a presença de causas especiais, que são os pontos em vermelho acima e abaixo dos limites superior e inferior de controle, respectivamente. E podem ser explicadas pela categorização das causas potenciais conforme o Diagrama de Causa e Efeito (Figura 37).

As linhas vermelhas dos gráficos se referem ao limite inferior (LCL – *Lower Control Limit*) e ao limite superior de controle (UCL – *Upper Control Limit*) e a linha verde é a média das amostras. Os limites de controle não são limites de especificação, mas refletem a variabilidade natural do processo, funcionando somente como indicadores de causas especiais de variação. Com 95% de confiança podemos dizer que 99,73% de todos os valores individuais observados deverão estar entre os limites de controle determinados a partir de três desvios padrões acima e abaixo da média.

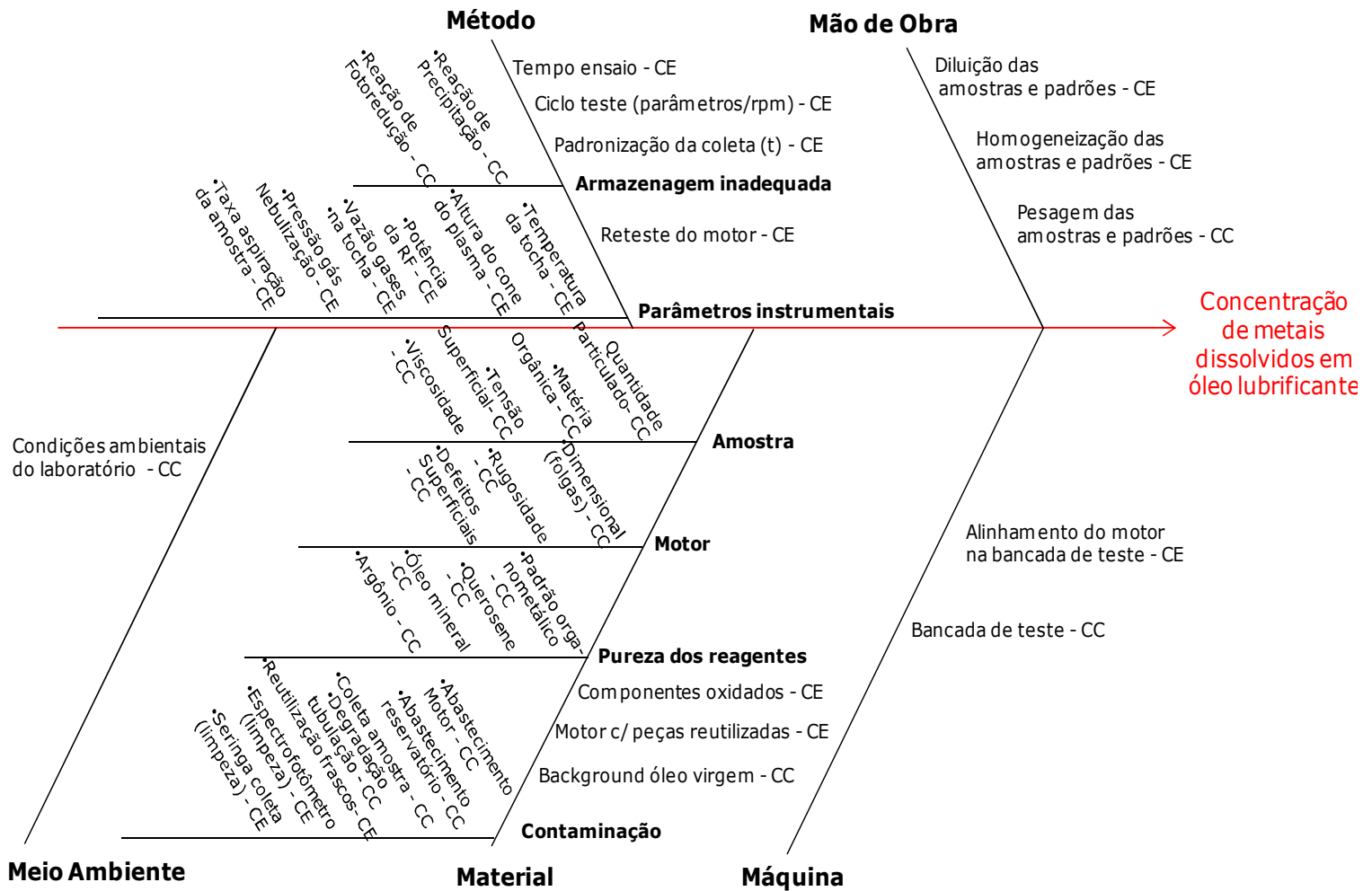
Qualquer ponto do gráfico que fique fora destes limites é considerado decorrente de uma causa especial que deve ser identificada e, caso seja fonte de problema, combatida. Porém, não necessariamente estes pontos fora dos limites de controle estão fora dos limites aceitáveis e, portanto, podem não significar um problema. Isto se deve ao fato de que no tratamento univariado dos dados não há análise de variância total das variáveis.

A partir da categorização das causas potenciais fica evidente que, por exemplo, nas categorias Material e Máquina, existem poucas oportunidades de intervenção e fazem parte da variabilidade inerente ao processo produtivo (Causas Comuns). Já na categoria *Método e Mão de obra* têm-se variáveis derivadas da atuação de causas específicas e controláveis sobre o processo (Causas Especiais).

Cabe aqui também expor que o erro aleatório é aquele que normalmente é gerado por variações imprevisíveis de grandezas que influem no resultado da medição e pode ser definido como causa comum de variabilidade do processo. O erro sistemático é definido como um componente de erro que, no decorrer de um número de análises do mesmo mensurando, permanece constante ou varia de forma previsível, e é considerado como causa especial.

Efeitos que mudam sistematicamente de magnitude durante uma série de análises em decorrência, por exemplo, de controle inadequado das condições experimentais, são geradores de erros sistemáticos, que não são constantes.

Figura 37: Diagrama Causa e Efeito. CC – Causa Comum e CE – Causa Especial.



A fim de identificar a relevância de cada categoria (*Material, Método, Mão de Obra, Máquina e Meio Ambiente*) no resultado de metais dissolvidos no óleo lubrificante, realizou-se uma análise qualitativa de interação das variáveis identificadas a partir de uma Matriz de Correlação (Tabela 11). Pontuou-se um (1) para aquelas variáveis que influenciam no resultado e zero (0) para aqueles não influenciam no resultado de metais dissolvidos no óleo lubrificante.

A análise aponta como principal categoria de influência o *Material*, seguido de *Método* e *Mão de Obra*. Porém, conforme exposto anteriormente na análise do Diagrama Causa e Efeito, grande parte das fontes de variação da categoria *Material* está ligada a causas comuns. Enquanto que, para as categorias *Mão de Obra* e *Método*, está ligada a causas especiais, que possui maior oportunidade de controle uma vez identificada sua origem.

Uma vez que as amostras de óleo foram coletadas de motores produzidos em diferentes dias, sofrendo a influência de *Material* (como, por exemplo, diferentes lotes de peças), e também foram analisadas em diferentes datas, sofrendo a influência de *Método* e *Mão de obra* (como, por exemplo, *set up* do equipamento e preparação de amostras), reordenaram-se os dados segundo a data de análise (Figuras 38 a 43).

Tabela 11: Matriz de Correlação das variáveis entre si

Fatores controláveis e Fatores Não controláveis que influenciam no resultado da análise de óleo lubrificante	Dimensional dos componentes (folgas)																7
	1	0	1	1	1	0	1	0	1	0	1	1	0	0	0	0	
Dimensional dos componentes (folgas)	1	0	1	1	1	0	1	0	1	0	1	1	0	0	0	0	
Rugosidade	0	1	0	1	1	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	
Defeitos superficiais (batidas)	0	0	1	1	1	0	1	0	1	1	1	0	0	0	0	0	
Motor com peças reutilizadas	0	0	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	
Coleta da amostra	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Óleo Mineral	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Quantidade de particulado / matéria orgânica	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	
Tensão superficial	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Viscosidade	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	
Reação de precipitação	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Reação de fotoredução	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Temperatura da tocha	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Altura do cone do plasma	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Potência incidente fornecida pela fonte de RF	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Vazões dos gases na tocha	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Pressão do gás de nebulização	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Taxa de aspiração da amostra	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Padronização do momento para coleta da amostra após ensaio do motor	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Diluição das amostras e padrões	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Homogeneização	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Alinhamento do motor na bancada de teste	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
TOTAL	1	1	2	4	4	1	3	0	3	4	0	0	1	1	2	3	
Material	42																6
Método	32																6
Mão-de-obra	10																6
Máquina	2																2
Meio-ambiente	0																0



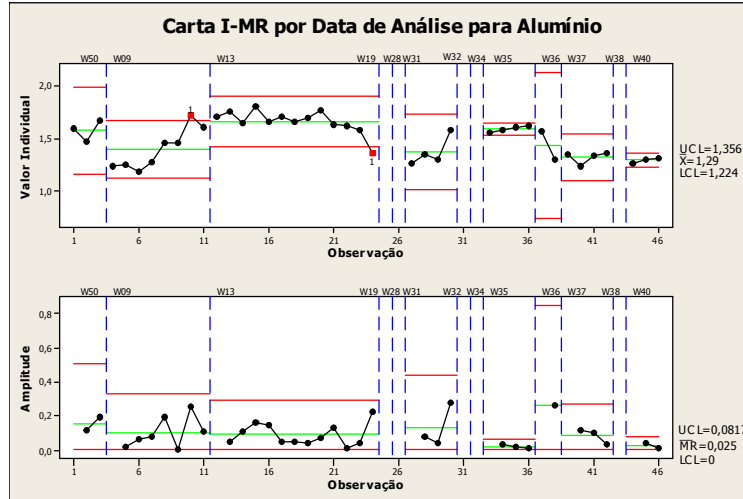


Figura 38: Gráfico de controle para o Alumínio por set up

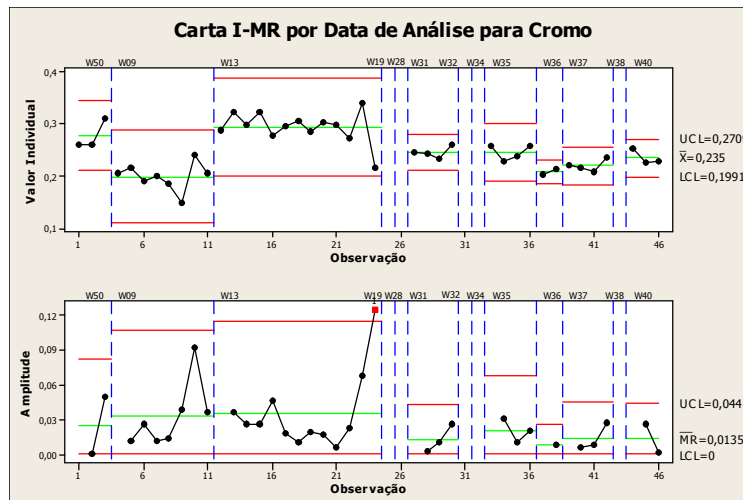


Figura 39: Gráfico de controle para o Cromo por set up

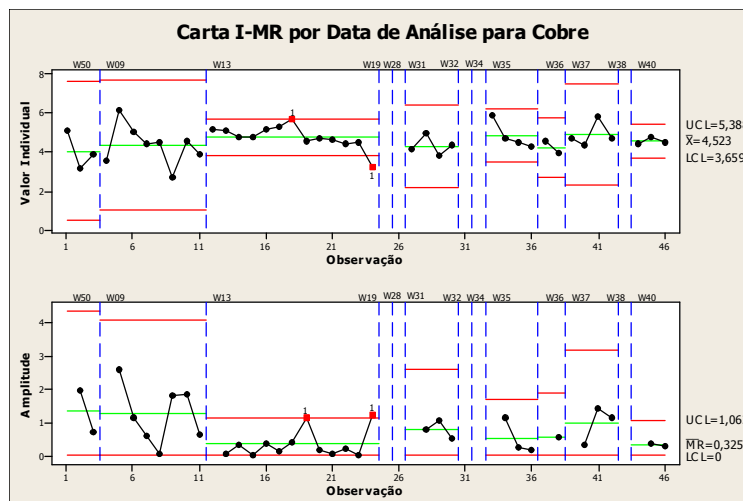


Figura 40: Gráfico de controle para o Cobre por set up

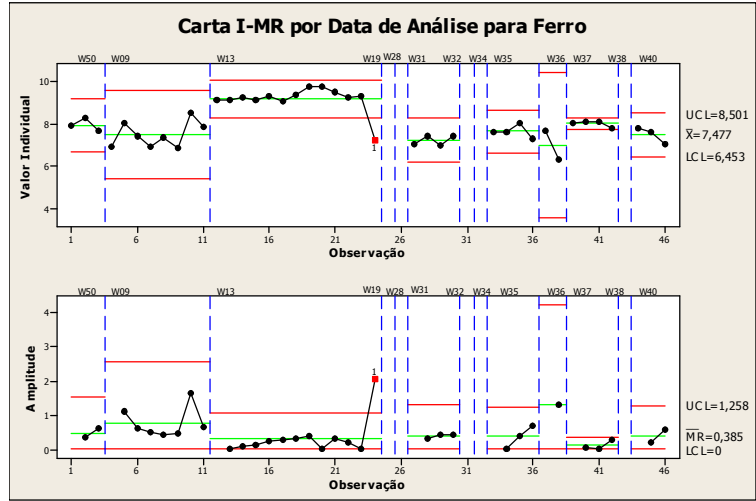


Figura 41: Gráfico de controle para o Ferro por *set up*

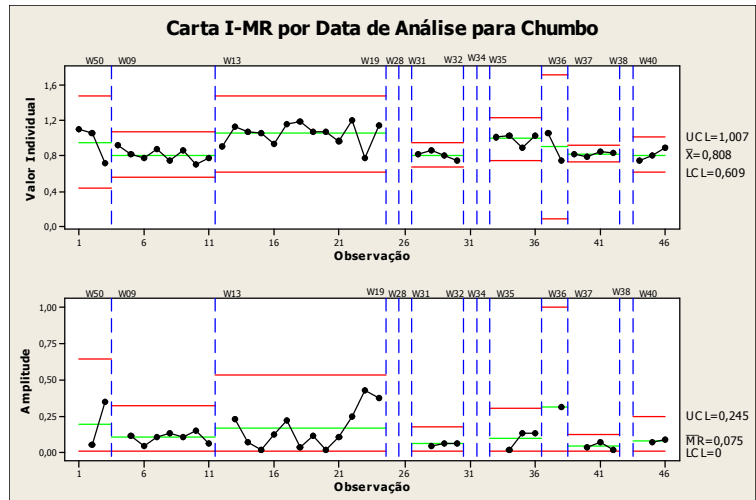


Figura 42: Gráfico de controle para o Chumbo por *set up*

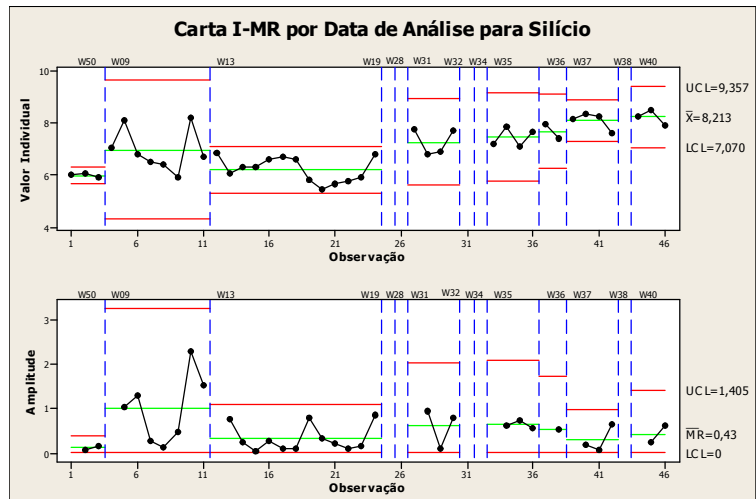


Figura 43: Gráfico de controle para o Silício por *set up*

Com o agrupamento dos dados segundo a data da análise, observa-se um deslocamento da média entre os grupos confirmando a presença de causas especiais ligadas a *Material*, *Método* e *Mão-de-obra*. De forma a minimizar os erros sobre a conclusão das análises vê-se importante considerar na análise estatística a realização de no mínimo 20 amostras a cada *set up*, analisando-se o resultado por grupo.

A análise de um grupo permite a minimização de causas especiais e a definição mais precisa da assinatura de desgaste dos motores.

#### 4.2. Background do óleo lubrificante novo

Foi realizada análise sobre amostras de óleo novo com o objetivo de conhecer a influência dos elementos presentes na composição do óleo lubrificante tal como é fornecido (*background*) nos resultados das análises dos óleos usados.

O método de ICP-OES determinou que dos elementos analisados somente o alumínio, ferro e silício fazem parte da composição química do óleo lubrificante tal como fornecido (Tabela 12).

Tabela 12: Tabela com os teores dos elementos tipicamente encontrados no óleo lubrificante novo

Al	Cr	Cu	Fe	Pb	Si
1,09	<LQ	<LQ	1,65	<LQ	3,47
1,17	<LQ	<LQ	1,88	<LQ	4,15
1,16	<LQ	<LQ	1,74	<LQ	4,09
1,1	<LQ	<LQ	1,67	<LQ	4,58
1,37	<LQ	<LQ	1,69	<LQ	5,07
1,38	<LQ	<LQ	1,83	<LQ	4,52

Os valores médios das amostras de óleo novo em relação aos valores médios encontrados nas amostras de óleo usado representam 82% do teor de alumínio, 21% do teor de ferro e 60% do teor de silício.

A concentração de cromo, cobre e chumbo se deu abaixo do limite de quantificação do método e foram considerados desprezíveis.

O *background* influenciará no processo de desgaste de forma sistêmica na mesma proporção em um mesmo lote de motores analisados. Podendo, assim, ser considerado uma causa comum no processo de análise.

#### **4.3. Tratamento univariado dos resultados de concentração de metais em óleo oriundo de motores falhados**

Conforme descrito em *Materiais e Métodos*, capítulo 3, dois motores foram ensaiados segundo ciclo normal de produção (amaciamento). O sistema tribológico foi comprometido por uma fonte de contaminação externa a fim de desestabilizar a película de óleo em regime de lubrificação hidrodinâmica entre o casquilho e o moente do virabrequim. Esta condição levou o sistema ao regime limítrofe de lubrificação com contato metal-metal, que provoca o aumento de temperatura na região afetada progredindo para o colapso do sistema tribológico.

A coleta de amostra de óleo lubrificante foi realizada imediatamente após a finalização do ensaio funcional de modo a garantir a homogeneidade dos metais na amostra. Os resultados da análise estão mostrados na Tabela 13.

Tabela 13: Concentração de metais (em ppm) presente nos motores analisados.

<b>MOTOR</b>	<b>Al</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Pb</b>	<b>Si</b>	<b>Sn</b>
#1	1,64	0,25	4,63	9,53	0,91	8,81	2,98
#2	1,49	0,29	4,69	8,81	1,00	8,94	2,69

Com base nos resultados da análise das amostras de óleo evidenciou-se uma anomalia no teor de estanho quando comparado à assinatura de desgaste da família de motores em estudo (Figura 44).

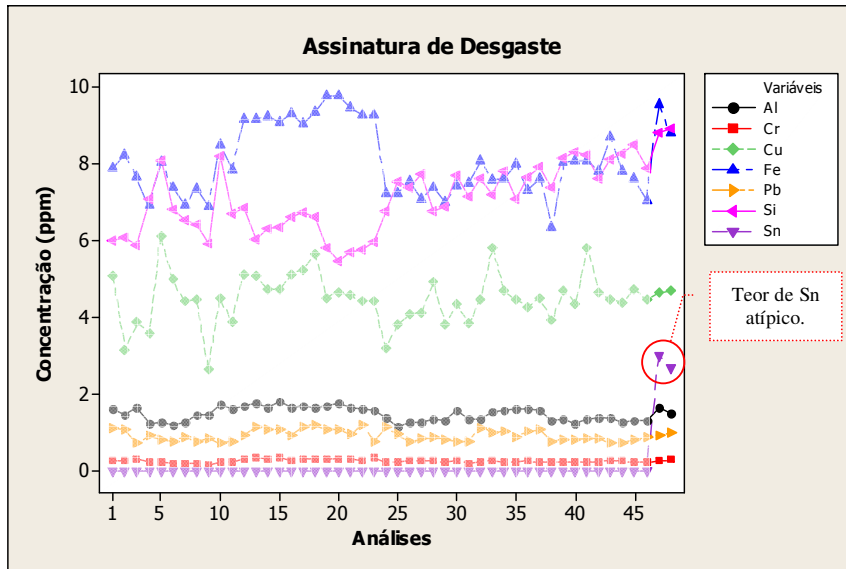


Figura 44: Assinatura de desgaste dos motores falhados

Este resultado pode ser explicado pelo desgaste do casquilho cuja camada superficial é composta de um revestimento de alumínio-estanho, seguido de outro revestimento de níquel-cromo sobre uma liga fundida de bronze, em que a matriz do componente é constituída de aço 1008. A composição do casquilho segue descrita na Figura 45.

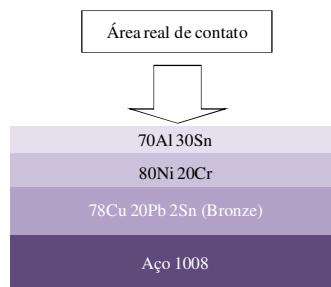


Figura 45: Composição do casquilho conforme camadas

Ainda que o alumínio faça parte da composição química da camada que sofreu desgaste o mesmo não se dissolveu acima dos valores tipicamente encontrados em relação à assinatura de desgaste desta família de motores.

O sistema binário Al-Sn é caracterizado por uma miscibilidade extremamente baixa do Sn no Al, e que se situa abaixo de 0,09% em peso. Nestas condições, as ligas com

concentrações de Sn maiores do que 0,09% são constituídas por uma estrutura heterogênea caracterizada por uma matriz de alumínio com partículas de estanho disseminadas ao longo da matriz. Este tipo de arranjo estrutural determina o comportamento tribológico da liga, com a matriz tenaz sendo responsável pela resistência mecânica, enquanto as partículas de Sn atuam como um lubrificante sólido [Perone, 2002; Pathak e Mohan, 2003].

Visando a confirmação da suspeita de desgaste prematuro, procedeu-se a desmontagem dos motores. Para isto, houve a drenagem completa do óleo pelo bujão do cárter para filtragem de seus resíduos e posterior análise de morfologia e composição química. A análise foi realizada com o auxílio da microscopia eletrônica de varredura com analisador de energia dispersiva por raios-x.

As fotos da Figura 46 ilustram o dano evidenciado nos casquilhos dos motores 1 e 2, respectivamente, após 10 minutos de ensaio de produção.

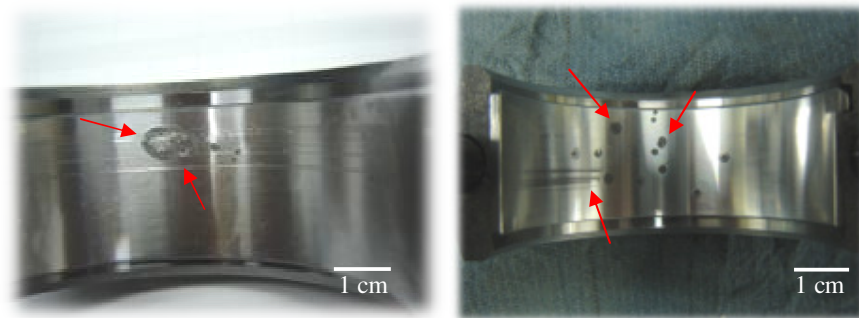


Figura 46: Casquilho motor 1 e motor 2, respectivamente.

É possível observar o deslocamento das partículas na superfície do casquilho, que provocaram deformação e remoção de material, dano que fatalmente culminaria em uma falha catastrófica pela condição limítrofe de lubrificação criada no sistema tribológico, reduzindo a vida útil do motor.

#### 4.4. Tratamento multivariado dos resultados das análises de óleo lubrificante

Sabendo-se da influência de *Material, Método e Mão-de-obra* nos resultados das análises de óleo lubrificante, para a análise por componentes principais buscou-se a verificação da variância total das amostras.

Os metais envolvidos no sistema tribológico afetado são o estanho, alumínio, cobre e chumbo. Materiais que compõem o casquilho.

Cabe expor a respeito da dureza destes materiais frente à dureza do moente do virabrequim, que é de aço ao manganês. E a dureza superficial de 55 HRC é muito superior a dos demais elementos envolvidos, que irão se desgastar preferencialmente.

A técnica multivariada que será desenvolvida neste capítulo será a Análise de Componentes Principais (ACP), pois as variáveis de interesse - metais dissolvidos no óleo - possuem independência estatística e são correlacionadas. A correlação existe em função do desgaste conjunto das peças e a grande contribuição que a ACP oferece é a redução da dimensionalidade das variáveis envolvidas no processo.

Um resumo da estatística obtida na aplicação da ACP está apresentado na Tabela 14, onde é mostrada a fração de variância explicada por cada componente e a porcentagem acumulada. Evidências experimentais indicam que o número de componentes principais a ser escolhido deve contemplar pelo menos 70% da variância amostral total [Ferreira, 2008].

Tabela 14: Resultados da *Análise de Componentes Principais* para as amostras de óleo lubrificante

Fator	Autovalor da componente	Variabilidade explicada pela componente (%)	Variabilidade total explicada (%)
1	3,22	53,60	53,60
2	1,21	20,10	73,70
3	0,68	11,30	85,00
4	0,35	5,80	90,80
5	0,32	5,30	96,10
6	0,23	3,90	100,00

Os autovalores representam o comprimento dos eixos das componentes principais de uma imagem e são medidos em unidade de variância. Associados a cada autovalor existe um vetor de módulo unitário chamado autovetor. Os autovetores representam as direções dos eixos das componentes principais. São fatores de ponderação que definem a contribuição de cada banda original para uma componente principal, numa combinação aditiva e linear.

Para a definição do número de fatores foram observados os autovalores, pois eles representam a porção da variação total das variáveis explicadas por cada um desses fatores, ou seja, quanto maior o autovalor mais importante é o fator. O critério de Kaiser propõe considerar apenas os autovalores superiores a um, demonstrando que esses seriam os valores estatisticamente significativos. Seguindo esta teoria, verificou-se a existência de dois fatores com autovalores superiores a um, que somados explicam a variância do modelo em 73,7%.

O gráfico de *scores* na CP 1 vs *scores* CP 2 é mostrado na Figura 46. Os pontos azuis são *scores* de motores normais monitorados em campo que não apresentaram falha prematura. Os pontos amarelos são motores igualmente bons que serviram para validar as componentes principais. Por fim, os pontos vermelhos são referentes aos motores falhados.

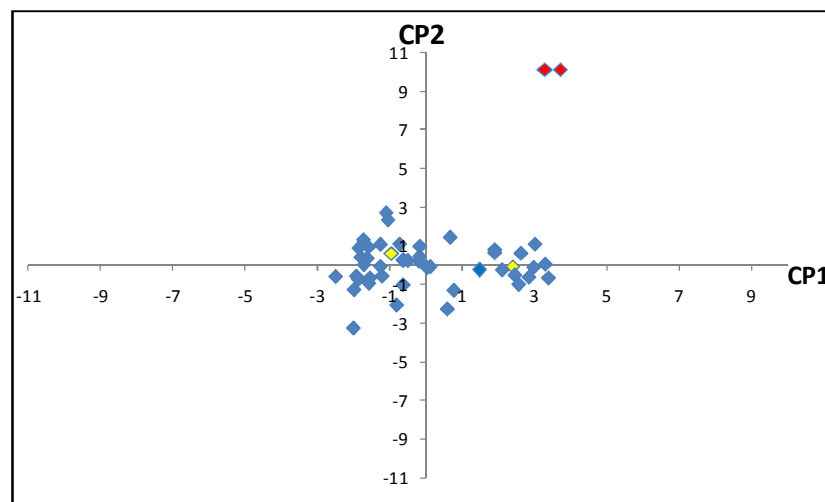


Figura 47: *Scores* CP1 vs CP2



Nesse gráfico verificamos que tanto a CP1 como a CP2 separam os resultados dos motores falhados do restante das amostras. O CP1 torna-se menor que CP2, o que sinaliza incoerência de resultados e deve ser verificado.

O gráfico dos *scores* mostrou que os motores falhados estão localizados na parte mais positiva tanto de CP1 como de CP2. Para verificar o motivo desta separação, avaliaram-se os *loadings* (Tabela 15).

Os elementos que possuem maior peso positivo nestas componentes são Al, Cr e Fe para CP1 e Cu para CP2; portanto, são elas que influenciam nesta separação, isto não quer dizer que as outras variáveis não tenham influência.

Tabela 15: *Loadings* para os componentes principais

Elemento	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6
Al	0,479	-0,085	0,174	-0,119	-0,830	-0,171
Cr	0,473	0,099	0,351	-0,368	0,494	-0,513
Cu	0,211	0,777	-0,188	0,527	-0,033	-0,194
Fe	0,491	0,180	0,179	-0,089	0,148	0,815
Pb	0,362	-0,145	-0,881	-0,253	0,083	-0,036
Si	-0,361	0,571	-0,060	-0,707	-0,190	0,061

A partir dos valores dos *loadings*, as equações que definem a assinatura de desgaste de motores conformes são:

$$CP1 = 0,479.[Al] + 0,473.[Cr] + 0,211.[Cu] + 0,491.[Fe] + 0,362.[Pb] - 0,361.[Si]$$

$$CP2 = -0,085.[Al] + 0,099.[Cr] + 0,777.[Cu] + 0,18.[Fe] - 0,145.[Pb] + 0,57.[Si]$$

Estas duas componentes principais representam a variância total dos metais alumínio, cromo, cobre, ferro e chumbo e do ametal silício, obtida de uma análise que foi realizada em uma amostra estatisticamente representativa de 46 motores conformes. Estas componentes principais devem ser revistas quando se tiver uma amostra maior para verificação de sua permanência.

#### 4.5. Análise por MEV/EDX

As partículas obtidas a partir do volume de óleo extraído de um dos motores falhados foram analisadas segundo sua morfologia e composição química. Na análise por MEV observam-se partículas acima de 2,0 mm, tamanho que extrapola os limites dimensionais de partículas analisáveis pelo ICP-OES, que é de 5,0 micrometros.

A morfologia laminar das partículas observadas na Figura 48 confirma desgaste abrasivo induzido pela inserção de partículas duras de aço entre casquilho e moente.

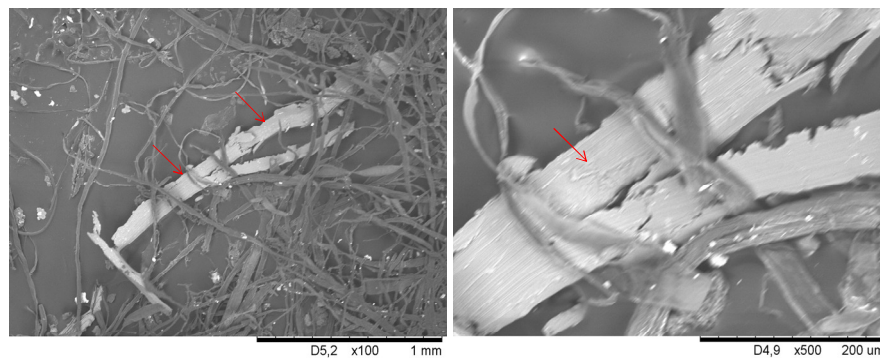


Figura 48: Imagens obtidas por MEV.

Procedeu-se a análise de composição química das partículas com a técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX). Os resultados encontrados foram de 90,13% em peso para alumínio e 2,05% em peso para estanho, o que está de acordo com o exposto no capítulo 4.3 a respeito da imiscibilidade do estanho no alumínio considerando-se o mecanismo de desgaste por abrasão, que provocou a remoção de alumínio e a dissolução do estanho.

## 5. Conclusões

O objetivo deste trabalho foi validar a eficácia da análise da concentração de metais dissolvidos em óleo lubrificante na detecção de falhas por desgaste prematuro em motores de produção após o ensaio funcional.

A validação da técnica por ICP-OES para detecção de desgaste prematuro em motores foi realizada a partir da reprodução do modo de falha mais comumente encontrado em motores de combustão interna, que é o engripamento de biela. Simulou-se a contaminação do sistema tribológico casquilho, moente e óleo, sendo esta considerada o agente de contaminação externa proveniente da região de fechamento da capa da biela. Conforme esperado, os motores foram aprovados dentro dos parâmetros de controle existentes. Após a desmontagem desses motores evidenciou-se que o sistema tribológico fora seriamente comprometido por desgaste do casquilho (bronzina), que apresenta um revestimento superficial de alumínio e estanho. Na análise de metais dissolvidos no óleo lubrificante identificou-se a presença de estanho, o que não é esperado encontrar em um motor conforme. Tipicamente os teores de estanho se dão abaixo do limite de quantificação do método sendo considerados desprezíveis. Desta forma, conclui-se que o método de análise de metais dissolvidos em óleo lubrificante por ICP-OES é eficaz, se mostrando sensível na detecção de desgaste do sistema casquilho-moente.

Em primeira instância, com o auxílio de cartas de controle pode-se verificar variação significativa nos teores de estanho obtidos a partir da técnica de ICP-OES. Esta discrepância sugeriu um desgaste anormal nos motores em estudo, comprovado com a análise de desmontagem dos motores e constatação do comprometimento do sistema tribológico.

Em geral, o tratamento univariado dos resultados de análise de óleo lubrificante torna difícil a conclusão precisa a respeito da conformidade do motor. Os dados analisados individualmente não são representativos da variação total da concentração de metais e logo não podem ser utilizados como parâmetro para tomada de decisão. No modo de falha estudado, o desgaste ocorrido no casquilho proporcionou a leitura do elemento estanho, que tipicamente se dá abaixo do limite de quantificação para motores conformes, e, no caso, a análise univariada permitiu uma conclusão precisa sobre uma anomalia, o que foi confirmado pelo tratamento multivariado dos dados a partir da análise por componentes principais.

Com a análise estatística univariada identificou-se causas comuns e especiais atuando no processo, produzidas por erros sistêmicos e aleatórios que foram categorizados segundo o diagrama de causa e efeito, onde se observou grande influência do Método e do Material. Apesar da categoria Método apresentar inúmeras fontes de erros aleatórios, porém eles são minimizados pelo procedimento aplicado na empresa, que padroniza o método de ensaio. A categoria Material sofre principalmente influência da matéria prima dos componentes do motor que variam conforme os lotes de fornecimento.

Verificou-se significativa variação dos resultados sugerindo a presença de grupos, o que gerou a suspeita de influência de causas comuns ligadas a Material, Método e Mão-de-obra. Analisando os dados em subgrupos, conforme data de análise das amostras, isolou-se uma quantidade significativa de causas especiais ligadas a Método e Mão-de-obra possibilitando uma melhor análise sobre as variabilidades ligadas a Material. Esta constatação aponta para uma melhor avaliação dos resultados da análise de óleo quando a coleta e a análise das amostras são realizadas em uma quantidade de no mínimo 20 e em um mesmo dia [Montgomery, 1985].

A partir da análise dos dados históricos disponíveis na empresa definiu-se o conceito de assinatura de desgaste uma vez que se percebeu um padrão de desgaste característico de cada família de motor com níveis distintos de concentração de metais dissolvidos no óleo lubrificante.

Com a análise multivariada dos dados, a partir da variância total por componentes principais, foi possível identificar os valores das componentes principais, em que as duas primeiras explicam boa parte da variabilidade, cerca de 73,70%, e a partir delas foi possível diferenciar a variância total dos motores falhados da população de motores conformes.

Os dois componentes principais gerados a partir dos *loadings* identificam discrepâncias entre as amostras de motores conformes e não-conformes, viabilizando um método quantitativo e objetivo de avaliação de resultado de amostra de óleo.

O método de espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado é eficaz na detecção de desgastes em motores, porém é limitado no que se refere ao tamanho de partícula gerado pelo sistema tribológico comprometido, visto que o alumínio presente na composição do casquilho foi arrancado por desgaste abrasivo e constatado somente na análise por MEV.

A presença de elementos metálicos dissolvidos no óleo novo (*background*) é uma causa comum inerente ao processo de análise variando igualmente para todas as amostras não sendo necessário um monitoramento rotineiro, uma vez que o tratamento estatístico (ACP) leva em consideração a sua influência a partir da variância total dos metais analisados.

## **Recomendações**

A homogeneização da amostra após a diluição (preparo) é fator relevante que deve ser padronizado. Um método automático deve ser implementado a fim de eliminar a vulnerabilidade do processo manual.

A limpeza do equipamento (ICP-OES) após a análise de amostras com grande quantidade de matéria orgânica e particulado é fundamental para evitar o “efeito memória” na análise de amostras seguintes.

O armazenamento de amostras deve ser feito em local apropriado e a reutilização de frascos deve ser evitada, para evitar risco de contaminação, além de reações de precipitação e fotoredução que impactam no resultado de concentração de metais.

A fim de minimizar a influência de causas especiais devido a Método e Mão-de-obra, recomenda-se que as amostras de óleo sejam analisadas em número mínimo de 20 a cada *set up* de equipamento, permitindo uma conclusão mais precisa sobre os motores em análise.

## **Sugestões de Trabalhos Futuros**

- Estudo de identificação de causas especiais e comuns atuantes no processo de análise de óleo em motores a fim de minimizá-las aumentando a confiabilidade dos resultados obtidos para tomada de decisão.
- Análise da influência do tempo de estocagem de amostras de óleo até a sua análise pela técnica de ICP-OES.
- Utilização da técnica de ICP-OES para o desenvolvimento de testes de vida acelerada de motores Diesel tendo a concentração de metais dissolvidos no óleo como variável resposta.
- Utilização da técnica de ICP-OES para definição de ciclos de teste de auditoria de motor para otimização dos ensaios funcionais.

## Referências Bibliográficas

[Alloway e Ayres, 1997] – Alloway, B.J. e Ayres, D.C. *Chemical Principles of Environmental Pollution*, 2 ed., Ed. Chapman & Hall, New York.

ASTM D5185-05 - ASTM D5185-05 *Standard Test Method for Determination of Additive Elements, Wear Metals, and Contaminants in Used Lubricating Oils and Determination of Selected Elements in Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)*

[Aucélio et al. *apud* Sychra, 2007] - Aucélio, R.Q., Souza, R.M., Campos, R.C., Miekeley, N., Silveira, C.L.P. *The determination of trace metals in lubricating oils by atomic spectrometry*. Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007.

[Bettinelli et al., 1995] - Bettinelli, M. et al. *Determination of trace elements in fuel oils by inductively coupled plasma mass spectrometry after acid mineralization of the sample in a microwave oven*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*.

[Boorn e Browner, 1982] - Boorn, A. W. e Browner, R. F. *Effects of organic solvents in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. *Analytical Chemistry*.

[Bowen, 1976] – Bowen, H.J.M. *Trace Elements in Biochemistry*. Academic Press, 1966. (2ª edição, 1976)

[Bowden e Tabor, 1964] - Bowden, F. P.; Tabor, D. *The friction and lubrication of solids*. Oxford, 1964.

[Brenner et al., 1996] - Brenner, I. B.; Zander, A.; Kim, S.; Shkolnik, J. *Direct determination of lead in gasoline using emulsification and argon and argon-oxygen inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*. 1996.

[Brereton, 2009] - Brereton, R. *Chemometrics for Pattern Recognition*. Chichester, UK, John Wiley & Sons, Ltd, 2009.

[Caines, 1996] – Caines, A.J. e Haycock, R.F. *Automotive lubricants reference book*. 1996.

[Camara et al., 2010] – Camara, M.A., Peres, B.R., Christianini, R.Z. *Manutenção e lubrificação de equipamentos*. Universidade Estadual Paulista, 2010.

[Cavalca, 2000] - Cavalca, K.L. *Apostila da disciplina IM 461 – Confiabilidade de Sistemas – Departamento de Projeto Mecânico - FEM – UNICAMP*. São Paulo, 2000.

[Challen e Baranescu, 1999] - Challen, B.; Baranescu, R. *Diesel Engine Reference Book*. Segunda edição. Editora Replika Press Pvt. Ltd, Delhi, India, 1999.

[Charles e Fredeen, 1997] – Charles, B. e Fredeen, K. J. *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*- Perkin Elmer Corporation.

[Diesel Power, 2010] - Disponível em:  
[http://www.dieselpowermag.com/tech/general/0610dp\\_how\\_diesel\\_engine\\_works/four\\_stroke.html](http://www.dieselpowermag.com/tech/general/0610dp_how_diesel_engine_works/four_stroke.html). Acesso em 24/6/10.

[Eisentraut et al., 1984] - Eisentraut, K.J., Newman, R.W., Saba, C.S., Kauffman, R.E., Rhine, W.E. *Spectrometric oil analysis: Detecting engine failures before they occur*. Anal. Chem. 56 (1984) 1086A–1091A, 1984.

[Eurodiesel, 2010] - Disponível em:  
[http://eurodiesel.com.br/injecao\\_eletronica/index.htm](http://eurodiesel.com.br/injecao_eletronica/index.htm). Acesso em 20/05/10.

[Ferreira, 2008] – Ferreira, D. F., 2008. Estatística Básica. Editora UFLA.

[Gatti, 1997] - Gatti, L.V. Distribuição de Metais em Testemunhos de Sedimentos de Duas Lagoas Marginais do Rio Moji-Guaçu (E.E. de Jataí, Luiz Antônio, SP) – Tese de Doutorado - São Carlos, SP.

[Giné, 1998] - Giné, M. F. R. Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente, (ICP AES). Piracicaba: Cena/USP, 1998.

[Halling, 1987] – Halling, J. *Principles of Tribology*. Publicado por Macmillan Education LTD. 1987.

[Hawkins, 1974] - Hawkins, D.M. (1974). *The detection of error in multivariate data using principal components*. In: *Journal American Statistical Association*. v. 69, p. 340-344.

[Hogmark, 1991] – Hogmark, S. *ASM Handbook - Friction, lubrication and wear technology*. 1991.

[INMETRO DOQ-CGCRE-008, 2003] – Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. Revisão, 2003.

[IT-8222.2717, 2009] – Procedimento de Análise de Metais por Espectrofotometria de Emissão Ótica por Plasma - ICP VARIAN 725. MWM INTERNATIONAL, Revisão 00. 2009.

[Iwai et al., 2009] - Y.Iwai, T.Honda, T.Miyajima, S.Yoshinaga, M.Higashi e Y.Fuwa. *Quantitative estimation of wear amounts by real time measurement of wear debris in lubricating oil*. Japão, 1999.

[Johnson e Spurlock, 2009] – Johnson, M. e Spurlock M. *Strategic oil analysis. Setting the test slate. Tribology & Lubrication Technology*, May 2009.

[José Cláudio, 2010] - Disponível em:  
[http://www.joseclaudio.eng.br/grupos\\_geradores\\_1.html](http://www.joseclaudio.eng.br/grupos_geradores_1.html). Acesso em 7/8/10.



[Lemes, 2001 apud Clement et al., 1995] - Lemes, M.J.L. Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogiguaçu e Pardo, São Paulo. Instituto de Pesquisas Energética e nucleares. Universidade de São Paulo, 2001.

[Lubes em Foco, 2010] – Revista Lubes em Foco, Fev/Mar 2010, no 17.

[Macia'n et al., 2003] - Macia'n, V.; B. Tormos, B.; Olmeda, P.; Montoro, L. *Analytical approach to wear rate determination for internal combustion engine condition monitoring based on oil analysis*. Espanha, 2003.

[Mecânica Jocar, 2010] - Disponível em:  
[http://www.mecanicajocar.com.br/site/ler\\_noticia.php?id=18](http://www.mecanicajocar.com.br/site/ler_noticia.php?id=18). Acesso em 21/5/10.

[McElroy et al., 1998] - McElroy, F.; Mennito, A.; Debrah, E.; Thomas, R. Uses and applications of inductively coupled plasma mass spectrometry in the petrochemical industry, *Spectroscopy*, 1998.

[Minitab, 2007] – Minitab Statistical Software, release 15. USA, 2007.

[Montaser e Golightly, 1992] - Montaser, A. e Golightly, D. W. *Inductively Coupled Plasma in Analytical Spectrometry*, 2 ed., Editora VCH Publisher, New York.

[Montgomery, 1985] - Montgomery, D. C. *Introduction to Statistical Quality Control*. John Wiley & Sons. New York.

[Moura e Carreteiro, 1975] – Moura, C.R. S.; Carreteiro, R. P. Lubrificação e lubrificantes. Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1975.

[Murillo & Chirinos, 2003]- Murillo, M.; Chirinos, J. *Use of emulsion systems for the determination of sulfur, nickel and vanadium in heavy crude oil samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*. 1994.

[Nham, T. e Bombelka, R., 2010] – Nham, Tran T. e Bombelka, Roman  
*M.Determination of Metals in Lubricating Oil by ICP-OES*

[Oliveira, 1998] - Oliveira, E. Apostila do Curso de Espectrometria de Emissão Atômica: ICP-AES, Pós-Graduação (IQ-USP)

[Ortner et al., 2002] - Ortner, H. M.; Bulska, E.; Rohr, U.; Schlemmer, G.; Weinbrush, S.; Welz, B. *Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry-mechanisms of action (A tutorial review)*. *SPECTROCHIMICA ACTA*, 57, p. 1835-1853. 2002.

[Olesik, 1996] - Olesik, J. W. *Fundamental research in ICP OES and ICP MS*. Analytical Chemistry News & Features.

[Owen, 1989] – Owen, M. *SPC and Continuous Improvement*. 1 ed. USA: IFS Publications, 1989.

[Patak e Mohan, 2003] - Pathak , J.P.; Mohan, S. *Tribological behavior of conventional Al-Sn and equivalent Al-Pb alloys under lubrication. Bulletin on Materials Science*, v. 26, n. 1, p. 315-20, Jan.-Dec. 2003.

[Perone, 2002] - Perone, A. *Al-Sn thin films deposited by pulsed laser ablation. Materials Science and Engineering C*, v. 22, n. 2, p. 465-8, Dec. 2002.

[Peterson, 1980] – Peterson, M.B.; *Classification of wear processes, Wear control handbook*, 1980.

[Portal O Mecânico, 2010] - Disponível em:  
<http://www.omecanico.com.br/modules/revista.php?recid=116&edid=11>. Acesso em 20/5/10.

[Priest e Taylor, 2000] - *Automobile engine tribology — approaching the surface. School of Mechanical Engineering, The University of Leeds, Woodhouse Lane, Leeds, LS2 9JT, UK.*

[Runge e Duarte, 1990] - Runge, P. R. F.; Duarte, G. *Lubrificantes nas indústrias*. Cotia, SP, Triboconcept Editora técnica, 1990.

[Saba e Rhine, 1981] - Saba, C. S. e Rhine, W. E. *Efficiencies of sample introduction systems for transport of metallic particles in plasma emission and atomic absorption spectrometry. Analytical Chemistry*.

[Gallo, 2010] – Gallo, S.C., *Desgaste abrasivo, adesivo e oxidativo*. SIMECS, 5-Maio-2010

[Santos, 1999] - Santos, E. J. *Determinação de Nutrientes e Contaminantes Inorgânicos em Café Solúvel por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma de Argônio Induzido (ICP-AES)*, Dissertação de Mestrado – Instituto de Química/USP.

[Sellito, 2005] – Sellito, M. *Formulação estratégica da manutenção industrial com base na confiabilidade dos equipamentos*. *Produção*, v.15, n.1, p.44-59, 2005.

[Sinatora, 1997] - Sinatora, H.; *Metalurgia e Materiais*, vol.53, n.469, 1997.

[Smith, 2004] – Smith, Mark. *Oil Analysis vs. Microscopic Debris\_ Analysis - When and Why to Choose*. Analysts, Inc. Junho 2004.

[Souza, 2005 *apud* Mulgrave, 1996] - Souza, J. E. *Estudo das Propriedades Elétricas de Vidros Oxifluoroboratos de Chumbo pela Técnica de Espectroscopia de Impedância*. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, 2005.

[Souza, 2003] - Souza, de R. M. *Determinação de elementos refratários em óleo lubrificante usado e em óleo combustível por ICP OES após emulsificação da*

amostra. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2003.

[Sychra, 1981] - Sychra, V.; Lang, I.; Sebor, G. *Analysis of petroleum and petroleum products by atomic absorption spectroscopy and related techniques*. 1981.

[Texaco, 2000] - Apostila Fundamentos de Lubrificação. Tecnologia & Pesquisas. Maio, 2000.

[Todolí e Mermet, 1999] - Todolí, J.L.; Mermet, J.M. *Acidinterferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction*. Spectrochim. Acta. 1999.

[Veiga, 2000] - Veiga, M.A.M.S. Determinação de elementos traço por AAS e ICP-MS após extração no ponto nuvem, usando dietil-ditiofosfato como agente quelante, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

[Verdinelli, 1980] - Verdinelli, M.A. (1980). Análise inercial em ecologia. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo.

[Vieira, 1987] - Vieira, D. M. Estudo do desempenho de um espectrômetro simultâneo de emissão com fonte de plasma ICP na determinação de elementos principais em rochas. 1987. Dissertação (mestrado). Departamento de química, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 1987.

[Zhang et al., 1995] – Zhang, Z.; Zhang, L., Mai, Y. *The running-in wear of a steel/SiC-Al composite system*. Austrália, 1995.

[Zum Ghar, 1987] - Zum Gahr, K.H. *Microstructure and wear of materials*. Elsevier, Amsterdam, 1987.

[Wold, 1987] - Wold, S. *Principal Component Analysis, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 2; p. 37-52, 1987.