UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

CLARISSA DANIELLE MENDONÇA DE OLIVEIRA

**Avaliação das propriedades tribológicas, de formulações
compostas de óleos vegetais e polialquilenoglicóis aditivadas com
ZDDP.**

São Carlos

2013

CLARISSA DANIELLE MENDONÇA DE OLIVEIRA

**Avaliação das propriedades tribológicas de formulações
compostas de óleos vegetais e polialquilenoglicóis aditivadas com
ZDDP.**

Versão Corrigida

(original na unidade)

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Loralice de Campos Franscechini Canale.

São Carlos

2013

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Oliveira, Clarissa Danielle Mendonça de

O48a Avaliação das propriedades tribológicas, de formulações compostas de óleos vegetais e polialquilenoglicóis aditivas com ZDDP. / Clarissa Danielle Mendonça de Oliveira; orientadora Lauralice de Campos Franceschini Canale. São Carlos, 2013.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2013.

1. Óleos Vegetais. 2. Polialquilenoglicóis. 3. ZDDP. 4. Lubricidade. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **CLARISSA DANIELLE MENDONÇA DE OLIVEIRA**.

Título da dissertação: "Avaliação das propriedades tribológicas de formulações compostas de óleos vegetais e polialquilenoglicóis aditivadas com ZDDP".

Data da defesa: 06/08/2013

Comissão Julgadora:

Resultado:

Profa. Associada **Lauralice de Campos Franceschini Canale (Orientadora)**

(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof. Dr. **Abel de Oliveira**

(DOW Brasil S. A.)

Prof. Titular **Luiz Carlos Casteletti**

(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Titular **Waldek Wladimir Bose Filho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Denis Vinicius Coury**

Aos meus Pais por todo esforço e dedicação,

Aos meus Irmãos por compartilharem todos os momentos importantes de minha vida,

Ao meu noivo, Ives, pelo companheirismo e carinho.

“O cavalo prepara-se para o dia da batalha, mas a vitória vem do Senhor.” (Provérbios 21:31)

Agradecimentos

Ao Pai Celestial por me conceder a vida e a sabedoria necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.

Durante o desenvolvimento desse trabalho algumas pessoas foram muito importantes, começando por Natal-RN, agradeço com todo carinho ao meu querido e eterno orientador, Prof. Dr. João Telésforo Nóbrega de Medeiros e sua adorável esposa Dra. Rosângela Lula de Medeiros, eles foram essenciais.

Agradeço também a toda minha Família e mais especialmente as minhas Tias, Inô e Conceição e aos meus queridos Avós, por todas as orações e palavras de apoio.

Em São Carlos-SP, fui acolhida com todo carinho por duas vizinhas queridas Anna Lúcia e Vanda e as agradeço de todo meu coração. Este agradecimento se estende aos seus filhos Anna Cláudia, Anna Cristina, Cadu e Luck e aos seus maridos Roque e Paulo.

À minha, também muito querida, orientadora Professora Dra. Lauralice, principalmente pela confiança e incentivo.

Às minhas companheiras de casa, Camila e Gabriele, as minhas Amigas da pós-graduação Lucíola, Tamires, Adriane, Drielly, muito obrigada.

À minha companheira de pós-graduação e amiga Rosa Simêncio, por todo apoio e paciência.

À Sirlene e Victor, funcionários da Pós-graduação, que me ajudaram a levar o curso à distância, sempre me lembrando das matrículas e documentações.

No Centro Tecnológico da Marinha do Brasil, contei com a colaboração e incentivo de várias pessoas, a começar pelo Contra-Almirante Luciano Pagano, pela oportunidade de continuação e conclusão deste trabalho, muito obrigada.

Agradeço também ao meu superior militar, Capitão-de-Fragata Winderson e ao Capitão-de-Corveta Farina.

Aos Funcionários Cíveis e colegas do Laboratório de Materiais, principalmente aos chefes Ricardo Gomide, Pedro Carlos e Selma Luiza;

Aos Funcionários da OFCOM, principalmente Alessandro, Egildo, e ao Tenente Ivan;

À Dow Química, por ter acreditado no trabalho, principalmente aos Funcionários Abel Oliveira e Rinaldo Guesse;

Aos Funcionários da Schaeffler Group Ricardo Cumino, Gilvan Silva e Wander Silva, pelo material cedido e pelas análises de MEV;

Aos Técnicos/Doutores do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da UNESP, Nivaldo e Lucinéia, pelas análises de RMN;

Ao Professor Dr. Lalgudi V. Ramanathan e ao técnico Olandir, do Laboratório de Corrosão do IPEN, pelas análises de DSC;

Muito Obrigada.

Resumo

OLIVEIRA, C.D.M. Avaliação das propriedades tribológicas de formulações compostas de óleos vegetais e polialquilenoglicóis aditivadas com ZDDP. 119p. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

Os lubrificantes a base de óleo vegetal surgem como uma alternativa ao uso de lubrificantes minerais, em virtude da crescente busca pela preservação do meio ambiente. O presente trabalho avaliou o desempenho tribológico de óleos vegetais misturados a Polialquilenoglicóis (PAG) e os comparou com óleos minerais, sendo ambos, as misturas e os óleos minerais, classificados nos graus ISO 150 e 220. Foram testadas formulações de óleo de mamona + PAG (ISO 68), óleo de mamona + PAG (ISO 150), óleo de soja + PAG (ISO 680) e óleo de soja + PAG (ISO 680), nas proporções 65/32, 80/17, 50/47, 38/59, respectivamente, aditivadas com 3% de ZDDP, aditivo Extrema Pressão. Tais formulações foram previamente determinadas com base na viscosidade das misturas a 40°C. Foi traçado o perfil de viscosidade de todas as misturas e foram feitas análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), para caracterização das mesmas. Além destas formulações, para efeito de comparação, foram testados óleos minerais ISO 150 e ISO 220, óleo de mamona puro e óleo de soja puro. O desempenho das formulações em relação ao atrito e ao desgaste foi avaliado por meio de ensaios de HFRR (High Frequency Reciprocating Rig), com carga de 10 N, frequência de 20 Hz e 60 minutos de duração, todos em duplicata. A temperatura do banho de óleo foi mantida em $50 \pm 5^\circ\text{C}$. Os corpos-de-prova, de aço AISI 52100, foram analisados em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após cada ensaio. A formulação de óleo de mamona + PAG (150) + ZDDP apresentou os melhores desempenhos em termos de atrito e desgaste quando comparadas com o óleo mineral 220.

Palavras-chave: Óleos Vegetais, Polialquilenoglicóis, ZDDP, Lubricidade.

Abstract

OLIVEIRA, C.D.M. Evaluation of tribological properties of vegetable oil based formulations contained polyalkyleneglycols and ZDDP. 119p. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

The biobased lubricants from vegetable oils arise as an alternative to the petroleum-based ones because of increasing search for the environment preservation. In this work, the tribological performance of vegetable oils with polyalkyleneglycols (PAG) was evaluated and compared with mineral oils. The vegetable oil and petroleum-based formulation are classified as ISO grades 150 and 220. Formulations were tested of castor oil + PAG (ISO 68), castor oil + PAG (ISO 150), soybean oils + PAG (ISO 680) and soybean oils + PAG (ISO 680), in the proportions 65/32/3, 80/17/3, 50 / 47/3, 38/59/3, respectively, and with 3% of ZDDP, an additive of extreme pressure. Such formulations were previously defined on the viscosity of the mixtures at 40° C. It was obtained the viscosity profile of the formulations and analysis were performed using ¹H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (¹H NMR) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). Besides these formulations, petroleum-based formulations, ISO 150 and ISO 220, castor and soybean oil without any additive were analyzed to be compared with the biobased formulations. The performance of the formulations related to the friction and wear was evaluated through HFRR (High Frequency Reciprocating Rig) tests, with load of 10 N, frequency of 20 Hz and 60 minutes duration. Every test was made in duplicate. The oil bath temperature was maintained at 50 ± 5°C. The AISI 52100 steel specimens were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) after every test. The formulation of castor oil and PAG (150) + ZDDP showed the best performances in terms of friction and wear properties, when compared with the mineral oil ISO 220.

Key-words: Vegetable Oils, Polyalkylene glycols, ZDDP, Lubricity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Desenho esquemático de exemplos de situações tribológicas que envolvem mínimos e máximos de atrito e desgaste. (adaptada de Stachowiak e Batchelor, 1996).....	24
Figura 2 - Desvios de forma do perfil de uma superfície, conforme DIN 4760 (adaptado de Medeiros, 2002).....	26
Figura 3 - Osculação do contato, na definição de Da VINCI. (a) contato conforme; (b) limiar entre os contatos conforme e não-conforme; (c) contato não-conforme (adaptada de Lima da Silva, 2009).....	27
Figura 4 - Representação esquemática do contato esfera-plano.....	28
Figura 5 - A, B e C - Representação esquemática do desenvolvimento do contato entre as asperezas; D - consequências do contato. Adaptada de Stachowiak e Batchelor, 1996.....	29
Figura 6 - Variação do coeficiente de atrito, μ , com a carga normal, W, para deslizamento não-lubrificado de aço em alumínio. Adaptada de Hutchings, 1992.....	30
Figura 7 - Profundidade do desgaste versus tempo. 0 - A "running-in"; A - B estado estacionário. Adaptada de Neale (1995).....	32
Figura 8 - Classificação dos modos de desgaste. Adaptada de Hokkirigawa (1998).....	34
Figura 9 - Representação esquemática de possíveis situações para resistência ao desgaste de corpos-de-prova esféricos e contracorpos planos. Adaptada de ASTM G 133-02.	35
Figura 10 - Regimes de Lubrificação, Coeficiente de atrito (μ) em função do parâmetro λ	38
Figura 11 - Regimes de lubrificação e taxas de desgaste em deslizamentos de metais lubrificados, como função do parâmetro λ . (Hutchings, 1992).....	39
Figura 12 - Coeficiente de atrito versus peso molecular de ácidos carboxílicos e alcoóis saturados (Hutchings, 1992).....	40
Figura 13 - Estrutura do polialquilenoglicol (PAG, adaptado de Carreteiro, 2006).	49

Figura 14 - Estrutura do Ditiósfato de Zinco (ZDDP). Adaptada de Carreteiro (2006).....	51
Figura 15 - Desenho esquemático da configuração do ensaio e do equipamento "four balls".	55
Figura 16 - Imagem do Viscosity Simulator exemplificando uma simulação de misturas.....	57
Figura 17 - Formulações preparadas e ajustadas.	59
Figura 18 - Curva de DSC em óleo representando o início da inflexão da curva (ASTM E 2009-02).	60
Figura 19 - Determinação dos valores de OOT.	61
Figura 20 - Espectro de RMN de Polialquilenoglicol.	62
Figura 21 - Desenho esquemático do HFRR e montagem do teste de lubricidade (adaptado de Farias, 2011).	64
Figura 22 - Representação esquemática do processo de acabamento superficial realizado nos discos ensaiados.	67
Figura 23 - Geometria e dimensões dos corpos-de-prova.....	67
Figura 24 - Microestrutura do disco de aço AISI 52100 apresentando microestrutura predominantemente perlítica. Ataque com Nital 2%.....	68
Figura 25 - Microestrutura da esfera de aço AISI 52100 apresentando microestrutura predominantemente martensítica. (Silva, 2005).	68
Figura 26 - Representação esquemática das medições de rugosidade nos discos após os ensaios.....	69
Figura 27 - Perfil de rugosidade evidenciando a área transversal do sulco de desgaste, utilizado no cálculo da taxa de desgaste K.	70
Figura 28 - Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de uma pista de mancal de rolamento (Dourado, 2009).	71
Figura 29 - Gráfico do Percentual de Filme Formado versus Tempo de ensaio.....	73

Figura 30 - Gráfico do Percentual de Filme Formado versus Tempo de ensaio.	74
Figura 31 – a – d : Imagens de MEV, com detector BSE, e análises de EDS nas superfícies dos discos lubrificados com os óleos classificados no grau ISO 150. Essas análises são referentes à curva A de cada óleo.	78
Figura 32 – a – d : Imagens de MEV, com detector BSE, e análises de EDS nas superfícies dos discos lubrificados com os óleos classificados no grau ISO 220. Essas análises são referentes à curva A de cada óleo.	80
Figura 33 - Gráfico Coeficiente de Atrito versus Tempo de ensaio para os óleos classificados no grau ISO 150.	81
Figura 34 - Gráfico Coeficiente de Atrito versus Tempo de ensaio para os óleos classificados no grau ISO 220.	82
Figura 35 – Imagens de microscopia óptica e WSD (Wear Scar Diameter) das esferas ensaiadas. De a – d: Grau ISO 150; e – h: Grau ISO 220.	86
Figura 36 - MEV das superfícies dos discos após os ensaios, com aumento de 1000x e perfil de rugosidade com a área da seção transversal do sulco de desgaste. De a – d: Grau ISO 150; e – h: Grau ISO 220.	91
Figura 37 - Desenho esquemático do mecanismo de desgaste abrasivo por sulcamento “ploughing”. Adaptado de Stachowiak e Batchelor, 1996.	92
Figura 38 - Desenho esquemático e microscopia do mecanismo de desgaste corrosivo. Adaptado de Stachowiak e Batchelor 1996.	93
Figura 39 - Gráfico da Taxa de Desgaste dos discos para cada óleo lubrificante.	94
Figura 40 - Curva de DSC para os óleos classificados no grau ISO 150.	95
Figura 41 - Curva de DSC para os óleos classificados no grau ISO 220.	96
Figura 42 - Espectro de RMN da Formulação 1. (A) após o ensaio; (B) antes do ensaio.	97

Figura 43 - Espectro de RMN da Formulação 2. (A) após o ensaio; (B) antes do ensaio.	97
Figura 44 - Espectro de RMN da Formulação 3. (A) após o ensaio; (B) antes do ensaio.	98
Figura 45 - Espectro de RMN da Formulação 4. (A) após o ensaio; (B) antes do ensaio.	98
Figura 46 - Gráfico do aquecimento do sistema das formulações e óleo mineral classificados no grau ISO 150.	110
Figura 47 - Gráfico do aquecimento do sistema das formulações e óleo mineral classificados no grau ISO 220.	111
Figura 48 - Microscopia Eletrônica de Varredura das esferas após ensaio de desgaste em equipamento “four balls”. (a) Ensaio de desgaste 01; (b) Ensaio de desgaste 02; (c) Ensaio de desgaste 03; (d) Ensaio de desgaste 04.	112
Figura 49 - Microscopia Eletrônica de Varredura das esferas após ensaio de desgaste em equipamento “four balls”. (e) Ensaio de desgaste 05; (f) Ensaio de desgaste 06; (g) Ensaio de desgaste 07; (h) Ensaio de desgaste 08.	113
Figura 50 - Microscopia Eletrônica de Varredura das esferas após ensaio de desgaste em equipamento “four balls”. (i) Ensaio de desgaste 09; (j) Ensaio de desgaste 10; (l) Ensaio de desgaste 11; (m) Ensaio de desgaste 12.	114
Figura 51 - EDS do ensaio de desgaste 06 na região destacada como debris + óleo.	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aspectos e características dos lubrificantes ambientalmente adaptados (Bartz, 1998).....	42
Tabela 2 - Comparação relativa das diferentes propriedades de lubrificantes (Bartz, 2001)...	42
Tabela 3 - Ácidos graxos constituintes do óleo de mamona (Phillip, 1995).....	44
Tabela 4 - Ácidos graxos constituintes do óleo de soja (Pim-pahn, Et. Al., 2008).....	46
Tabela 5 - Algumas aplicações de óleos sintéticos. Adaptada de Pirro e Wessol, 2001.....	48
Tabela 6 - Resultados das medidas realizadas nos óleos.....	57
Tabela 7 - Limites de viscosidades dos graus ISO 150 e 220.	58
Tabela 8 - Proporções das formulações finais.	58
Tabela 9 - Parâmetros que podem ser variados no equipamento HFRR.	64
Tabela 10 - Parâmetros utilizados nos ensaios.	65
Tabela 11 - Resultado do ensaio de carga de soldagem.	109
Tabela 12 - Diâmetros das escaras de desgaste referentes aos ensaios de desgaste.....	115

SUMÁRIO

1. Introdução	21
2. Objetivos	22
2.1 Objetivo Geral	22
2.2 Objetivos Específicos.....	23
3. Revisão Bibliográfica.....	24
3.1 Tribologia.....	24
3.1.1 Contato entre as superfícies	25
3.1.2 Atrito	29
3.1.3 Desgaste	32
3.1.4 Lubrificação	36
3.2 Óleos Lubrificantes.....	40
3.2.1 Lubrificantes ambientalmente adaptados	41
3.2.2 Óleos Vegetais.....	43
3.2.3 Óleos Minerais	47
3.2.4 Óleos Sintéticos.....	47
3.2.5 Aditivos.....	50
4. Materiais e Métodos	54
4.1 Metodologia dos Ensaios “Four Balls”	54
4.2 Elaboraões das Formulações Lubrificantes	56
4.3 Ensaio de Caracterização das Formulações.....	59
4.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	59
4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear	62
4.4 Ensaio Tribológicos	63
4.4.1 Corpos-de-prova.....	66

4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	70
5.	Resultados e Discussões.....	72
5.1	Ensaio Tribológico (Ensaio de Lubricidade)	72
5.1.1	Percentual de Filme Formado	72
5.1.2	Coeficiente de Atrito	81
5.1.3	Escaras de desgaste (WSD – Wear Scar Diameter)	84
5.1.4	Taxa de Desgaste e Mecanismos.....	87
5.2	Caracterização dos óleos lubrificantes	94
5.2.1	Calorimetria Diferencial Exploratória	94
5.2.2	Ressonância Magnética Nuclear.....	96
6.	Conclusões	99
7.	Referências.....	102

1. Introdução

Nos últimos anos, pesquisas relacionadas à fabricação de produtos neutros, no que diz respeito à sua influência sobre o meio ambiente, têm contribuído para o crescimento do uso de óleos vegetais como lubrificantes. Esse fato é atribuído à sua biodegradabilidade e baixa toxicidade.

O estímulo à diversificação da matriz energética também é fator relevante para o aumento do uso de óleos vegetais em aplicações industriais, tais como na produção de biocombustíveis. A estimativa do Ministério da Agricultura do Brasil, é que a produção de Mamona, por exemplo, tenha um aumento de 224,6%, entre na safra 2012/2013, de acordo com dados publicados em dezembro/2012. (Ministério da Agricultura, 2012).

Com biodegradabilidade na faixa de 70-100%, os óleos vegetais, entretanto, apresentam limitações à ampliação do seu uso devido a sua insuficiente estabilidade no decorrer do tempo (envelhecem mais rapidamente que os óleos minerais). Assim a utilização dos óleos vegetais se dá em aplicações onde os campos térmicos excedem os limites críticos que são normalmente menores que aqueles que caracterizam os óleos minerais(Loan *et al*, 2002).

Como uma alternativa a essa problemática, surgiram as blends lubrificantes, que são misturas, em diferentes porcentagens, de óleos vegetais e sintéticos ou minerais e sintéticos. Ao misturar óleos de diferentes classes, vegetais e sintéticos, que sejam miscíveis entre si, há uma combinação de suas propriedades e consequente adequação a uma determinada aplicação.

No desenvolvimento de uma formulação de lubrificante devem ser observadas além de suas propriedades físicas e químicas, suas propriedades tribológicas. Bartz (1977) destaca que as propriedades dos lubrificantes desempenham um papel importante na formação de um filme lubrificante e consequentemente na redução do atrito entre as superfícies.

A importância de pesquisas relacionadas ao tema tribologia/lubrificação aumenta à medida que cresce o desenvolvimento de máquinas e equipamentos cada vez mais complexos e que são aplicados em processos produtivos de altas demandas, exigindo ótimo desempenho de funcionamento, com redução de paradas para manutenção.

Em vista disto, o presente trabalho se propõe a investigar o desempenho de misturas de óleo de mamona e óleo de soja com polialquilenoglicóis, aditivados com ZDDP, em

diferentes proporções que se compatibilizam com os graus ISO 150 e 220, face ao atrito e desgaste que caracterizam um sistema tribológico, comparando-os com óleos minerais dos mesmos graus, óleo de mamona puro e óleo de soja puro. O coeficiente de atrito e o percentual de filme formado foram monitorados e analisados, associando-os com os possíveis danos gerados. Foram feitas análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) para caracterização das amostras puras e das misturas.

Os óleos minerais utilizados para comparação são de uso industrial, indicados para serviços severos sob cargas elevadas, e já comercializados. Portanto, alcançar um desempenho semelhante para as formulações poderá possibilitar o uso das mesmas em futuro próximo. Nesse caso a lubrificação seria realizada por óleos lubrificantes com uma porcentagem biodegradável e com apenas um tipo de aditivo, o que o torna menos prejudicial para o meio ambiente, quando comparado a um lubrificante de base 100% mineral e que contém um pacote de aditivos sintéticos.

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Estudar o desempenho tribológico de formulações lubrificantes compostas de óleo vegetal e polialquilenoglicóis aditivadas com ZDDP (Zinc Dialkyl Dithio Phosphate), face ao

atrito e desgaste, e compará-las com o desempenho tribológico de óleos minerais de mesmo grau ISO.

2.2 Objetivos Específicos

- ❖ Avaliar a influência do polialquilenoglicol em atenuar a taxa de degradação termo-oxidativa dos óleos vegetais; e do ZDDP em minorar as taxas de desgaste.
- ❖ Comparar o percentual de filme formado, coeficiente de atrito e lubricidade das formulações com os óleos minerais, classificados no mesmo grau ISO;
- ❖ Quantificar o desgaste gerado nos ensaios e identificar os mecanismos de dano das superfícies desgastadas.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Tribologia

O estudo da Tribologia compreende o entendimento da interação entre sólidos com movimento relativo entre si, bem como o atrito e o desgaste gerados. As superfícies são submetidas ao contato, se desgastam e são fadadas à deterioração, e o papel da tribologia é qualificar e quantificar os mecanismos que contribuem para tal (Medeiros, 2002).

A alternativa mais simples para a redução do atrito e consequentemente do desgaste é a inserção de um filme lubrificante no contato, assim o estudo da lubrificação e de lubrificantes se fazem importantes na tribologia. Apesar das pesquisas, em sua maioria, serem focados em buscar alternativas para minimização do atrito e do desgaste, existem situações/aplicações onde alto atrito e alto desgaste, são desejáveis, como apresentado na figura 1. Por exemplo, a redução do desgaste, porém não de atrito é desejado em componentes como freios, pneus, embreagens, já a redução de atrito e aumento do desgaste é demandado em objetos como lápis e alto atrito e alto desgaste é exigido para eficientes borrachas (apagadores).

Figura 1 - Desenho esquemático de exemplos de situações tribológicas que envolvem mínimos e máximos de atrito e desgaste. (adaptada de Stachowiak e Batchelor, 1996).

Em uma avaliação tribológica parâmetros como carga, velocidade, temperatura, entre outros que fazem parte do sistema e contribuem para variações de atrito e desgaste, são monitorados e analisados. O contato entre as superfícies e a pressão de contato, também são fatores importantes e influenciam o surgimento de danos moderados e/ou severos.

2.1.1 Contato entre as superfícies

Quando duas superfícies, nominalmente, planas e paralelas são colocadas em contato, esse ocorrerá inicialmente entre poucos pontos (poucas asperezas). Essa região é denominada área real de contato, A_r . O contato, que do ponto de vista macroscópico se dá por completo, é conhecido como área aparente de contato, A_a . Ao submeter o contato a uma carga normal, as superfícies se aproximarão e mais asperezas se tocarão, proporcionando uma maior área de contato. Esta será responsável por suportar toda a carga e por quaisquer forças de atrito que atuam entre eles (Hutchings, 1992).

A Área Real de Contato e a Pressão de Contato são função da rugosidade da superfície, que é formada pela flutuação da topografia da superfície (Yu, *et. al.*, 1996). Medeiros, 2002, enfatizando a importância do acabamento superficial na tribologia, apresentou os seis tipos de diferentes desvios de forma, relativamente ao perfil ideal da superfície de um componente mecânico, estabelecidos na norma DIN 4760, 1982, e representados na figura 2.

DESVIOS DE FORMA (representados por uma seção do perfil)		EXEMPLOS DE TIPOS DE DESVIOS	EXEMPLOS DE CAUSAS GERADORAS DOS DESVIOS DE FORMA
1ª Ordem	FORMA	Planicidade Cilindricidade Retilidade	Defeitos nas guias da máquina ferramenta, deformação por flexão da máquina ou da peça, fixação errada da peça, deformações devido ao tratamento térmico, desgaste nas guias da peça
2ª Ordem	ONDULAÇÃO	Ondas	Fixação excentrica ou defeito de forma de uma fresa, fixação excentrica da peça, vibrações da máquina ferramenta, da ferramenta ou da peça, deflexão da peça ou da máquina durante a usinagem, tratamento térmico, tensões residuais de fundição ou forjamento
3ª Ordem	RUGOSIDADE	Ranhuras ou raios	Forma da ferramenta (gumes e raio de quina), avanço ou profundidade de corte
4ª Ordem		Estrias Escamas Protuberâncias	Processo de formação do cavaco (cavaco arrancado, cavaco de cisalhamento, gume postico), deformação do material com jato de areia, formação de crateras e de protuberâncias após tratamento galvânico
5ª Ordem Não mais representável nesta forma gráfica		Microestrutura do material	Processo de cristalização, modificação da superfície por ataque químico (ex. decapagem), corrosão
6ª Ordem Não mais representável nesta forma gráfica		Reticulado cristalino do material	Processos físicos e químicos da estrutura da matéria, tensões de cisalhamento na estrutura reticular do material
Superposição dos desvios de primeira à quarta ordem	

Figura 2 - Desvios de forma do perfil de uma superfície, conforme DIN 4760 (adaptado de Medeiros, 2002).

Medeiros (2002) enfatiza ainda que os desvios, originalmente oriundos dos processos cumulativos de produção e beneficiamento dos materiais, manufatura e tratamento térmico dos componentes, submeter-se-ão continuamente à ação do contato e ao respectivo desgaste das superfícies, através de seus diferentes mecanismos interagentes.

Maru (2003) destaca que, sendo o desgaste um fenômeno essencialmente de superfície, as propriedades dessas são fatores fundamentais na determinação de seu comportamento ao desgaste.

Hertz apud Medeiros, em seu estudo sobre mecanismos de desgaste, apresentou a concepção de contato mecânico, representado na figura 3, para a osculação de contato entre dois corpos sólidos interceptados.

Figura 3 - Osculação do contato, na definição de Da VINCI. (a) contato conforme; (b) limiar entre os contatos conforme e não-conforme; (c) contato não-conforme (adaptada de Lima da Silva, 2009).

A teoria de Greenwood e Williamson, baseada na teoria de Hertz, que define A_r , assume que as deformações decorrentes do contato entre uma esfera e um plano submetidos a uma carga normal, são puramente elásticas (Hutchings, 1992). A área real de contato (A_r), então, é definida de acordo com a equação 1, onde a é o raio de contato; w é a carga; r é o raio da esfera; e E é o módulo elástico da esfera:

$$A_r = \pi a^2 \sim 0,83\pi \left(\frac{wr}{E} \right)^{2/3} \quad (1)$$

Figura 4: Representação esquemática do contato esfera-plano (adaptada de Hutchings, 1992).

Apesar de considerar deformações puramente elásticas, a teoria de Greenwood e Williamson também pode ser utilizada para descrever a fluidez plástica entre as asperezas, de

forma que, a proporção de contatos entre as asperezas para as quais ocorre fluidez plástica depende do valor do *índice de plasticidade* ψ , que é definido de acordo com a equação 2:

$$\Psi = \frac{E}{H} \left(\frac{\sigma^*}{r} \right)^{1/2} \quad (2)$$

$$\text{Com } E = \frac{E_1 E_2}{E_2(1 - \nu_1^2) + E_1(1 - \nu_2^2)} \quad (3)$$

Onde E_1 e E_2 são os módulos de elasticidade, ν_1 e ν_2 são os coeficientes de Poisson dos dois corpos em contato, relacionados na equação 3; H é a dureza do material mais mole, σ^* é o desvio padrão da distribuição de altura das asperezas e r é o raio das mesmas. Para valores de $\psi < 0,6$ a deformação elástica prevalece, mas se $\psi > 1,0$ a deformação plástica predomina (Hutchings, 1992).

A Área Real de Contato também determina a magnitude da Pressão de Contato, de forma que quanto menos asperezas se tocam, maior tende a ser a pressão de contato. Essa não é influenciada apenas pela área real de contato. Na solução obtida por Hertz apud Medeiros (2002), para Pressão de Contato entre as superfícies, as tensões e as deformações na região de contato são uma função da **carga normal**, da **geometria** e das **propriedades elásticas dos materiais** dos corpos em contato. A pressão máxima de Hertz para duas superfícies em contato não conforme pode ser dada, pela equação 4;

$$P_{o\acute{m}ax} = \frac{11}{12} \cdot \frac{N^{1/3}}{[(m1 + m2).R]^{2/3}} \quad (4)$$

onde N é a carga normal e R , $m1$ e $m2$, são variáveis pertinentes à condição geométrica do contato.

Váradi *et. al.*, (1996), estudando a influência da rugosidade na área de contato e pressão de contato em superfícies com atrito, observaram que devido à variação das alturas das asperezas e ao arranjo espacial das mesmas, a aplicação da mesma carga em superfícies diferentes resulta em diferentes perfis de pressão de contato e área real de contato. Ao examinar a distribuição da tensão ao longo das direções x , y e z , para uma determinada

superfície rugosa, verificaram que no ponto de contato e próximo a ele, a magnitude da tensão é aumentada, mas a distribuição da tensão não é alterada pelo efeito do atrito. Porém ao se distanciar da região do ponto de contato, tanto a magnitude quanto a distribuição da tensão são afetadas pelo atrito.

O desgaste inicial, em um sistema deslizante, por exemplo, promoverá a deformação das asperezas, como resultado do contato, de modo que o raio de curvatura das asperezas aumenta e promove uma distribuição mais uniforme das alturas das mesmas. Essas mudanças tendem a aumentar o número das asperezas em contato e reduzir a tensão associada em cada junção. Esses fatores levam a uma mudança nas topografias das superfícies, característica dos processos de desgaste envolvidos (Maru, 2003). A figura 5 apresenta uma representação esquemática do desenvolvimento do contato entre as asperezas e suas consequências.

Figura 5 - A, B e C - Representação esquemática do desenvolvimento do contato entre as asperezas; D - consequências do contato. Adaptada de Stachowiak e Batchelor, 1996.

2.1.2 Atrito

As superfícies quando submetidas a um carregamento iniciam contato nos pontos mais altos e, mesmo sob baixos níveis de carregamentos, a tensão atinge, localmente, o limite de

escoamento dos materiais e uma deformação plástica começa a surgir. Esta deformação resulta na formação de junções, que sob ação deslizante causa o surgimento da força de atrito (Oliveira, 2009).

O atrito deve ser avaliado de forma particular para cada par tribológico, pois o movimento relativo, a que estão submetidos, diferencia o tipo de atrito gerado. Existem duas classes de movimentos relativos e que geram diferentes forças de atrito: o deslizamento e o rolamento. Hutchings (1992) descreve as três leis de atrito associadas ao deslizamento, para pares de materiais sob condições lubrificadas e não-lubrificadas

1. A força de atrito é proporcional à carga normal;
2. A força de atrito é independente da área de contato aparente;
3. A força de atrito é independente da velocidade de deslizamento.

A primeira lei do atrito, pode ser definida pela equação 5;

$$F = \mu \cdot W \quad (5)$$

Sendo μ a constante de proporcionalidade, usada para descrever a magnitude da força de atrito e W a carga normal. De acordo com a equação 5, o coeficiente de atrito é independente da carga normal. A figura 6 apresenta a variação do coeficiente de atrito, μ , com a carga normal, W , para deslizamento não-lubricado de aço em alumínio (Hutchings, 1992).

Figura 6 - Variação do coeficiente de atrito, μ , com a carga normal, W , para deslizamento não-lubrificado de aço em alumínio. Adaptada de Hutchings, 1992.

Bayer (1994) menciona que o monitoramento do atrito durante ensaios de desgaste pode auxiliar na identificação dos fenômenos de transição do desgaste. Entretanto ressalta que as tendências observadas do desgaste não são necessariamente as mesmas do atrito e a distinção entre essas tendências pode ser feita pela consideração da energia dissipada pelo

sistema, onde o atrito pode ser relacionado à energia total dissipada pelo sistema, sendo essa energia constituída de duas partes: energia na forma de calor e energia na forma de desgaste.

Mokhtar (1981), estudando o atrito em superfícies metálicas, destacou que evidências experimentais mostram que o atrito é funcionalmente dependente das ligações interatômicas e exibe alguma correlação com as propriedades físicas e mecânicas. Estudos anteriores já tentavam explicar o surgimento do atrito por interações atômicas. Hutchings (1992) cita a teoria de atrito por deslizamento deduzida por Bowden e Tabor, em que se assume que a força de atrito surge de duas fontes: uma *força de adesão* desenvolvida na área real de contato (as junções das asperezas) e uma *força de deformação* necessária para que haja o sulcamento das asperezas da superfície mais mole pelas asperezas da superfície mais dura. Segundo Mokhtar (1981), o surgimento dessa adesão, bem como a facilidade em desenvolvê-la está relacionado à força de ligação atômica das estruturas dos metais, de forma que os metais que possuem alta resistência mecânica, por exemplo, são os que possuem fortes ligações interatômicas que podem ser quebradas e formadas dependendo da quantidade de energia envolvida, consequentemente metais resistentes são caracterizados por alto módulo de elasticidade. Suas propriedades físicas também são influenciadas pelas fortes ligações interatômicas, pois o ponto de fusão, de ebulição, por exemplo, são altos e possuem alta energia de superfície. Dessa forma a habilidade de adesão é baixa e consequentemente também o atrito.

Ludema (1996), em sua revisão sobre atrito, menciona as diferentes teorias elaboradas que relacionam o surgimento do atrito, e destaca que a teoria mais aceita é a que o atrito é visto como sendo devido à adesão limitada por efeitos de adsorção. Uma segunda componente de atrito poderia aparecer devido à colisão das asperezas. No caso de superfícies lubrificadas, a adesão não é comumente discutida como causa do atrito, entretanto a molhabilidade, a tensão superficial e até mesmo a viscosidade são manifestações de força de ligação e que podem ser relacionadas, em parte, ao fenômeno de adesão (Ludema, 1996).

Dowson (1997) expõe que simulações de dinâmica molecular do contato de superfícies lubrificadas demonstram que os comportamentos de filmes de lubrificação de espessuras moleculares, tipicamente menores que 40 Å (4 nm), não podem ser relacionados às propriedades volumétricas do lubrificante.

3.1.3 Desgaste

O desgaste é definido, habitualmente, como sendo a progressiva perda de matéria, pela superfície de um corpo, resultante de movimento relativo nessa superfície. É a principal consequência do atrito (Ferreira, 2000).

Oliveira (2009) ressalta que em alguns casos o desgaste de superfícies é benéfico, como no caso do amaciamento de superfícies novas, onde ocorrem acomodações das asperezas. Esse período é conhecido como “*running-in*”, no qual são observadas as maiores taxas de desgaste. A figura 7 apresenta uma curva de desgaste com o tempo, em mancais de atrito seco, onde é possível observar o “*running-in*”.

Figura 7 - Profundidade do desgaste versus tempo. O - A "running-in"; A - B estado estacionário. Adaptada de Neale (1995).

O “*running-in*” é seguido pelo estado estacionário, onde há pouca ou nenhuma (em alguns casos) variação do desgaste em relação ao tempo de contato das superfícies sob movimento relativo.

Bayer (1994) destaca que há pelo menos três maneiras de se classificar o desgaste:

- **Aparência da trilha:** pode apresentar-se, por exemplo, riscada, com pite, polida, o que permite a comparação de uma situação de desgaste com outras.

- **Mecanismos físicos de remoção de material ou causadores do dano:** por exemplo, adesão, abrasão, oxidação, delaminação. A identificação do mecanismo permite prever ou projetar uma vida ao desgaste ou identificar a significância da dependência dos parâmetros que podem ser controlados, como carga, geometria, velocidade, ambiente.

- **Condições que envolvem a situação de desgaste:** por exemplo, desgaste lubrificado, desgaste a seco, desgaste metal-metal, desgaste por deslizamento, por rolamento. A consideração das condições pode permitir a elaboração de um conjunto de relações, regras ou equações específicas possam ser usadas no sistema.

Oliveira (2009) observa que são diversos os mecanismos de desgaste que levam à perda de material em superfícies sob contato relativo, tais como desgaste adesivo ou por deslizamento, desgaste abrasivo, erosivo, corrosivo, fadiga superficial. Devido à complexidade dos fenômenos que ocorrem nas interfaces, um determinado mecanismo nunca ocorre isoladamente. Os mecanismos de desgaste que mais causam falhas em equipamentos são o desgaste adesivo e abrasivo (Oliveira, 2009).

As altas taxas de desgaste geradas nas superfícies lubrificadas com óleos vegetais são atribuídas, principalmente, ao desgaste corrosivo produzido pela alta reatividade dos ácidos graxos poliinsaturados, e quanto maior a quantidade desses, mais desgaste corrosivo a superfície apresentará (Castro, *et al*, 2006).

De acordo com Stachowiak e Batchelor (1996) **desgaste abrasivo** é definido como sendo a remoção ou deslocamento de material de uma superfície devido à passagem de partículas duras ou de asperezas de uma superfície mais dura. Nesse tipo de desgaste o material da superfície pode ser apenas deslocado caracterizando o “*ploughing*” ou sulcamento da superfície. Entretanto se a superfície for deformada várias vezes a remoção poderá ocorrer pelo fenômeno de *fadiga de baixo ciclo*.

Hutchings (2002) destaca que existem dois modos de desgaste abrasivo: *abrasão a dois-corpos* e *abrasão a três-corpos*. O primeiro ocorre quando uma superfície dura e rugosa ou com asperezas duras desliza sobre uma superfície mais macia, deslocando material desta. Já o segundo modo ocorre quando partículas duras estão livres entre as superfícies em contato e podem se mover em relação às mesmas. As taxas de desgaste geradas pela *abrasão a três-corpos*, em geral, são menores que as taxas geradas na *abrasão a dois-corpos*.

De acordo com Lima da Silva (2006) o **desgaste adesivo** ocorre devido à alta pressão local entre as asperezas em contato que resulta em deformação plástica, aderência e consequente formação de junção local; o deslizamento relativo entre essas superfícies causa ruptura das junções e, geralmente transferência de material de uma superfície para outra.

Stachowiak e Batchelor (1996) enfatiza que o desgaste adesivo pode ser reduzido com o aumento da rugosidade das superfícies ou dureza dos corpos em contato.

O esquema de Hokkirigawa (1998), apresentado na figura 8, mostra as possíveis interações mecânicas que ocorreriam em um processo de deslizamento.

Figura 8 - Classificação dos modos de desgaste. Adaptada de Hokkirigawa (1998).

A determinação quantitativa do desgaste deve incorporar a magnitude da pressão hertziana de contato (média ou máxima), a análise da geometria das superfícies desgastadas, os mecanismos e a quantidade de desgaste (Medeiros, 2002).

Hutchings (1992) menciona os dois possíveis regimes de desgaste: o desgaste, que ocorre a baixos carregamentos, abaixo de uma transição, chamado de moderado, e o desgaste que leva a taxas maiores, acima da de transição, que é o desgaste severo. Menciona ainda que o desgaste moderado é caracterizado por partículas de desgaste com tamanho tipicamente de $0,01\ \mu\text{m}$ a $1\ \mu\text{m}$ e as superfícies do desgaste são relativamente lisas. Já o desgaste severo resulta em partículas muito maiores, entre 20 e $200\ \mu\text{m}$, que podem ser visíveis a olho nu e consequentemente uma superfície de desgaste rugosa.

Para esta pesquisa utilizou-se a metodologia esfera-plano sob deslizamento lubrificado. Nesse sentido, Farias (2011) menciona a taxa de desgaste é criticamente dependente das condições do deslizamento. Aparentemente, pequenas alterações nas condições podem levar a mudanças radicais no mecanismo dominante e taxa de desgaste associada.

Farias (2001) observa que o desgaste pode ser medido de várias maneiras. No caso do método HFRR (High Frequency Reciprocating Rig), o desgaste é quantificado pelo tamanho da escara de desgaste na esfera (ASTM D 6079-04). Bhushan (2001) define a escara de desgaste como uma porção de uma superfície sólida que apresenta sinais de que o material foi removido a partir dele, devido à influência de um ou mais processos de desgaste.

ASTM G133 (2002), ressalta que dependendo do desgaste da esfera e do plano (disco), várias hipóteses sobre a irregularidade geométrica das escaras de desgaste podem ser feitas. A Figura 9 ilustra várias situações possíveis de desgaste: Em (a), o material do plano é muito mais resistente ao desgaste que o material da esfera; em (b), o material da esfera é bem mais resistente ao desgaste que o material do plano e; em (c), um desgaste mensurável ocorre em ambos os materiais da esfera e do plano.

Figura 9 - Representação esquemática de possíveis situações para resistência ao desgaste de corpos-de-prova esféricos e contracorpos planos. Adaptada de ASTM G 133-02.

Oliveira (2009) ressalta que não há uma relação determinística entre atrito e desgaste, mas em geral, um alto atrito pode levar a ocorrência de desgaste, principalmente se não houver um filme lubrificante que separe totalmente as superfícies submetidas ao movimento relativo.

3.1.4 Lubrificação

A função essencial do lubrificante é a diminuição do atrito e do desgaste dos elementos deslizantes. A presença de lubrificante na interface do contato em camadas com espessura até mesmo de ordem molecular é capaz de alterar as respostas tribológicas do sistema (Maru, 2003).

Lubrificação e os conhecimentos de lubrificantes são assuntos de extrema importância para o custo de funcionamento e confiabilidade das máquinas que fazem parte da vida diária. Uma lubrificação inadequada pode gerar forças de atrito excessivas entre as superfícies a ponto de sobrecarregar motores em funcionamento e ocasionar perdas de potência (Pirro e Wessol, 2001).

Maru (2003) destaca que, em suma, pode-se considerar três mecanismos típicos para atuação do lubrificante na interface do contato e que influenciam o atrito e o desgaste: adsorção nas superfícies, modificação química das superfícies e separação física das superfícies. Sendo que as duas primeiras tendem a reduzir a resistência das ligações nas junções adesivas e a última tende a reduzir o número de junções. Este trabalho destaca ainda os efeitos secundários da lubrificação, como o resfriamento da interface, a modificação das tensões associadas com o contato e a eliminação do resíduo do desgaste do contato.

Em alguns sistemas lubrificados, o lubrificante talvez não previna completamente o contato das asperezas, embora o reduza. Em outros casos, o lubrificante separa completamente as superfícies e junções de asperezas não ocorrem. Assim uma maior ou menor medida usada de um lubrificante sempre reduz a taxa de desgaste por deslizamento (Hutchings, 1992).

3.1.4.1 Regimes de Lubrificação

O objetivo da lubrificação, como dito anteriormente, é separar superfícies por meio da inserção de um filme lubrificante. Porém, esse pode possuir espessuras variadas de forma a separar totalmente ou parcialmente as superfícies em contato, caracterizando regimes de lubrificação.

A formação e a existência de um filme de fluido impõem a existência de uma pressão, nesse filme, para equilibrar a carga aplicada entre as duas superfícies (Ferreira, 2000).

Sob certas condições, uma pressão suficiente pode ser produzida no fluido, de tal maneira que a superfície sólida possa vir a ser deformada resultando em mudanças locais na geometria. Isso ocorre quando filme lubrificante entre as superfícies é tênue e essa é a chamada *lubrificação Limítrofe*. Para o caso em que os corpos deslizam em um filme sem sofrerem deformação, tem-se a chamada *lubrificação Hidrodinâmica* (HD). Já quando, ao ser formado o filme na interface, os corpos em contato sofrem deformação elástica, tem-se a *lubrificação Elastohidrodinâmica* (EHL ou EHD) (Maru, 2003).

Carreteiro (2006) destaca que o valor do coeficiente de atrito na lubrificação limítrofe é de dez a cem vezes maior que na hidrodinâmica (figura 10), elevando-se a ordem de grandeza de 0,03 até 0,1. Neste tipo de lubrificação, uma característica denominada *oleosidade* assume grande importância; é responsável pelo fenômeno de dois óleos de mesma viscosidade apresentarem diferenças de comportamento em relação à resistência do filme formado. A maior *oleosidade* de um lubrificante é normalmente devida à existência de moléculas polares que apresentam grande afinidade com as demais moléculas do óleo e com o metal da superfície a ser lubrificada. Um agente de *oleosidade* pode ser muito eficaz para uma determinada superfície metálica e completamente ineficiente para outra; e alguns efeitos inicialmente atribuídos a essa propriedade podem ser melhores explicados quando se leva em consideração a ação de elevadas pressões sobre a viscosidade do óleo (Carreteiro, 2006).

O parâmetro λ relaciona a espessura do filme com a rugosidade média das superfícies R_a .

A figura 10 relaciona valores do parâmetro λ com o coeficiente de atrito μ . Para valores de λ maiores que 10, não há interação entre as superfícies, e tem-se então o regime HD, onde, segundo Maru (2003), o desgaste é pequeno e limitado a mecanismos de fadiga associados com a pressão transmitida pelo fluido. De acordo com Hutchings (1992) valores limites de λ são relacionados com situações onde a lubrificação começa a falhar.

Para faixa de valores $1 < \lambda < 3$ o regime é denominado misto, onde se considera que ocorre contato entre as asperezas, nas regiões de rompimento do filme lubrificante, devido a efeitos térmicos e de pressão localizados. O valor $\lambda < 1$ indica a ocorrência do regime limítrofe, ou seja, lubrificação com ausência de um filme fluido.

Figura 10 - Regimes de Lubrificação, Coeficiente de atrito (μ) em função do parâmetro λ .

Hutchings (1992) apresentou uma relação da Taxa de Desgaste (K) com a Curva de Stribeck, elaborada a partir de diferentes sistemas metálicos (figura 11), e destaca que, embora os valores absolutos de K variem consideravelmente entre os diferentes sistemas, as mudanças relativas entre os vários regimes representam amplamente o comportamento observado. A partir das curvas apresentadas é possível entender que as maiores taxas de desgaste são encontradas no regime de lubrificação limítrofe e que, à medida que o valor do parâmetro λ aumenta, tende-se ao regime hidrodinâmico, onde o desgaste diminui até a não ocorrência.

Figura 11 - Regimes de lubrificação e taxas de desgaste em deslizamentos de metais lubrificadas, como função do parâmetro λ . (Hutchings, 1992)

Lubrificação Limítrofe por Hutchings, 1992

Sob alta pressão de contato e baixas velocidades de deslizamento, forças hidrodinâmicas são insuficientes para manter um filme EHL entre as superfícies em deslizamento, e ocorrerá contato direto entre as asperezas. Alto atrito e altas taxas de desgaste irão prevalecer e as superfícies são menos protegidas por uma lubrificação apropriada. A lubrificação limítrofe age por formação de adsorção molecular do filme lubrificante nas superfícies. Forças repulsivas entre os filmes suportarão a carga e o contato entre asperezas não protegidas, com adesão e crescimento de junção associados, é prevenido ou limitado. Os grupos terminais polares das moléculas dos lubrificantes são fortemente adsorvidos pelas camadas de óxidos presentes na superfície do metal; as cadeias moleculares tendem a alinhar perpendicularmente na superfície, estabilizadas pela repulsão mútua e formam densas camadas de cadeias hidrofóbicas de 2 a 3 nm de comprimento. Quando duas camadas se

juntam mais carga normal pode ser suportada pela interação da cadeia de hidrocarbonetos e há somente pequenas áreas de contato direto entre as asperezas.

A diminuição do atrito produzido nesse tipo de lubrificação é proporcional ao peso molecular e aos comprimentos das cadeias de hidrocarbonetos. A figura 12 apresenta a variação do coeficiente de atrito com o peso molecular (de cadeias de alcoóis e ácidos carboxílicos), em contato aço-aço sob baixa velocidade de deslizamento. O processo de adsorção envolve o grau de reatividade química.

Figura 12 - Coeficiente de atrito versus peso molecular de ácidos carboxílicos e alcoóis saturados (Hutchings, 1992).

Muitos óleos naturais contêm espécies moleculares com propriedades de lubrificação limítrofe; óleos vegetais tais como óleo de mamona contém mais dessas espécies do que os óleos minerais. A ação de um óleo na lubrificação limítrofe está associada a oleosidade e lubricidade.

3.2 Óleos Lubrificantes

A composição de um óleo determina não só a sua capacidade de lubrificação, mas também, o ambiente em que será empregado e o tempo que pode ser utilizado com segurança. Muitos problemas industriais ocorrem porque os lubrificantes são utilizados em ambientes inadequados, na temperatura errada, na presença de produtos químicos destrutivos, etc (Mortier, 1992).

3.2.1 Lubrificantes ambientalmente adaptados

A consciência ambiental é a explicação para o aumento da elaboração de lubrificantes produzidos a partir de matérias-primas renováveis e seus derivados, em várias aplicações. O uso de tais materiais rapidamente biodegradáveis é especialmente favorável, por exemplo, em sistemas hidráulicos e onde há perda total do lubrificante, que aumentaria o risco de danos ambientais. Óleos vegetais são as fontes mais importantes desses fluidos base. Quando comparados com os fluidos base convencionais, óleos minerais, os óleos vegetais apresentam desvantagens pois possuem mais substâncias com baixa estabilidade termo-oxidativa. Porém essas propriedade podem ser alteradas por meio de modificações químicas (Srivastava, 2009).

Bartz (1998) propõe que os lubrificantes ambientalmente adaptados devem ter determinados aspectos e características, como apresentado na tabela 1.

Na produção de produtos ambientalmente neutros:

- baixo consumo de energia, sem resíduos, sem emissões;

Se possível utilizar recursos regeneráveis:

- no esgotamento dos recursos, sem efeito estufa;

Fisiologicamente inofensivos:

- não tóxicos e não cancerígenos;

Sem decomposição de substâncias tóxicas:

- potencial não biocumulativo;

Aceitáveis ecotoxicologicamente:

- Não perigoso para a água, não miscível em água, densidade menor que a da água;

Rápida biodegradabilidade após o uso:

- Nenhum produto de decomposição tóxico ou desagradável;

Sem problemas de eliminação;

- Possibilidade de processos de reciclagem simples.

Tabela 1 - Aspectos e características dos lubrificantes ambientalmente adaptados (Bartz, 1998).

Petterson (2007) destaca que os lubrificantes do futuro tem que ser ambientalmente mais adaptados, ter um nível superior de desempenho, e menor custo de ciclo de vida total (LCC) em relação aos lubrificantes usados hoje. É preciso admitir o fato de que o lubrificante é ambientalmente aceitável, isto é que não afeta o meio ambiente apenas em um grau menos pronunciado. Sob este ponto de vista, todos os aspectos da deficiência entre a produção de lubrificantes, a sua aplicação e a sua eliminação devem ser levados em conta.

O primeiro passo na seleção e uso das classes de lubrificantes EA (Environmental Aware) é definir e medir os atributos do produto que poderão afetar o meio ambiente. Em seguida é que deve se considerar os melhores desempenhos, de acordo com a área a ser utilizada, em termos de estabilidade a oxidação, propriedades de viscosidade-temperatura, proteção contra o desgaste, redução de atrito entre outros (Pirro e Wessol, 2001). Bartz (1998) elaborou uma comparação relativa das principais propriedades de diferentes lubrificantes, que está representada na tabela 2.

Avaliação:	Óleos	Poli	Polialquile	Poliolésteres	Óleos
1 – Excelente; 2 – Muito bom;	Minerais	alfaolefinas	noglicóis		Vegetais
3 – Bom;					
4 – Moderado; 5 – Ruim.					
Índice de Viscosidade (VI)	4	2	2	2	2
Estabilidade a oxidação	4	2	3	2	3
Estabilidade Térmica	4	4	3	2	4
Solubilidade de aditivos	1	2	4	2	3
Capacidade de suportar carregamentos	3	3	2	2	1
Toxicidade	3	1	3	3	1
Biodegradabilidade	4	3/4	1/2	1/2	1

Tabela 2 - Comparação relativa das diferentes propriedades de lubrificantes (Bartz, 2001).

O número de patentes relacionadas ao desenvolvimento de lubrificantes biodegradáveis tem aumentado nos últimos anos. Por exemplo, Antimônio Dialquilditiocarbamato, compostos solúveis de cobre e benzotriazol, tem sido utilizados como efetivos antioxidantes para produtos a base de óleos vegetais. Polibuteno de alto peso

molecular, tem sido utilizado, em menor quantidade como aditivos EP, para óleo vegetais. Óleos de girassol, milho, soja, coco, palma, canola, geneticamente modificados e suas combinações tem sido associadas a com Antimônio Dialquilditiocarbamato e Antimônio Dialquifosforoditionato em doses de 50 ppm e evidenciaram uma melhora de 5% na estabilidade térmicas desses óleos vegetais (Srivastava, 2009; Adhvaryu *et al.*, 2004).

3.2.2 Óleos Vegetais

O óleo vegetal é uma mistura muito complexa com ácidos graxos e di e triglicerídeos como componentes principais, e os esteróis, alcoóis, ésteres e etc. como constituintes menores. Esses componentes diferem na presença e na quantidade para cada óleo vegetal e podem, a princípio, serem utilizados para caracterizar e distinguir os óleos vegetais de diferentes fontes e transformações (Zhigang, *et al*, 2004).

As propriedades dos óleos vegetais são determinadas pela composição de seus ácidos graxos. Um alto teor de ácido linoleico/ácido linolenico, por exemplo, diminui a estabilidade térmica-oxidativa (Jayadas *et al*, 2004), enquanto que uma proporção mais elevada de ácidos graxos saturados de cadeia longa dificulta o escoamento a frio.

Embora os óleos vegetais tenham baixa estabilidade oxidativa, quando comparada com outras propriedades, observa-se que possuem grandes vantagens. Por exemplo, são mais eficientes em reduzir atrito que os óleo minerais e possuem pontos de fluidez mais altos em relação a esses. Considerando os óleos sintéticos a vantagem está no preço, pois óleos vegetais custam de 2 a 3 vezes mais que os óleos minerais enquanto que a maioria do sintéticos atingem de 5 a 10 vezes mais o custo dos minerais (Weller, 2000).

As limitações técnicas podem ser parcialmente superadas através do ajuste da formulação pela inclusão de aditivos químicos que melhoram o desempenho, porém isso leva às seguintes preocupações ambientais (Petterson, 2008):

- Os aditivos geralmente tem pouca biodegradabilidade e sua adição no óleo lubrificante pode reduzir-lá;
- Alguns são perigosos tanto para o ambiente quanto para o ser humano, e o aumento do seu uso traz também incrementos potenciais dos riscos envolvidos;

Harris (1977) destaca que a simetria molecular é um dos fatores estruturais que afetam a viscosidade de um óleo. De forma que quando este possui simetria molecular, sua viscosidade tende a ser menor, quando comparado com o de uma estrutura assimétrica. Esta é a explicação para o fato de um óleo vegetal possuir viscosidade maior que um óleo mineral de mesmo peso molecular, uma vez que hidrocarbonetos são simétricos, enquanto os óleos vegetais possuem em suas moléculas vários radicais diferentes que possuem átomos de carbonos assimétricos (Harris, 1977).

3.2.2.1 Óleo de Mamona

O óleo de Mamona, também conhecido como óleo de rícino, diferencia-se dos demais óleos vegetais pela grande quantidade de hidroxilas, que compõem, principalmente, o ácido ricinoléico (tabela 3).

Embora impróprio para consumo humano, sua importância se concentra na ampla aplicação industrial como matéria-prima usada para a fabricação de uma gama de produtos (Costa, 2006).

Componente (Ácidos graxos)	Fração (%)
Ricinoléico	88.0
Palmítico	1.1
Oléico	4.1
Linolênico	0.5
Estearico	1.0
Linoléico	4.8

Tabela 3 - Ácidos graxos constituintes do óleo de mamona (Phillip, 1995).

O óleo de Mamona é altamente polar e tem uma grande afinidade por superfícies de metal. Porém é termicamente instável. Esta instabilidade incomum é o que permite o óleo lubrificar a temperaturas muito além daquelas em que a maioria dos sintéticos funcionariam. Quando a temperatura sobe, ele perde uma molécula de água e torna-se um óleo “seco”. Possui uma excelente estabilidade de armazenamento em temperatura ambiente, mas polimeriza rapidamente quando a temperatura sobe. Como se polimeriza, torna-se um óleo pesado, rico em ésteres. Estes ésteres começam a se decompor em cerca de 343 °C, o que

melhora as propriedades lubrificantes do mesmo (Costa, 2006). A alta viscosidade também é uma das valiosas propriedades do óleo de mamona, e é ela que tem favorecido seu uso como lubrificante, de forma satisfatória, especialmente na lubrificação de rolamentos de transportes de cargas pesadas (Harris, 1977). Entretanto, sua tendência a rancificação quando exposto ao calor e ao ar limita seu uso.

De acordo com Costa (2006) a presença do ácido graxo ricinoléico, que é um triglicerídeo, e que contém três grupos altamente reativos, permite obter grandes números de reações químicas decorrentes da presença do grupo carboxila no carbono 1, uma dupla ligação no carbono 9 e a hidroxila no carbono 12 que, juntas, permitem qualidades específicas à produção de uma infinidade de produtos industriais.

As hidroxilas que compõem os ácidos graxos que constituem o óleo de mamona determinam muitas de suas propriedades e características como, por exemplo, a capacidade de formar sulfonados é devido à reação do grupo hidroxila com o ácido sulfúrico resultando em éster de ácido sulfúrico. O grupo hidroxila e carboxila também conferem ao óleo de mamona alto poder de lubrificação, devido à sua maior atividade química do que outros óleos vegetais (Harris, 1977).

Weller (2000) estudando a interação de aditivos no óleo de mamona concluiu que em até 1% de aditivos, o óleo não interage com os mesmos, a observação foi baseada na ramificação do grupo hidroxila que não interage com os aditivos, interage principalmente com as ligações de hidrogênio.

3.2.2.2 Óleo de Soja

O óleo soja é composto por triglicerídeos com vários ácidos graxos de cadeia longa, sendo em sua maioria cadeias insaturadas, o que limita seu uso como lubrificante e em outras aplicações, principalmente por promoverem baixa estabilidade térmica e oxidativa (Kyu-Wan *et al*, 2007). Ao mesmo tempo, essa grande quantidade de cadeias insaturadas, presentes, favorecem a aplicação de processos químicos para sua modificação, como a epoxidação, que melhoram essa propriedade. A tabela 4 apresenta a composição do óleo de soja.

Componente (Ácidos graxos)	Fração (%)
Palmítico	11.0
Oléico	23.4
Linolênico	7.8
Estearico	4.0
Linoléico	53.2

Tabela 4 - Ácidos graxos constituintes do óleo de soja (Pim-pahn, Et. Al., 2008).

Além de modificações químicas nas cadeias, a melhoria das propriedades do óleo de soja pode ser realizada pela inclusão de aditivos. Resultados de testes em laboratório indicam que formulações de óleo de soja que são modificados quimicamente e combinados com pacotes de aditivos, apresentam desempenho igual ou melhor que muitos óleos comerciais e oferecem mais estabilidade a oxidação. Outra observação foi que mudanças na composição de ácidos graxos, isto é aumento na quantidade de ácido oleico, também aumenta a estabilidade a oxidação do óleo de soja, uma vez que o ácido oleico é o ácido graxo poliinsaturado mais estável (Glancey *et al.*, 1998).

Castro *et al.*, (2006) estudando a oxidação e propriedades antidesgaste do óleo de soja concluíram que quanto maior a quantidade de ácidos oléicos maior será a perda por evaporação quando submetidos a altas temperaturas. A grande quantidade de ácidos graxos poliinsaturados (PUFA) presentes no óleo de soja aumenta a taxa de formação de depósito, gerando grande quantidade de produtos de alto peso molecular o que tornam mais susceptíveis a oxidação.

Aluyor (2009) verificou que óleos vegetais que contêm alto teor de PUFA exibem mais desgaste no estado estacionário, em ensaios de desgaste, devido à reação química que ocorre durante o processo que destrói o filme protetivo da superfície, resultando em definitivo aumento do desgaste.

3.2.3 Óleos Minerais

Os óleos minerais lubrificantes são os mais usados. Eles são fabricados a partir de petróleo que é extraído em várias partes do mundo. Existem algumas vantagens e desvantagens na aplicação do óleo mineral para lubrificar máquinas específicas, e estas devem ser cuidadosamente consideradas ao selecionar um lubrificante e projetar um sistema de lubrificação. O custo de óleos minerais é baixo e, mesmo com o rápido desenvolvimento de óleos sintéticos, lubrificantes sólidos e polímeros resistentes ao desgaste, ele continua sendo usado em muitas indústrias (Stachowiak e Batchelor, 1996).

Existem três tipos de óleos minerais, e a sua classificação é feita com base na proporção de componentes químicos presentes no óleo, que é determinada pelo local de origem do óleo bruto e pelo processo de refino.

Tipos de óleos minerais:

Parafínico (Apolar) Como o próprio nome sugere são formados por hidrocarbonetos de parafina, que possuem ligações químicas estáveis e resistentes, conferindo resistência a oxidação em temperaturas ambientes ou levemente elevadas, porém em temperaturas baixas as parafinas tendem a sedimentar-se. Os óleos parafínicos são menos sensíveis a alteração de viscosidade com alteração da temperatura, porém não possuem capacidade de diluir aditivos.

Naftênico (Polar) São usados, em geral, quando necessita-se produzir lubrificantes para baixas temperaturas, devido a sua baixa estabilidade térmica, entretanto sua incompatibilidade com materiais sintéticos e elastômeros é uma restrição a sua utilização, apesar de diluir mais facilmente os mais diversos tipos de aditivos.

Base mista São óleos minerais que contêm, em proporções variadas, óleos parafínicos e naftênicos, com a finalidade de atender as características de lubrificantes conforme necessidade e campo de aplicação.

Além dessas composições os óleos minerais possuem ainda as frações aromáticas (anéis benzênicos) que, em geral, encontram-se em pequenas proporções e tornam os óleos sem aplicação prática.

3.2.4 Óleos Sintéticos

Os óleos sintéticos são usados como lubrificantes em condições em que os óleos minerais seriam inadequados, por exemplo, em temperaturas altas e baixas, ou onde baixa

inflamabilidade é vital. Entre os óleos sintéticos típicos estão os ésteres orgânicos que lubrificam uma ampla faixa de temperatura e são usados, por exemplo, em turbinas a gás, os poliglicóis que tem excelentes propriedades de lubrificação limite e se decompõe a altas temperaturas sem deixar resíduos sólidos, e os silicones que são muito estáveis quimicamente, e podem operar em altas e baixas temperaturas e são isolantes elétricos (Hutchings, 1992).

Os óleos sintéticos podem ter propriedades únicas, como a miscibilidade em água e a não-inflamabilidade, que não são encontradas em qualquer óleo mineral. Em ambos os casos, as propriedades especiais dos lubrificantes sintéticos podem justificar o custo adicional em aplicações onde o óleo lubrificante de base mineral não fornece um desempenho adequado. Algumas das principais aplicações para lubrificantes sintéticos são listadas na Tabela 5 (Pirro e Wessol, 2001).

Equipamento	Condições de operação	Vantagem dos óleos sintéticos
Motores	Baixas temperaturas de ignição	Economia de combustíveis e baixas taxas de degradação
Turbinas a gás	Alta e baixa temperatura ambiente	Amplas faixas de temperatura
Mancais lubrificados ou engraxados	Altas e baixas velocidades	Ampla faixa de temperatura de serviço, Intervalos de relubrificação mais amplos
Engrenagens fechadas	Serviços pesados e choques de carregamento	Melhoria na eficiência e mais resistência a oxidação
Turbinas a vapor	Próximas a linhas de vapor superaquecido	Resistência à chamas

Tabela 5 - Algumas aplicações de óleos sintéticos. Adaptada de Pirro e Wessol, 2001.

3.2.4.1 Polialquilenoglicol

Polialquilenoglicóis (PAG) representam 10% do mercado de lubrificantes sintéticos. São produzidos a partir de óxido de etileno e de propileno (figura 13), e normalmente estão disponíveis em várias viscosidades.

Figura 13 - Estrutura do polialquilenoglicol (PAG, adaptado de Carreteiro, 2006).

Os polialquilenoglicóis são excelentes na lubrificação de caixas de engrenagens devido a sua ótima estabilidade oxidativa em altas temperaturas, quando comparados com os óleos minerais. Têm vantagens distintas como lubrificante em sistemas que operam a altas temperaturas, uma vez que queimam sem deixar depósito de carbonáceos (Stachowiak e Batchelor, 1996).

A maior vantagem do polialquilenoglicol é que se decompõe completamente em compostos voláteis sob altas temperaturas e condições de oxidação. Tem boas propriedades de viscosidade-temperatura, embora a baixas temperatura eles tendam a se tornar um pouco mais viscosos, o ponto de fluidez é relativamente baixo, têm boa estabilidade em altas temperaturas e, solubilizam vários aditivos. Possuem alta condutividade térmica. O coeficiente de pressão viscosidade, que é a indicação da capacidade do lubrificante de suportar carregamentos sob elevadas pressões, é satisfatório, o que significa que os PAG's são bons em proteger as superfícies do desgaste. A capacidade de suportar cargas desses fluidos, baseados em copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno são aumentadas com o aumento da quantidade de óxido de etileno (Srivastava, 2009; Pirro e Wessol, 2001).

Beran (2010) estudando o efeito da estrutura química na estabilidade hidrolítica, característica importante em polímeros, concluiu que polialquilenoglicóis com pesos moleculares superiores a 1000, exibindo estruturas de polidíóis e politrióis, são insólúveis em água e sua estabilidade hidrolítica é muito boa. Pouca estabilidade hidrolítica favorece a

degradação (quebra das cadeias em segmentos menores) de polímeros. Embora sua estrutura química não se submeta a degradação hidrolítica, os PAG's não são tão estáveis quanto os hidrocarbonetos de petróleo, e isso é atribuído as impurezas inerentes a sua produção. Os PAG's sofrem pouca oxidação devido a hidroxila do grupo terminal na molécula, assim formando ácidos orgânicos.

3.2.5 Aditivos

Além dos efeitos benéficos, os aditivos podem ter efeitos colaterais prejudiciais, principalmente se a quantidade for excessiva ou se houver interações entre os tipos de aditivos presentes. A quantidade de aditivos em um óleo lubrificante pode variar de centésimos até 30% ou mais (Oliveira, 2009).

Entre os principais tipos de aditivos pode-se citar:

- ❖ Detergentes e Dispersantes – São responsáveis pela limpeza das superfícies lubrificadas. O primeiro age em altas temperaturas e remove os depósitos das superfícies, enquanto o segundo age em baixas temperaturas e tem o papel de manter as sujeiras em suspensão no lubrificante;
- ❖ Antioxidantes – Tem a função de retardar a degradação do óleo lubrificante, através da reação com os compostos intermediários (peróxidos), garantindo a formação de compostos estáveis;
- ❖ Antiespumantes – Tem a função de evitar a formação de espuma, através da diminuição da tensão superficial das bolhas;
- ❖ Anticorrosivos – Atuam neutralizando os ácidos formados, através da formação de um filme contínuo com a superfície metálica, prevenindo, assim, a ação de compostos corrosivos;
- ❖ Antidesgaste – Através do contato com as superfícies em movimento relativo, reagem e formam compostos de fácil deslizamento. Essa baixa resistência ao cisalhamento é a responsável pela redução do atrito e do desgaste;
- ❖ Abaixador de ponto de fluidez – É usado em óleos parafínicos, e evita a aglomeração de núcleos de parafina, que comprometem a capacidade de fluir deste tipo de lubrificante em baixas temperaturas;
- ❖ Melhorador de índice de viscosidade (MIV) – São polímeros que reduzem as variações de viscosidade, de forma que quando o óleo está em baixa temperatura, ocupam baixo volume, já quando a temperatura aumenta expandem-se ocupando um maior volume.

Srivastava (2009) destaca que os aditivos extrema pressão ou compostos EP, possuem em sua composição átomos de enxofre, fósforo e cloro e que esses compostos podem não reduzir desgaste, mas ajudam as superfícies a suportar altas cargas devido à geração de novas camadas de fácil cisalhamento, quando comparados com a superfície do metal base. Com o uso desses aditivos, o atrito sob a lubrificação limítrofe é bastante reduzido. Sob condições de altas tensões, quando o filme lubrificante é comprimido entre as superfícies, as moléculas do aditivo EP reagem com a superfície do metal formando uma nova superfície inorgânica, ferro-enxofre, ferro-cloro ou ferro-fósforo, que não permitem que os metais se soldem, e suportam altas cargas. Por isso, esses aditivos são usados para prevenir falhas catastróficas em equipamentos em consequência das altas tensões de operação. Entretanto prevenir falhas sob baixas velocidades, altas cargas e alta velocidade, condições de altas temperaturas, aditivos EP são empregados (Srivastava, 2009).

Os aditivos antidesgaste também contêm átomos ativos de enxofre e fósforo, reduzem o desgaste, mas não reduzem atrito, com relação ao aditivo EP é principalmente devido à disponibilidade dos átomos ativos de enxofre e fósforo em diferentes cargas e temperaturas nas superfícies.

Carreteiro (2006) menciona que o composto químico mais utilizado para a finalidade antidesgaste/EP tem sido a família do Ditiósfato de Zinco, ZDDP (Aquil e Aril). Como são excelentes na decomposição de peróxidos e altamente termooestáveis, são amplamente utilizados também como antioxidantes e protetores contra corrosão.

Ditiósfato de Zinco:

Figura 14 - Estrutura do Ditiósfato de Zinco (ZDDP). Adaptada de Carreteiro (2006)

O mecanismo de proteção contra o desgaste do ditiofosfato de zinco ocorre através da formação de um filme misto quando as duas superfícies se aproximam. Em baixas cargas as asperezas reagem com o enxofre e o fósforo formando um filme. Já em altos carregamentos, o filme é gerado em toda a superfície, prevenindo o desgaste adesivo e a soldagem das superfícies. O filme é gerado, mas sua natureza não é bem entendida, isso porque a espessura do filme e a composição dependem da temperatura; isto é, em baixas cargas e consequentemente baixas temperaturas o ZDDP adsorve na superfície do metal, mas com o aumento da carga e da temperatura, inicia-se a decomposição do ZDDP, dando origem a vários compostos. Inicialmente os compostos de enxofre reagem com a superfície do metal, seguidos pelos compostos de fósforo formando um novo filme da ordem de 20 nm a 1 μ m. Acredita-se que a taxa de formação do filme está diretamente relacionada à temperatura e à extensão do atrito metal-metal. Durante o contato entre as superfícies esse filme é gerado e removido até alcançar o estado estacionário, quando a máxima espessura é atingida (Srivastava, 2009).

Hongbing *et. al.*(2004), estudando a influência da velocidade de deslizamento e da pressão de contato na formação de um filme pelo ZDDP, concluíram que dependendo da carga e da velocidade de deslizamento, em ensaios de movimento alternado, um tribofilme de polifosfato é formado com espessuras variando entre 10 e 100 nm; e que a formação desses tribofilmes ocorre em três estágios: o primeiro é um período de indução em que o tribofilme é nucleado. As maiores variações do coeficiente de atrito ocorrem nesse estágio, e em geral o coeficiente de atrito diminui para valores mínimos, e em seguida aumenta e estabiliza antes do aumento da resistência do contato indicar a presença de um filme isolante. Esse comportamento é atribuído à geração da superfície conforme, ou seja, quando o contato passa de não conforme para conforme, e é o início de um tribofilme fino com um baixo coeficiente de atrito. O segundo estágio foi caracterizado por um rápido crescimento do tribofilme resultando em um abrupto aumento da resistência do contato e produzindo um coeficiente de atrito quase constante, a medida que a espessura do tribofilme aumentou. O terceiro estágio corresponde a competição entre a formação continuada do filme de ZDDP restante no óleo lubrificante e a erosão, resultando em um equilíbrio da espessura do filme lubrificante.

Acredita-se que o princípio do mecanismo de decomposição do ZDDP ocorra por meio dos processos térmicos e oxidativos, bem como pelo contato mecânico interfacial. No entanto há, possivelmente, outros mecanismos envolvidos na formação desses tribofilmes (Hongbing *et. al.*(2004).

4. Materiais e Métodos

Para esta pesquisa foram elaboradas formulações lubrificantes de óleos vegetais (soja e mamona) com polialquilenoglicóis, de forma que ambas as misturas caracterizassem os graus ISO 150 e 220. Após a elaboração, as formulações foram submetidas a ensaios em tribômetro quatro esferas “*Four Balls*”, com o objetivo de se conhecer os desempenhos tribológicos das mesmas. Os resultados mostraram a necessidade de se adicionar às formulações um aditivo antidesgaste/EP, devido aos altos valores de escaras de desgaste gerados nas esferas ensaiadas com as formulações. Esses resultados são apresentados no apêndice e a metodologia é descrita no item 4.1. Após a análise dos resultados, as formulações foram aditivadas com ZDDP, aditivo antidesgaste/EP, em seguida foram feitas análises de caracterização e em seguida o desempenho em relação ao atrito e desgaste foi avaliado através de ensaios de lubricidade em um equipamento HFRR (High Frequency Reciprocating Rig), onde os óleos foram submetidos ao contato esfera-plano cujo tipo de configuração é apresentado na figura 3 – b, limiar entre os *contatos conforme e não-conforme*. Óleos Minerais, nos mesmos graus, foram caracterizados e ensaiados para efeito de comparação. Após os ensaios de desgaste foram realizadas análises nas superfícies das esferas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

4.1 Metodologia dos Ensaios “Four Balls”

As formulações, os óleos puros e os óleos minerais foram submetidos a ensaios de desgaste em tribômetro quatro esferas (“*four balls*”) e Carga de Soldagem, no mesmo equipamento. Esses ensaios foram realizados para avaliar o desempenho das formulações sem a presença de aditivo EP/antidesgaste, de forma que um bom desempenho, em relação aos óleos minerais, tornaria desnecessário a aditivação e deixaria o óleo mais biodegradável.

O equipamento “four balls”, é caracterizado pelo contato deslizante entre quatro esferas de diâmetro $\frac{1}{2}$ ”, fabricadas de aço AISI 52100 com dureza entre 64 e 66 HRC. A configuração do ensaio está representada na figura 15. O ensaio de Carga de Soldagem consiste em submeter o sistema tribológico, lubrificado com o óleo que se deseja avaliar, a um aumento de carga até que haja o total travamento do equipamento proporcionado pela soldagem das esferas. A carga que o equipamento estiver submetido durante a soldagem é a carga de soldagem e está relacionada a capacidade de um fluido de suportar carregamentos ou

seja a propriedade Extrema Pressão de um fluido lubrificante. O ensaio foi baseado na norma ASTM D-2783-03.

Figura 15 - Desenho esquemático da configuração do ensaio e do equipamento "four balls".

O equipamento possui um sistema de carregamento manual e um motor elétrico que quando acionado promove a rotação ao dispositivo.

Para cada formulação, foram feitos dois ensaios de desgaste. Esses tiveram duração de 60 minutos, velocidade de rotação de 1700 rpm e a carga aplicada de 784 N. O regime de lubrificação predominante no sistema é limítrofe. Não foi possível controlar a temperatura durante o ensaio, porém o aquecimento do sistema (diferença entre a temperatura próxima ao contato e a temperatura ambiente) foi monitorado. Para isso foram utilizados dois termopares um captando a temperatura ambiente e outro acoplado no reservatório de óleo que captou a temperatura a ± 4 mm do contato entre as esferas. Os termopares foram conectados a um termômetro digital portátil com interface com o computador e a cada término de ensaio os dados eram armazenados e tratados no mesmo. O dispositivo foi desmontado e retiradas as esferas, de cada ensaio. Entre as quatro esferas, escolheu-se uma para análise em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). A análise teve como objetivo medir o tamanho da calota de desgaste formada pelo atrito, esse resultado fornece uma resposta do desempenho do óleo lubrificante em evitar o desgaste, de forma que quanto menor a calota de desgaste formada mais eficiente foi o óleo em proteger as superfícies.

4.2 Elaboraões das Formulações Lubrificantes

Para as elaborações das formulações lubrificantes foram utilizados óleos vegetais, polialquilenoglicóis e aditivo EP/antidesgaste comercialmente adquiridos.

O primeiro passo foi a seleção dos óleos vegetais. Estes foram selecionados com base na viscosidade, de forma que, para se conhecer a eficiência do efeito dos polialquilenoglicóis decidiu-se utilizar um óleo vegetal com alta viscosidade e outro com baixa viscosidade. De acordo com a disponibilidade e em concordância com o critério anterior determinou-se a utilização de óleo de mamona e óleo de soja. O aditivo EP/antidesgaste utilizado foi o ZDDP (Zinc Dialkyl Dithiophosphate), na quantidade de 3% para cada formulação.

Após esta definição, foram feitas medidas de viscosidade e densidade nos óleos puros e nos polialquilenoglicóis, na faixa de temperatura de 25°C a 100°C, sendo coletada uma medida a cada 5°C. Foram feitas medidas nos polialquilenoglicóis de graus, 68, 150, 220, 460, 680, por não se conhecer quais os mais adequados para a mistura. As medidas foram realizadas em viscosímetro Stabinger modelo SVM 3000, de acordo com a norma ASTM D445 para medidas de viscosidade cinemática. Os resultados das medidas são apresentados na tabela 6.

Temperatura (°C)		Óleo de Soja	Óleo de Mamona	PAG 68	PAG 150	PAG 220	PAG 460	PAG 680
25	Viscosidade	60,6	671,6	134,5	330,5	509,4	1067,2	1536,2
	Densidade	0,9171	0,957	0,9574	0,9686	0,9734	0,9701	0,9698
30	Viscosidade	49,5	466,0	103,7	248,5	383,1	771,7	1109,2
	Densidade	0,9137	0,9535	0,9537	0,9649	0,9697	0,9665	0,9663
35	Viscosidade	40,9	331,2	81,6	190,9	294,5	571,4	819,9
	Densidade	0,9103	0,9501	0,9501	0,9613	0,966	0,9629	0,9628
40	Viscosidade	34,3	240,8	65,4	149,6	230,9	432,4	620,1
	Densidade	0,907	0,9467	0,9464	0,9576	0,9624	0,9593	0,9592
45	Viscosidade	29,1	178,8	53,2	119,3	184,3	333,9	478,3
	Densidade	0,9036	0,9432	0,9428	0,954	0,9587	0,9557	0,9556
50	Viscosidade	24,9	135,4	44	96,7	149,5	262,6	375,6
	Densidade	0,9002	0,9398	0,9391	0,9504	0,9551	0,9522	0,9521
55	Viscosidade	21,5	104,4	36,9	79,6	123,1	210,0	300,1
	Densidade	0,8968	0,9364	0,9355	0,9468	0,9515	0,9486	0,9485
60	Viscosidade	18,7	81,9	31,2	66,3	102,7	170,6	243,3
	Densidade	0,8935	0,933	0,9318	0,9432	0,9479	0,9451	0,945
65	Viscosidade	16,5	65,3	26,8	55,9	86,6	140,6	200,0
	Densidade	0,8901	0,9295	0,9282	0,9396	0,9443	0,9416	0,9415

70	Viscosidade	14,6	52,8	23,2	47,7	73,9	117,3	166,5
	Densidade	0,8868	0,926	0,9245	0,936	0,9407	0,9381	0,9381
75	Viscosidade	13,0	43,3	20,2	41,1	63,7	99,0	140,4
	Densidade	0,8833	0,9225	0,9209	0,9324	0,9371	0,9345	0,9345
80	Viscosidade	11,6	35,9	17,8	35,7	55,4	84,3	119,6
	Densidade	0,88	0,9191	0,9173	0,9288	0,9334	0,931	0,931
85	Viscosidade	10,4	30,2	15,8	31,3	48,6	72,7	102,8
	Densidade	0,8767	0,9157	0,9137	0,9253	0,9299	0,9276	0,9276
90	Viscosidade	9,4	25,7	14,1	27,6	42,9	63,1	89,3
	Densidade	0,8735	0,9123	0,9102	0,9218	0,9264	0,9241	0,9242
95	Viscosidade	8,6	22,0	12,6	24,5	38,2	55,3	78,1
	Densidade	0,8703	0,909	0,9068	0,9183	0,9229	0,9208	0,9209
100	Viscosidade	7,9	19,1	11,4	22,0	34,2	48,8	69,0
	Densidade	0,8673	0,9059	0,9035	0,915	0,9196	0,9175	0,9176

Tabela 6 - Resultados das medidas realizadas nos óleos.

Tendo em vista a viscosidade do óleo de mamona e para efeito de comparação, decidiu-se elaborar misturas que contemplassem os graus ISO 150 e 220. Os graus dos polialquilenoglicóis foram definidos de forma que ao misturar os dois óleos, vegetal e sintético, a medida de viscosidade estivesse dentro da faixa especificada para os graus 150 e 220.

Para determinação das porcentagens das misturas foi utilizado um software, desenvolvido pela Dow Química, o Viscosity Simulator, em que os dados de entrada são as viscosidades dos fluidos puros e a viscosidade que se deseja atingir. Os valores e resultados contidos na figura 16 constituem um exemplo de uma simulação.

Enter properties below:

	Vis at 100°C	Vis at 40°C	Product Name
Base1	34,20	230,9	OSP 220
Base2	19,10	240,8	O Ma

Enter Desired Vis of Blend at 100°C----->	Vis at 100°C 24	Vis at 40°C 236,7	Vis at -17.8°C 26447	Vol-% Base1 32,88%	Vol-% Base2 67,12%
Enter Desired Vis of Blend at 40°C----->	Vis at 40°C 150	Vis at 100°C #####	Vis at -17.8°C 2	Vol-% Base1 .329,46%	Vol-% Base2 429,46%
Enter Desired Vol-% of Base Fluid 1----->	Vol-% 50	Vol-% Base2 50,00	Vis at 100°C 26,60	Vis at 40°C 234,9	Vis at -17.8°C 17976

VI= 146

Default chart title: (change after viewing chart if you wish)

50/50 Blend of OSP 220 and O Ma

Blending Data List

Vol-% Base 1	Vol-% Base 2	Vis 100°C	Vis 40°C	Vis -17.8°C	VI
--------------	--------------	-----------	----------	-------------	----

Figura 16 - Imagem do Viscosity Simulator exemplificando uma simulação de misturas.

Para início das simulações, no Viscosity Simulator, foi estabelecido que seriam definidas formulações dos óleos vegetais, mamona e soja, nos graus ISO 150 e 220, totalizando quatro misturas, sendo duas de cada grau para cada tipo de óleo. Para verificação de compatibilidade de resultados foram realizadas medidas de viscosidade e densidade nas formulações teóricas, tendo em vista a faixa de viscosidade de cada grau, que está representada na tabela 7.

Classe de viscosidade ISO	Viscosidade de ponto médio a 40 °C	Limites da viscosidade cinemática a 40 °C	
		mm ² /s	
	mm ² /s	min.	max.
ISO 150	150	135	165
ISO 220	220	198	242

Tabela 7 - Limites de viscosidades dos graus ISO 150 e 220.

As formulações em que a viscosidade não estava de acordo com os valores especificados para cada faixa, foram reformuladas adicionando-se mais ou menos óleo viscoso. Depois de ajustadas, um fluido EP foi adicionado a cada formulação na proporção de 3%. As porcentagens finais (ajustadas), bem como as viscosidades a 40° e 100° C das formulações aditivadas, são apresentadas na tabela 8.

	Proporções		Viscosidade a 40°C (mm ² /s)	Viscosidade a 100°C (mm ² /s)
ISO 150	O Ma/OSP 68/ZDDP (BL 1)	65/32/3	160,2	16,4
	O So/OSP 680/ZDDP (BL 2)	50/47/3	156,3	25,8
ISO 220	O Ma/OSP 150/ZDDP (BL 3)	80/17/3	213,3	19,4
	O So/OSP 680/ZDDP (BL 4)	38/59/3	211,3	32,4

O Ma = óleo de mamona; O So = óleo de soja ; OSP = nome comercial do polialquilenoglicol.

Tabela 8 - Proporções das formulações finais.

A amostras foram identificadas como BL (Formulação Lubrificante) 1, 2, 3 e 4. Sendo que 1 e 2 se referem as formulações que se classificam no grau ISO 150, e 3 e 4 as que se classificam no grau ISO 220, como é mostrado na tabela 8. A figura 17 mostra as formulações ajustadas. Depois de elaboradas, essas foram submetidas a análises de caracterização.

Figura 17 - Formulações preparadas e ajustadas.

4.3 Ensaio de Caracterização das Formulações

4.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial

A técnica termoanalítica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi utilizada nesta pesquisa com o objetivo de se conhecer a temperatura na qual se tem início a oxidação dos óleos lubrificantes estudados. O método utilizado foi a Calorimetria Exploratória Diferencial com fluxo de calor. Adhvaryu et al (2004) destacam que técnicas analíticas como TGA e DSC são amplamente utilizadas para caracterização de óleos base em termos de temperatura de início e temperatura máxima de oxidação.

Foram feitas medidas de OOT (Oxidation Onset Temperature), temperatura de início de oxidação, que é uma medida relativa do grau de estabilidade oxidativa do material avaliado em uma dada taxa de aquecimento e de ambiente oxidativo, por exemplo, oxigênio. Quanto maior o valor de OOT mais estável é o material. Dessa forma é possível prever uma determinada faixa de temperatura em que um determinado óleo lubrificante pode trabalhar com segurança, mantendo um filme lubrificante e consequentemente a proteção das superfícies. A figura 18 mostra um resultado de DSC.

Figura 18 - Curva de DSC em óleo representando o início da inflexão da curva (ASTM E 2009-02).

Na figura 18 está destacado o início da inflexão da curva DSC, que representa o começo da reação exotérmica que é associada ao fenômeno de oxidação que ocorreu na amostra durante o ensaio.

Baseando-se na norma ASTM E2009-02, foram feitas três análises para cada formulação, com quantidades de aproximadamente $3 \pm 1 \mu\text{g}$, para cada óleo, com uma razão de aquecimento de $10^\circ \text{C}/\text{min}^{-1}$. Utilizou-se suporte de alumínio, que permaneceu aberto. A faixa de temperatura utilizada foi de 20°C a 350°C .

Os resultados foram tratados no software OriginPro 8 e montadas curvas relacionando o fluxo de calor com a temperatura. De acordo com a norma utilizada, o valor de OOT é a temperatura que se encontra na intersecção entre a linha base das temperaturas e a linha tangente a inclinação da curva DSC, como mostra a figura 19. Para facilitar a visualização, uma vez que em algumas curvas o início da reação exotérmica não ficou bem definido, foram feitas derivadas das curvas e traçadas as demais linhas para a determinação do valor.

Figura 19 - Determinação dos valores de OOT.

4.3.2. Ressonância Magnética Nuclear

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica analítica que permite a identificação das estruturas de moléculas, simples e complexas, presentes, por exemplo, em óleos. É baseada na ressonância de absorção de núcleos atômicos com momento magnético não nulo.

O momento magnético nuclear possui uma frequência natural quando submetido a um campo magnético. Ao interagir com ondas eletromagnéticas que oscilam na mesma frequência ocorrerá o fenômeno de ressonância, e esse induzirá transições entre níveis consecutivos de energia. Essas transições geram espectros na faixa de radiofrequência, e a partir desses é possível identificar as espécies químicas, cujos núcleos atômicos estão representados pelas linhas do espectro. A figura 20 apresenta um espectro de RMN, de um óleo lubrificante.

Figura 20 - Espectro de RMN de Polialquilenoglicol.

A identificação de grupos funcionais permite concluir sobre a degradação termo-oxidativa de um de óleo. A presença de anéis aromáticos, por exemplo, na estrutura de um óleo lubrificante torna-o mais susceptível a esse tipo de degradação.

Os espectrômetros de RMN possibilitam a medição da ressonância de absorção em núcleos de ^1H e ^{13}C e em frequências variadas, como, por exemplo, 300 MHz e 500 MHz. Frequências maiores permitem a observação de mais compostos químicos que não são detectados a frequências mais baixas. As análises realizadas nas formulações elaboradas nesta pesquisa foram em espectrômetro com frequência de 300 MHz, do Instituto de Química da UNESP. Foram obtidos espectros de hidrogênio, para as formulações antes e após os ensaios de desgaste com o objetivo de detectar possíveis degradações nos óleos lubrificantes. O solvente utilizado foi clorofórmio deuterado.

4.4 Ensaios Tribológicos

Para avaliação tribológica das formulações de lubrificantes foram realizados testes de Lubricidade em HFRR (High Frequency Reciprocating Rig), que geraram resultados de atrito, através de valores de coeficiente de atrito, desgaste (WSD – Wear Scar Diameter) e percentual de filme lubrificante interfacial. O equipamento utilizado é de fabricação da PCS Instruments® e está disponível no Laboratório do Grupo de Estudos de Tribologia da UFRN.

O ensaio consiste em deslizar, sem rolar, um corpo-de-prova esférico contra uma superfície plana (esfera-plano), sob movimento alternado, a uma determinada frequência e amplitude, e submetidos a uma carga normal. Um transdutor piezoelétrico acoplado ao equipamento mede o coeficiente de atrito durante o ensaio e o percentual de filme lubrificante interfacial é medido pela técnica ECR (Electron Cyclotron Resonance), em que o potencial elétrico de contato gera a medida entre a haste da unidade mecânica e o bloco aquecedor (figura 21). As escaras do desgaste (WSD) geradas no teste são medidas e avaliadas por um microscópio óptico, após cada teste. Um computador conectado ao equipamento gerencia os ensaios e a coleta dos dados relacionados as variáveis monitoradas. A taxa de aquisição de dados é 1 ponto a cada 1 segundo. Parâmetros como temperatura do fluido, velocidade, amplitude, carga e material dos corpo-de-prova podem ser variados e avaliados. A figura 21 apresenta um desenho esquemático do equipamento utilizado, bem como a montagem do teste. A tabela 9 apresenta as faixas dos parâmetros que podem ser variados no equipamento.

Figura 21 - Desenho esquemático do HFRR e montagem do teste de lubricidade (adaptado de Farias, 2011).

Faixas de operação do equipamento	
Temperatura do fluido	até 60°C
Comprimento do golpe	20µm a 2,0 mm
Frequência	10 a 200 Hz
Carga	0 a 10 N

Tabela 9 - Parâmetros que podem ser variados no equipamento HFRR.

O teste de lubricidade em HFRR apesar de ser aplicado a óleos combustíveis e lubrificantes, é mais utilizado para ensaios com óleos combustíveis. As normas existentes

referentes a utilização do equipamento são destinadas aos ensaios com combustíveis, por isso apesar de se utilizar a mesma metodologia de avaliação da norma ASTM D 6079-04, os parâmetros utilizados para os ensaios realizados nessa pesquisa foram definidos com base nos estudos de Alves (2011) e Ferreira (2013), que definiram parâmetros ótimos para testes de lubricidade em óleos lubrificantes. A tabela 10 apresenta os parâmetros utilizados para os testes. Foram realizados um ensaio e uma repetição para cada formulação. A carga normal aplicada e a frequência utilizadas nos testes foram definidas de forma a se tentar caracterizar um regime de lubrificação limítrofe, ou seja, baixa frequência e alta carga.

A norma ASTM D 6079-04, especifica que a execução do ensaio de lubricidade é iniciada por procedimentos de limpeza e secagem da esfera, disco e seus respectivos suportes. Inicialmente esses componentes são colocados em um becker, contendo acetona ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$), e limpos em banho ultrassônico por 7 minutos; em seguida são secos com jato de ar quente. Após a limpeza, a esfera e o disco são fixados nos respectivos suportes e conectados ao HFRR. A esfera é fixada ao suporte utilizando-se um parafuso que impede movimentos orbitais; o mesmo procedimento é realizado com o disco utilizando-se dois parafusos diametralmente opostos, em seguida uma carga de 10 N é aplicada ao sistema HFRR.

Parâmetros dos Testes	
Temperatura do fluido	$50 \pm 2^\circ\text{C}$
Comprimento do golpe	$1 \pm 0,02 \text{ mm}$
Volume da amostra	$2 \pm 0,2 \text{ mL}$
Frequência	$50 \pm 1 \text{ Hz}$
Carga	$10 \pm 0,01 \text{ N}$
Duração do teste	$60 \pm 0,1 \text{ minutos}$

Tabela 10 - Parâmetros utilizados nos ensaios.

A distância percorrida e o número de ciclos foram calculados conforme a norma ASTM G133 (2002), através das equações 6 e 7, respectivamente:

$$X = 0,002 \times t \times f \times L \quad (6)$$

$$N = t \times f \quad (7)$$

onde:

t : Tempo de ensaio = 3600 s;

f : frequência de oscilação = 50 Hz (ciclos/s);

L : comprimento do golpe = 1 mm;

X : distância total de deslizamento da esfera = 360 m;

N : número total de ciclos durante ensaio = 180.000

Após cada ensaio os componentes eram removidos do equipamento, o excesso de óleo era retirado, as escaras de desgaste formadas nas esferas eram avaliadas no microscópio óptico acoplado ao equipamento, e então medidas. A média aritmética dos diâmetros da escara nos eixos x e y, o WSD, associa-se ao grau de lubricidade do combustível. Sendo assim, valores WSD altos indicam um maior desgaste da esfera e, portanto, um fluido com menor lubricidade e vice-versa. A pressão de contato máxima também foi calculada com base nas escaras geradas na esfera, para cada ensaio. Os discos eram encaminhados para análise em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

4.4.1. Corpos-de-prova

4.4.1.1 Microestrutura

Para esta pesquisa foram utilizados esferas e discos de aço AISI 52100 com diâmetros de 6 mm e 10 mm respectivamente, como corpos-de-prova, e a figura 23 apresenta a geometria do par tribológico. As esferas foram adquiridas comercialmente e apresentavam aspecto polido e os discos foram cortados a partir de uma barra cilíndrica com diâmetro de 10 mm e em seguida submetidos a acabamento superficial, segundo esquema apresentado na figura 22.

Preparação das Superfícies dos Discos

Figura 22 - Representação esquemática do processo de acabamento superficial realizado nos discos ensaiados.

O aço AISI 52100 tem como principais elementos de liga o carbono e o cromo. A tabela 11 apresenta os principais constituintes e seus teores. É largamente utilizado em situações que requerem, principalmente, alta resistência mecânica, e em particular resistência ao desgaste, como na fabricação de anéis e elementos rolantes dos mais variados tipos de rolamentos (Silva, 2005).

Figura 23 - Geometria e dimensões dos corpos-de-prova.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
1,0	0,29	0,31	0,014	0,008	1,46	0,03	0,08

Tabela 11: Porcentagem dos elementos constituintes do aço AISI 52100.

Foram realizadas medidas de dureza tanto nos discos como nas esferas e análise microestrutural, também em ambos. Os discos apresentaram dureza entre $20 > \text{HRC} > 23$ e as esferas entre $62 > \text{HRC} > 58$. As figuras 24 e 25 são referentes as microestruturas do aço AISI 52100 dos discos e das esferas, respectivamente. É possível observar que o disco possui microestrutura perlítica e passou pelo tratamento térmico de recozimento. Já a esfera possui microestrutura de matriz temperada e revenida.

Figura 24 - Microestrutura do disco de aço AISI 52100 apresentando microestrutura predominantemente perlítica. Ataque com Nital 2%

Figura 25 - Microestrutura da esfera de aço AISI 52100 apresentando microestrutura predominantemente martensítica. (Silva, 2005).

4.4.1.2 Rugosidade das Superfícies

Johnson (1985) classifica a rugosidade das superfícies como fonte de dissipação de energia no contato e atribui sua influência a: intensificação da pressão real de contato; flutuações de altas frequências. Segundo Hutchings (1992) a rugosidade média e o nível de tensão residual são parâmetros relevantes quando se trata de contatos metal-metal com movimentos relativos entre si, lubrificados ou não, no que diz respeito à geração de danos superficiais. Tendo em vista a importância de se monitorar a rugosidade das superfícies foram realizadas medidas de rugosidade nas superfícies dos discos antes e após cada ensaio. As medidas e os perfis dos discos ensaiados foram utilizadas como complementação da análise do desgaste e cálculo da taxa de desgaste K . Foi selecionado um disco, entre os dois ensaiados para cada óleo, para representar os ensaios. O parâmetro de rugosidade utilizado para monitorar a superfície dos discos antes e após cada ensaio foi o R_a (média aritmética das asperezas). As medições foram realizadas em rugosímetro estacionário baseado em computador, o MahrSurf XCR 20, do Centro tecnológico da Marinha. Os resultados, valores e perfis, são apresentados no item 5. Não foi possível medir a rugosidade somente da escara de desgaste, devido à dificuldade de posicionar, com precisão o apalpador do rugosímetro dentro da área desgastada. As medidas após cada ensaio foram realizadas segundo o esquema da figura 26.

Figura 26 - Representação esquemática das medições de rugosidade nos discos após os ensaios.

A área da seção transversal do sulco de desgaste foi obtida através dos perfis transversais, esquema apresentado na figura 26. Os valores obtidos foram utilizados nos cálculos da taxa de Desgaste K , segundo a norma ASTM G133 (2002). A figura 27 apresenta um exemplo do perfil obtido e da área do sulco de desgaste.

Figura 27 - Perfil de rugosidade evidenciando a área transversal do sulco de desgaste, utilizado no cálculo da taxa de desgaste K .

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada nesta pesquisa com o objetivo de se identificar os mecanismos de desgaste, bem como a magnitude do desgaste gerado nos corpos-de-prova submetidos aos testes de lubricidade, complementando os resultados obtidos na Microscopia Óptica.

Marcas de desgaste são formadas tanto nos discos quanto nas esferas. As geradas nas esferas foram analisadas e medidas em microscópio óptico e as escaras geradas nos disco foram analisadas e medidas em MEV, devido a facilidade em manusear a amostra no equipamento.

Os detectores de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE) foram utilizados para analisar a região da escara de desgaste gerada no disco e medi-la para realizar o cálculo da taxa de desgaste. O primeiro fornece informações relacionadas a topografia da superfície e o segundo é resultado de interações entre as camadas mais internas então fornece informações relacionadas a imagem de composição da amostra. A técnica também foi

complementada por análises químicas de EDS nas cicatrizes do desgaste sendo possível observar possíveis elementos químicos presentes bem como concentrações corroborando possíveis conclusões sobre desgaste. Foi selecionado um disco, entre os dois ensaiados para cada óleo, para representar os ensaios.

A figura 28 é referente a uma imagem de MEV com um detector de elétrons secundários em uma superfície desgastada.

Figura 28 - Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície de uma pista de mancal de rolamento (Dourado, 2009).

5. Resultados e Discussões

5.1 Ensaaios Tribológicos (*Ensaaios de Lubricidade*)

Os ensaios foram feitos em duplicata e os resultados apresentados e discutidos a seguir foram obtidos de um conjunto de dezesseis ensaios. Os testes realizados com os óleos minerais foram utilizados como padrões de comparação para os demais óleos.

Os resultados referentes ao óleo de soja foram comparados com os resultados dos óleos lubrificantes classificados no grau ISO 150.

5.1.1 Percentual de Filme Formado

A) Lubrificantes classificados no grau ISO 150

A figura 29 apresenta o gráfico contendo as curvas de percentual de filme formado em relação ao tempo de ensaio para os lubrificantes classificados no grau ISO 150. Estão representadas duas curvas para cada óleo, curvas A e B, que são referentes ao ensaio e sua repetição. Observa-se que o óleo mineral 150 apresentou os melhores resultados em relação ao percentual de filme formado, com valores de até 100% de filme formado, observados nas duas curvas. Esses valores são gerados a partir dos 1800 segundos (30 minutos) de ensaio. As curvas se mostram próximas, o que confirma a repetição do ensaio. Em ambas as curvas também é possível observar um “*running-in*”, período de acomodação das asperezas onde o percentual de filme formado aumenta com o tempo de ensaio e tende a entrar em regime antes dos 2400 segundos (40 minutos) de ensaio na curva B e aos 2400 segundos (40 minutos) de ensaio na curva A. Não foi possível observar uma diferença significativa entre os demais óleos ensaiados. O desempenho em formar filme desses óleos foi muito inferior ao do óleo mineral 150. As curvas referentes à formulação 1 (óleo de mamona + polialquilenoglicol + ZDDP) e a formulação 2, curva B (óleo de soja + polialquilenoglicol + ZDDP) mostram que o percentual de filme formado não ultrapassou 5%, no decorrer de todo o ensaio. As curvas referentes ao óleo de soja puro, A e B, e a formulação 2, curva A, apresentam percentuais de filmes um pouco maiores, por volta de 25%, mas que só permanecem durante 36 segundos (6 minutos) de ensaio.

Figura 29 - Gráfico do Percentual de Filme Formado versus Tempo de ensaio.

A) Lubrificantes classificados no grau ISO 220

As curvas de percentual de filme formado versus tempo de ensaio para os óleos classificados no grau ISO 220 são mostradas no gráfico da figura 30. Também estão representados nas curvas A e B, o ensaio e sua repetição. Os maiores valores de percentual de filme formado estão nas curvas referentes ao óleo mineral 220, com valores percentuais de até 100%, observados tanto na curva A quanto na curva B, o que confirma o bom desempenho do óleo. Também é possível observar um período de “*running-in*” nas curvas referentes a esse óleo, seguido de uma tendência ao regime, antes dos 1800 segundos (30 minutos) de ensaio. O segundo melhor desempenho é observado nas curvas referentes ao óleo de mamona, que apresentaram percentuais entre 5% e 88%. As curvas referentes a esse óleo mostram grande oscilação entre os valores, podendo ser mais observada na curva A; em janelas de 24 segundos (4 minutos) os valores oscilam de 5% a 70% durante quase todo o ensaio. A curva B apresenta um possível “*running-in*”, que permanece até os 480 segundos (13 minutos) de ensaio, seguido de uma diminuição de filme formado e uma tendência a entrar em regime que permanece até os 1800 segundos (30 minutos) de ensaio, onde ocorre diminuição dos valores de 70% para 5% de filme formado e assim permanece até o término do ensaio. Após 2400 segundos (40 minutos) de ensaio não é possível observar valores percentuais de filme maiores que 5 em ambas as curvas referentes ao óleo de mamona. Não é possível observar uma

diferença significativa entre as curvas referentes aos demais óleos. A formulação 3 (Óleo de Mamona + Polialquilenoglicol), curva B, no início do ensaio gera valores percentuais de filme formado entre 15 e 20 até aproximadamente os 30 segundos (5 minutos) iniciais de ensaio, após esse tempo os valores gerados são menores que 5% de filme formado. A formulação 4, no início do ensaio gera valores de entre 5% e 10%, que permanecem até os 72 segundos (12 minutos) de ensaio após isso os valores gerados são menores que 5%.

Figura 30 - Gráfico do Percentual de Filme Formado versus Tempo de ensaio.

De acordo com Farias (2011) a dispersão dos valores apresentados para cada óleo analisado pode ser atribuída à condição ambiente dos ensaios (umidade local) e as diferenças nas características dos corpos-de-prova e contracorpos, esferas e disco, tais como rugosidade e dureza.

Carreteiro (2006) explica que a formação de filme lubrificante pode ocorrer, em regime de lubrificação limítrofe, de três formas: por adsorção física, por adsorção química e reação química, e que somente as duas últimas são irreversíveis. De acordo com suas definições:

- Adsorção física é um fenômeno em que uma substância é atraída e retida na superfície de outra, meramente por questões de carga, não havendo adsorção. Esse fenômeno

explica o fato de dois óleos de mesma viscosidade apresentarem diferentes comportamentos a resistência.

- Adsorção química, o filme é resulta de produtos de moderada reação química entre a substância lubrificante e a superfície metálica, o que caracteriza a irreversibilidade e depende tanto da reatividade da substância quanto do metal.

- Reação química; produtos de elevada reatividade química do metal/lubrificante geram um filme de espessura ilimitada. Requisito típico de condições de extrema pressão. Os compostos mais usados nesses casos, são a base de cloro, enxofre, fósforo e zinco.

A análise das curvas de percentual de filme formado, referentes aos graus ISO 150 e 220, mostra que as formulações em ambos apresentaram desempenhos inferiores aos dos óleos minerais e vegetais. Os óleos minerais apresentaram o melhor desempenho em ambos os graus ISO, 150 e 220, seguido do óleo de mamona puro. Para analisar o filme formado nas superfícies é preciso considerar que as superfícies dos corpos-de-prova (esferas e discos), foram polidas, apresentando rugosidade baixa, o que significa que a menor quantidade de lubrificante já poderia formar filme uma vez que já sobreporia as asperezas das superfícies. A formação de filme por adsorção, tanto física como química, está associada à polaridade entre a substância e a superfície e quanto maior a polaridade entre elas maior a força de ligação (Wang, 2009; Waara, 2001). Tal explicação pode ser atribuída ao bom desempenho do óleo de mamona puro em relação aos demais, uma vez que é altamente polar, devido à presença de ácidos graxos, o que oferece maior capacidade de aderência em superfícies metálicas (Carreteiro, 2006). O óleo de soja também possui ácidos graxos que favorecem a aderência de um filme na superfície, porém a sua viscosidade bem inferior pode ter influenciado na formação do filme, de forma que em 50°C, temperatura em que foram executados os ensaios, a viscosidade do óleo de soja atinge 24,9 cSt enquanto que a do óleo de mamona atinge 135,4 cSt, conforme resultados apresentados na tabela 6. Os óleos que possuem altos teores de ácidos graxos poliinsaturados geram elevadas taxas de desgaste, no estado estacionário (não há aumento ou diminuição do percentual de filme formado com o tempo de ensaio), devido às reações químicas que destroem a película de filme formado (Castro et al, 2006). A interação do fluido base com aditivos e consequentemente a formação de filme depende do equilíbrio entre as diferentes propriedades físicas e químicas de todos os componentes do sistema (Waara, 2009) e muitas vezes, durante a utilização de lubrificantes aditivados, os aditivos são

submetidos à decomposição ou transformação, em outras porções que por sua vez podem interagir e produzir desempenho inteiramente diferente da esperada. Essa interação pode ser sinérgica (quando o desempenho de ambos é melhorado devido à mistura) ou antagonista (quando o desempenho de um ou de ambos os aditivos é reduzida devido à mistura dos mesmos) (Srivastava, 2009). Essas observações podem explicar o desempenho inferior das formulações lubrificantes, que contêm porcentagens consideráveis de óleos vegetais (Formulação 1: 32% de óleo de mamona; Formulação 2: 47% de óleo de soja; Formulação 3: 77% de óleo de mamona; Formulação 4: 35% de óleo de soja), polialquilenoglicóis e ZDDP. O bom desempenho dos óleos minerais 150 e 220 pode ser atribuído à adsorção química/reação química dos aditivos EP/antidesgaste na superfície do metal, que resultou na formação de filme. Esses aditivos agem após o “*running-in*”, formando um espesso filme polimérico. O contato entre as asperezas das superfícies desenvolvem calor suficiente para que haja a reação e ocorra a formação do filme (Castro et al, 2006). Acredita-se na ocorrência de reação química devido à permanência do filme após o término do ensaio e a limpeza das superfícies. A presença desse filme é comprovada pelas análises por MEV e EDS, onde se observa que nas superfícies dos discos ensaiados com os óleos minerais 150 e 220, as trilhas de desgaste são evidenciadas por uma área mais escura, que indica a presença de uma composição diferente na superfície do metal. Nas microscopias referentes aos demais óleos, as trilhas do desgaste não aparecem destacadas, pois provavelmente não houve formação de filme por adsorção química/reação química. Os espectros de EDS realizados nas trilhas do desgaste corroboram as microscopias, pois apontam a presença dos elementos Zn, P e S, principais componentes dos aditivos EP/antidesgaste, apenas nas análises referentes às superfícies lubrificadas com os óleos minerais. A figura 31 (a-d) apresenta as análises referentes aos ensaios com os óleos classificados no grau ISO 150 e a figura 32 (a-d) as análises referentes ao ISO 220. Na microscopia referente ao óleo de soja (figura 31-b), a área mais escura em volta da trilha do desgaste, área mais clara, corresponde ao resíduo de óleo, resultado de uma limpeza deficiente. A oscilação nas curvas ocorre porque ao longo do ensaio, durante o contato, as películas de filme lubrificante são removidas e formadas continuamente.

a) Óleo Mineral 150 **b) Óleo de Soja puro**

Resíduo

c) Formulação 1

d) Formulação 2

Figura 31 – a – d: Imagens de MEV, com detector BSE, e análises de EDS nas superfícies dos discos lubrificados com os óleos classificados no grau ISO 150. Essas análises são referentes à curva A de cada óleo.

a) Óleo Mineral 220

b) Óleo de Mamona

c) Formulação 3

d) Formulação 4

Figura 32 – a – d: Imagens de MEV, com detector BSE, e análises de EDS nas superfícies dos discos lubrificados com os óleos classificados no grau ISO 220. Essas análises são referentes à curva A de cada óleo.

5.1.2 Coeficiente de Atrito

A) Lubrificantes classificados no grau ISO 150

Os resultados de coeficiente de atrito versus tempo de ensaio, para os lubrificantes classificados no grau ISO 150, estão representados nas curvas contidas no gráfico da figura 33. Os maiores valores de coeficiente de atrito foram observados nas curvas referentes ao óleo mineral 150, que se mantiveram entre 0,082 e 0,090. Essas curvas se mostram próximas, o que confirma a repetição do ensaio e o desempenho inferior, em relação aos demais lubrificantes. Não é possível observar uma diferença significativa entre as curvas referentes aos demais óleos, uma vez que as curvas estão próximas. Os valores apresentados se mantiveram entre 0,067 e 0,075. Observa-se que as formulações 1 (óleo de mamona + polialquilenoglicol + ZDDP) e a formulação 2 (óleo de soja + polialquilenoglicol + ZDDP), apresentaram médias de valores menores que o óleo de soja, 0,067 e 0,070, respectivamente.

Figura 33 - Gráfico Coeficiente de Atrito versus Tempo de ensaio para os óleos classificados no grau ISO 150.

B) Lubrificantes classificados no grau ISO 220

A figura 34 apresenta o gráfico do coeficiente de atrito versus tempo de ensaio para os óleos classificados no grau ISO 220. Os menores valores de coeficiente de atrito são observados nas curvas referentes ao óleo de mamona, curva A e B. Esses se mantiveram, na curva A entre 0,057 e 0,062; e curva B entre 0,060 e 0,062. As curvas se mostram próximas evidenciando a repetição do ensaio e confirmação do desempenho. O segundo melhor desempenho em termos de redução de Coeficiente de atrito é observado nas curvas referentes a Formulação 3 (Óleo de mamona + Polialquilenoglicol + ZDDP). Os valores apresentados se mantiveram entre 0,067 e 0,072. As curvas também estão próximas confirmando a repetição do ensaio e do desempenho. A formulação 4 (Óleo de Soja + Polialquilenoglicol + ZDDP) e o óleo mineral 220 apresentaram os maiores valores de coeficiente de atrito entre os óleos ensaiados. O óleo mineral 220, curvas A e B, apresentaram valores de coeficiente de atrito entre 0,075 e 0,080. As curvas também estão próximas confirmando a repetição dos ensaios. As curvas referentes à Formulação 4 apresentam resultados diferentes; a curva A apresenta valores entre 0,077 e 0,082 enquanto que na curva B os valores estiveram entre 0,085 e 0,090, não sendo possível confirmar o desempenho.

Figura 34 - Gráfico Coeficiente de Atrito versus Tempo de ensaio para os óleos classificados no grau ISO 220.

De uma forma geral o óleo de mamona puro mostrou o melhor desempenho em termos de redução do coeficiente de atrito gerado durante os ensaios, com valores entre 0,057 e 0,062. Os maiores coeficientes de atrito foram gerados nos ensaios com os óleos minerais, com valores maiores que 0,075. Quando se compara o desempenho de óleos com mesma viscosidade e testados nas mesmas condições, as diferenças no desempenho podem ser atribuídas às variações na composição química que podem melhorar ou não a lubricidade dos óleos. Essas variações determinam a oleosidade de um óleo, que está relacionada à existência de moléculas polares. Essa pode ser a explicação para o bom desempenho dos óleos vegetais na redução do atrito quando comparados a óleos minerais de mesma viscosidade (Carreteiro, 2006; Castro *et al.*, 2006). Os óleos minerais são constituídos por hidrocarbonetos parafínicos/naftênicos saturados que são inertes em várias condições enquanto que os óleos vegetais são constituídos de ácidos graxos insaturados bastante reativos, de forma que o ácido ricinoléico, que compõe quase 90% do óleo de mamona possui dupla ligação do tipo *cis*, que significa que as duas porções de massa da cadeia do ácido estão no mesmo lado geométrico da ligação insaturada, permitindo que o elétron livre da ligação insaturada interaja fortemente no contato das superfícies, proporcionando excelente molhabilidade do óleo na superfície (Hurd, 1995). Essa característica é favorável à redução de atrito, pois a alta reatividade promove fracas ligações coesivas e uma forte atração para o outro material (superfície), promovendo o espalhamento do óleo na superfície e, dependendo da rugosidade da superfície, haverá a formação de um filme. Já os óleos que não são reativos, como no caso dos óleos minerais, que possuem uma estrutura com ligações saturadas, têm melhor molhabilidade, devido as fortes ligações coesivas e forças de interação fracas com o outro material, não permitindo o espalhamento do líquido na superfície, mas possibilitando a formação de um filme (Bhattacharya *et al.*, 2008; Farias, 2011). Em termos de regime de lubrificação, o parâmetro λ , que nestes ensaios, é determinado pela espessura efetiva de filme, tendo em vista que as rugosidades das superfícies são próximas, pois todas foram polidas, pode ter sido maior para os óleos minerais, pois quanto maior a espessura efetiva do filme maior o λ , e valores altos podem significar maiores coeficientes de atrito devido ao atrito interno gerado pelo cisalhamento das cadeias moleculares dos lubrificantes. Isso também significa que o sistema esteve submetido ao regime de lubrificação hidrodinâmica, segundo curva de Stribeck (figura 10). Em contrapartida, os óleos vegetais e as formulações apresentaram um percentual de filme menor, o que também significa menor espessura efetiva de filme, porém capazes de

sobrepor as asperezas e garantir menores coeficientes de atrito e valores de λ de baixo a intermediários. O óleo de soja apesar de apresentar uma viscosidade bem inferior aos demais óleos, é composta por cadeias de ácidos graxos poliinsaturados, que lubrificam através do mecanismo descrito anteriormente. A formulação 1 (65% de óleo de mamona) e a formulação 3 (80% de óleo de mamona) também apresentaram desempenhos melhores que os óleos minerais e as demais formulações. No caso da formulação 3, esse melhor desempenho pode ser atribuído a maior porcentagem de óleo de mamona que compõe a mistura, uma vez que o desempenho diminuiu com a diminuição da porcentagem do óleo de mamona. A mesma explicação pode ser atribuída ao desempenho das formulações 2 (50% de óleo de soja) e 4 (38% de óleo de soja), em que a primeira, com maior porcentagem de óleo de soja, apresentou melhor desempenho que a segunda, com menor porcentagem de óleo de soja.

De todo modo os valores de coeficientes de atrito para ambos os óleos situaram-se entre 0,056 e 0,090 o que caracteriza o regime de lubrificação limítrofe para valores de λ menores que 5 ou regime de lubrificação hidrodinâmica para λ maiores que 15, de acordo com a curva de Stribeck (figura 10).

5.1.3 Escaras de desgaste (WSD – Wear Scar Diameter)

Os resultados do WSD, diâmetro médio da escara de desgaste, gerados nas esferas são apresentados nas imagens de microscopia óptica, com ampliação de 100x, mostrados na figura 35. As esferas correspondem ao ensaio referente à curva A, de cada óleo, representada nos gráficos de Percentual de Filme Formado e Coeficiente de Atrito.

O WSD é a média aritmética dos diâmetros da escara nos eixos x e y e foi determinada segundo a norma ASTM D6079-11, que associa WSD ao grau de lubricidade, de forma que, quanto maior o WSD, menor é a lubricidade de um óleo. Considerando o critério descrito na norma, o Óleo Mineral 220 e a Formulação 3 (óleo de mamona + polialquilenoglicol + ZDDP), apresentaram os menores WSD: 214 e 216 μm respectivamente e, conseqüentemente, maiores lubricidades. Apesar de apresentarem valores próximos, as microscopias evidenciam riscos abrasivos mais fortes e em maior quantidade na superfície da esfera lubrificada com a Formulação 3. Seguindo a ordem de menores valores tem-se o Óleo de Mamona com WSD de 247 μm . A escara referente a esse óleo também apresenta riscos aparentemente mais rasos e em menor quantidade, como observado também no óleo mineral 220. O óleo mineral 150

gerou um WSD de 288 μm e uma superfície de desgaste com riscos profundos e em grande quantidade. A Formulação 1 (óleo de mamona + polialquilenoglicol + ZDDP) apresenta um WSD de 371 μm , seguida da Formulação 4 (óleo de soja + polialquilenoglicol + ZDDP), com WSD de 402 μm , da Formulação 2 (óleo de soja + polialquilenoglicol + ZDDP) com 421 μm e do Óleo de Soja com 572 μm , todos esses apresentam as mesmas características de desgaste nas respectivas superfícies: riscos mais profundos e em maior quantidade quando comparados com as superfícies do óleo mineral 220 e do óleo de mamona. Através das microscopias apresentadas só é possível constatar a ocorrência de desgaste abrasivo caracterizado pelos riscos.

Lubrificantes classificados no grau ISO 150	Lubrificantes classificados no grau ISO 220
<p>a) Óleo de Soja: 572 μm</p>	<p>e) Óleo de Mamona: 247 μm</p>
<p>b) Óleo Mineral 150: 288 μm</p>	<p>f) Óleo Mineral 220: 214 μm</p>

Figura 35 – Imagens de microscopia óptica e WSD (Wear Scar Diameter) das esferas ensaiadas. De a – d: Grau ISO 150; e – h: Grau ISO 220.

Analisando as WSD's geradas nos óleos vegetais e nas formulações é possível constatar que a adição de polialquilenoglicol apresentou uma eficiência significativa na lubricidade da formulação 4, que possui polialquilenoglicol em maior quantidade, onde houve uma redução de aproximadamente 30% no valor de WSD, em comparação com o óleo de soja puro, com consequente aumento da lubricidade. Na formulação 2 observa-se uma redução do WSD de aproximadamente 26% em relação ao óleo de soja puro. Levando-se em conta as formulações 1 e 3, a eficiência é constatada apenas nessa última, em que atingiu-se uma redução de aproximadamente 12% no valor de WSD, em relação ao valor apresentado pelo óleo de mamona puro. Na formulação 1 a mistura não se mostrou favorável em termos de lubricidade, pois houve um aumento de aproximadamente 33% no valor de WSD em relação ao óleo de mamona puro, o que significa diminuição da lubricidade da formulação. Esses

resultados sugerem que a composição de ácidos graxos do óleo de mamona tem melhor lubricidade que a composição de polialquilenoglicol.

5.1.4 Taxa de Desgaste e Mecanismos

As micrografias obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) através de detector de elétrons secundários (SE) são apresentadas a seguir e usadas para identificação dos mecanismos de desgaste presentes nas superfícies desgastadas dos discos. As imagens correspondem ao ensaio representado na curva A dos gráficos de Percentual de Filme Formado e Coeficiente de Atrito, e são apresentadas com um aumento de 1000x. Também são apresentados os perfis de rugosidade com a área da seção transversal do sulco de desgaste. Esses resultados foram usados para calcular a taxa de desgaste em cada disco (figura 39). As setas em vermelho indicam a direção do deslizamento.

Os perfis de rugosidade da seção transversal da trilha de desgaste geradas nos discos mostram a profundidade das mesmas e atrelados aos resultados de taxa de desgaste, confirmam quais superfícies sofreram mais e menos desgaste, além da eficiência das propriedades EP/antidesgaste dos lubrificantes. Dessa forma é possível observar que as superfícies dos discos lubrificadas com óleo de soja puro e a formulação 2 (óleo de soja + polialquilenoglicol + ZDDP) apresentaram as trilhas de desgaste mais profundas com 1,9 μm cada, enquanto as superfícies lubrificadas com o óleo de mamona puro e a formulação 3 (óleo de mamona + polialquilenoglicol + ZDDP) apresentaram as trilhas de desgaste mais rasas com 0,8 μm , cada. A superfície lubrificada com a formulação 4 (óleo de soja + polialquilenoglicol + ZDDP) apresentou uma trilha de desgaste com profundidade de 1,75 μm e a superfície lubrificada com a formulação 1 (óleo de mamona + polialquilenoglicol + ZDDP) exibiu uma trilha de desgaste com 0,95 μm . Já as superfícies lubrificadas com os óleos minerais, exibiram trilhas com 1,1 μm de profundidade, ambas. Tendo em vista que todos os pares tribológicos (esfera-plano) foram submetidos ao mesmo carregamento, as superfícies que apresentaram trilhas de desgaste mais rasas podem estar associadas aos lubrificantes com maior capacidade EP.

Lubrificantes classificados no grau ISO 150**a) Óleo de Soja** **b) Óleo Mineral 150**

c) **Formulação 1**

d) **Formulação 2**

Lubrificantes classificados no grau ISO 220**e) Óleo de Mamona** **f) Óleo Mineral 220**

g) Formulação 3

h) Formulação 4

Figura 36 - MEV das superfícies dos discos após os ensaios, com aumento de 1000x e perfil de rugosidade com a área da seção transversal do sulco de desgaste. De a – d: Grau ISO 150; e – h: Grau ISO 220.

Esses resultados permitem inferir que a adição de polialquilenoglicol + ZDPP no óleo de soja reduziu cerca de 8% a profundidade da trilha do desgaste gerada na superfície lubrificada com a formulação 4 em relação a trilha gerada na superfície lubrificada com óleo de soja puro. A superfície lubrificada com a formulação 2 não mostrou diferença em relação a superfície lubrificada com o óleo de soja puro, assim como a superfície lubrificada com formulação 3 também não mostrou diferença em relação a superfície lubrificada com o óleo de mamona puro. Já a superfície lubrificada com a formulação 1 apresentou um aumento de aproximadamente 15% na profundidade da trilha do desgaste quando comparada com a trilha gerada na superfície lubrificada com o óleo de mamona puro. Comparando-se os desempenhos das formulações com os óleos minerais ficou evidenciado que apenas as formulações 1 e 3 (óleo de mamona + polialquilenoglicol + ZDDP) apresentaram desempenhos melhores que os dos óleos minerais, que não podem ser atribuídos a presença de polialquilenoglicol + ZDDP, pois o óleo de mamona puro exibiu desempenho melhor que as formulações.

A análise das imagens de MEV permite constatar a ocorrência de desgaste abrasivo em todas as superfícies, evidenciado pelos riscos abrasivos na direção do deslizamento. Os riscos ocorreram devido o deslizamento das asperezas mais duras das esferas (subitem 4.3.1.1) contra as asperezas mais macias dos discos, caracterizando o “*ploughing*” ou sulcamento (figura 37) da superfície do disco, com evidências de remoção de material nas superfícies do óleo de soja puro, óleo de mamona puro, formulação 1, formulação 2, óleo mineral 150 e 220 e formulação 4 (figura 36). Não ficou evidenciada remoção de material na superfície lubrificada com a formulação 3.

Figura 37 - Desenho esquemático do mecanismo de desgaste abrasivo por sulcamento "ploughing". Adaptado de Stachowiak e Batchelor, 1996.

A remoção de material pode indicar a ocorrência do mecanismo de desgaste de fadiga de baixo ciclo, que pode ser mais associado aos danos ocorridos nas superfícies lubrificadas com óleo mineral. Nos óleos vegetais e nas formulações a remoção de material pode indicar a ocorrência de desgaste corrosivo (figura 38), devido à alta reatividade dos mesmos. Óleos

lubrificantes com grande quantidade de ácidos graxos poliinsaturados, como é o caso do óleo de soja, tendem a gerar desgaste corrosivo nas superfícies em que são utilizados como lubrificantes (Castro, *et al*, 2006). A imagem de MEV referente à superfície lubrificada com óleo de soja puro evidencia oxidação em volta da trilha do desgaste proporcionada pela reatividade do óleo, uma vez que o disco esteve o tempo todo lubrificado com o óleo e que as superfícies lubrificadas com os demais óleos não apresentaram o mesmo nível de oxidação. Não ficou evidenciado desgaste severo, caracterizado pela remoção de partículas com tamanhos entre 20 e 200 μm (Hutchings, 1992).

Figura 38 - Desenho esquemático e microscopia do mecanismo de desgaste corrosivo. Adaptado de Stachowiak e Batchelor 1996.

A taxa de desgaste relaciona o volume total removido da superfície desgastada dos discos e juntamente com as análises das profundidades da trilha de desgaste descrevem as superfícies mais e menos desgastadas. A figura 39 apresenta o gráfico da taxa de desgaste relacionando cada óleo lubrificante estudado. Através do gráfico observa-se que a superfície lubrificada com a formulação 2 gerou a maior taxa de desgaste, cerca de $1,2 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, seguida da taxa de desgaste referente a superfície lubrificada com óleo de soja puro $1,0 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Mesmo com uma viscosidade bem maior que a do óleo de soja, a formulação 2 se mostrou inferior. Quando se trabalha no regime de lubrificação limítrofe a viscosidade (Castro, *et al*, 2006), e as altas taxas de desgaste podem ter sido influenciadas pelo desgaste corrosivo. As menores taxas de desgaste foram observadas nas superfícies lubrificadas com a formulação 3 e o óleo de mamona puro, cerca de $3,0 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. A taxa de desgaste da superfície lubrificada com a formulação 4 foi menor que a taxa de desgaste da superfície lubrificada com óleo de soja, o que comprova que a adição de polialquilenoglicol + ZDDP, nesse caso, foi benéfica. No caso das formulações a base de óleo de mamona não houve diferença favorável à adição de polialquilenoglicol + ZDDP. A formulação 3 foi a única que obteve melhor desempenho, em termos de redução da taxa de desgaste, em relação aos óleos minerais.

Figura 39 - Gráfico da Taxa de Desgaste dos discos para cada óleo lubrificante.

5.2 Caracterização dos óleos lubrificantes

A seguir serão apresentados os resultados referentes aos ensaios de caracterização das formulações lubrificantes: Ressonância Magnética Nuclear, realizada nas formulações antes e após cada ensaio, com o objetivo de se detectar possíveis mudanças na cadeia molecular que indiquem possíveis degradações; e Calorimetria Diferencial Exploratória com o objetivo de identificar a temperatura inicial de oxidação para cada formulação e corroborar os resultados obtidos com a técnica anterior.

5.2.1 Calorimetria Diferencial Exploratória

As curvas de DSC referentes aos óleos lubrificantes classificados no grau ISO 150 e 220 são apresentadas na figura 40 e 41, respectivamente. Os pontos em vermelho indicam, aproximadamente, o início da inflexão da curva DSC, que representa o começo da reação exotérmica associada ao fenômeno de oxidação. Como é possível observar, entre os óleos classificados no grau ISO 150 e na faixa de temperaturas em que foram realizadas as análises, o óleo de soja é o que possui menor OOT, 160,77°C, o que indica que é o que possui menor estabilidade termo-oxidativa. O óleo mineral apresentou a maior OOT, 283,75°C, que

significa que é bem mais estável em termos de taxa de degradação termo-oxidação. Entre as formulações, a formulação 1 foi a que mostrou maior OOT, 203°C.

Figura 40 - Curva de DSC para os óleos classificados no grau ISO 150.

Entre os óleos classificados no grau ISO 220, a maior OOT foi apresentada pelo óleo mineral 220 (283,9°C), indicando que é o óleo mais estável em termos de taxa de degradação termo-oxidativa; e a menor pela formulação 4, sendo o menos estável. Todos os óleos no geral se mostraram se menos estáveis que os óleos minerais. Em relação à adição de polialquilenoglicol nos óleos vegetais, as maiores contribuições, em termos de aumento da OOT e consequentemente melhoria na taxa de degradação termo-oxidativa, foram verificadas nas formulações a base de óleo de soja, onde o aumento da OOT foi de aproximadamente 13%, na formulação 4 e 11% na formulações 2, cerca de 24°C e 21°C, respectivamente, em relação ao óleo de soja puro. Já as formulações a base de óleo de mamona não apresentaram uma melhora significativa em relação ao óleo puro; o aumento da OOT foi de apenas 1% em ambas as formulações.

Figura 41 - Curva de DSC para os óleos classificados no grau ISO 220.

5.2.2 Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros referentes às formulações 1, 2, 3, e 4 são apresentados nas figuras 42, 43, 44 e 45 respectivamente. De uma forma geral, quando se comparam os espectros referentes aos óleos antes dos ensaios e após os ensaios, para ambas as formulações, não são observadas diferenças, ou seja, os picos exibidos nos espectros antes dos ensaios são os mesmos observados após e nas mesmas faixas. Alterações nos espectros significariam modificações na estrutura molecular das formulações, que, nesse caso, teriam sido causadas pelo aquecimento das mesmas durante os ensaios. O aquecimento é proveniente do atrito entre as superfícies, além do aquecimento inicial (50°C) realizado antes de iniciar os ensaios como forma de acelerá-los. Dessa forma é possível concluir que as temperaturas atingidas pelas formulações durante os ensaios não alcançaram suas *OOT's* (Curvas de DSC - figuras 40 e 41), temperaturas em que teriam início suas degradações.

Figura 42 - Espectro de RMN da Formulacão 1. (A) após o ensaio; (B) antes do ensaio.

Figura 43 - Espectro de RMN da Formulacão 2. (A) após o ensaio; (B) antes do ensaio.

Figura 44 - Espectro de RMN da Formulação 3. (A) após o ensaio; (B) antes do ensaio.

Figura 45 - Espectro de RMN da Formulação 4. (A) após o ensaio; (B) antes do ensaio.

6. Conclusões

A avaliação tribológica das formulações lubrificantes a base de óleos vegetais e polialquilenoglicol aditivadas com ZDDP, através de testes em HFRR, e as análises de caracterização realizadas, permitiram concluir que:

1. As formulações lubrificantes não apresentaram bom desempenho em relação ao Percentual de Filme Formado quando comparadas com os óleos minerais de mesma viscosidade; da mesma forma que a adição de polialquilenoglicol e ZDDP aos óleos vegetais não resultou em melhoras do Percentual de Filme Formado quando comparadas com os óleos vegetais puros;
2. Nas imagens de MEV da trilha de desgaste geradas nas pistas, capturadas com detector BSE, não foram observados filmes adsorvidos nas superfícies das formulações, o que indica que o ZDDP não foi eficiente em proporcionar a formação de filme por adsorção/reação química;
3. As formulações 1, 2 e 3 apresentaram coeficientes de atrito menores que os dos óleos minerais de mesma viscosidade. Os coeficientes de atrito gerados pela formulação 4 não foram significativamente diferentes dos gerados pelos óleos minerais. A formulação 3 apresentou o menor coeficiente de atrito quando comparada com as demais, porém seu resultado não superou o óleo de mamona puro;
4. A formulação 3 apresentou o menor WSD (216 μm) e consequentemente melhor lubricidade, entre as formulações analisadas; e lubricidade equivalente a do óleo mineral 220, com diferença de 2 μm no valor de WSD. Esse desempenho é atribuído à adição de Polialquilenoglicol e ZDDP, uma vez que o WSD da formulação 3 foi menor que o do óleo de mamona puro. A eficiência da adição de Polialquilenoglicol e ZDDP também foi constatada nas formulações 2 e 4 onde se observou uma redução de aproximadamente 26% e 30%, respectivamente. Já na formulação 1 a adição não se mostrou eficiente, pois gerou um aumento no WSD de 33% em relação ao óleo de mamona puro;

5. Em relação às taxas de desgaste geradas nos discos, a menor taxa e consequentemente melhor desempenho foi observado com a lubrificação da formulação 3, cerca de $3,0 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, entretanto esse valor foi igual ao gerado na superfície lubrificada com o óleo de mamona puro. A superfície lubrificada com a formulação 2 foi a que apresentou a maior taxa de desgaste $1,2 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. A taxa de desgaste da superfície lubrificada com a formulação 4 foi menor que a taxa de desgaste da superfície lubrificada com óleo de soja, o que comprova que a adição de polialquilenoglicol + ZDDP, nesse caso, foi benéfica, o mesmo não foi observado para as formulações 1 e 2, que apresentaram aumento em relação ao óleo puro. Apenas a formulação 3 apresentou desempenho melhor que os óleos minerais;
6. As análises de MEV, com detector SE, permitem constatar a ocorrência de desgaste abrasivo com evidências de “*ploughing*” em todas as superfícies analisadas. Verifica-se a remoção de material nas superfícies, com exceção da superfície lubrificada com a formulação 3, o que pode indicar o mecanismo de fadiga de baixo ciclo, no caso dos óleos minerais ou desgaste corrosivo no caso das superfícies lubrificadas com os óleos vegetais e as formulações. Não foram constatados desgastes severos nas superfícies;
7. As curvas de DSC apontam que os óleos vegetais e as formulações possuem Temperaturas de Início de Oxidação menores que as dos óleos minerais, indicando que são menos estáveis em termos de termo-oxidação. A adição de polialquilenoglicol e ZDDP se mostrou eficaz nas formulações a base de óleo de soja, pois aumentou as OOT's em 20°C, sugerindo melhoras nas taxas de degradação termo-oxidativas das formulações em relação ao óleo puro;
8. Os espectros de RMN obtidos para as formulações após os ensaios, não evidenciam mudanças nas estruturas químicas das mesmas, confirmando que não ocorreram degradações.

7. Referências

- [1] Adhvaryu A., Erhan, S. Z. (2004). Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants. **Industrial Crops and Products** 15. 247–254.
- [2] Aluyor, E. O.; Obahiagbon, K. O.; Ori-jesu M. (2009) Biodegradation of vegetable oils: A review. **Scientific Research and Essay**. Vol.4 (6). pp. 543-548.
- [3] Alves, S. M.; Oliveira, M. V. A.; Ribeiro, J. P. P.; Lins, J. M. S.; Farias, A. C. M. (2011). Formulation of lubricants with different base oils and EP additives. **21st Brazilian Congress of Mechanical Engineering**. October 24-28. Natal, RN, Brazil
- [4] ASTM D4172 (1994): Standard Test Method for Wear Preventive Characteristics of Lubricating Fluid (Four-Ball Method). **ASTM**.
- [5] ASTM D 6079 (2004): Standard Test Method for Evaluating Lubricity of Diesel Fuels by the High-Frequency Reciprocating Rig (HFRR). **ASTM**.
- [6] ASTM G 133 (2002): Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear. **ASTM**.
- [7] ASTM E 2009 (2002): Standard Test Method for Oxidation Onset Temperature of hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry **ASTM**.
- [8] Bartz, W. J. (1977) Tribology, Lubricants, and lubrication engineering – a review. **Wear** 49. 1 – 18.
- [9] Bartz, W. J. (1998). Lubricants and the environment. **Tribology International**, 31, pp. 35-47.
- [10] Bayer, R. G. (1994) Mechanical wear prediction and prevention. **Marcel Dekker**. 657p.
- [11] Beran, E. (2010) Effect of chemical structure on the hydrolytic stability of lubricating base oils. **Tribology International** 43. 2372–2377.
- [12] Bhattacharya, S.N., Kamal, M.R., Gupta, R.K. (2008) Polymeric nanocomposites: theory and practice. **Hanser Gardner Publications**. 383p.
- [13] Bhushan, B. (2001) Modern tribology handbook. Florida: **CRC Press**, vol. 1.

- [14] Carreteiro, R. P.; Belmiro, P. N.; (2006) Lubrificantes e lubrificação industrial. **Interciência**. 499p.
- [15] Castro W.; Perez J. M.; Erhan S.Z.; Caputo F. (2006) A study of the oxidation and wear properties of vegetable oils: Soybean oil without additives. **JAOC**. 47-52.
- [16] Costa, T. L. (2006) **Características físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande.
- [17] Leonardo A. M. D., Clarissa. D. M. O., M. R. A. F. ; Ricardo S. C., João T. N. M., (2009). Avaliação do desgaste por fadiga de contato de mancais axiais lubrificados. **64º Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração**. 14-17 jul. Belo Horizonte - Minas Gerais – Brasil.
- [18] Dados estatísticos das safras 2011/2012 e 2012/2013 do **Ministério da Agricultura do Brasil**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/estatisticas>>. Acesso em: 30 jan. 2013.
- [19] Dowson , D. (1997) History of Tribology. **Professional Engineering Publishing**. 759 p.
- [20] Farias, A. C. M. (2011) **Análise da lubricidade do biodiesel brasileiro de ésteres etílicos de soja e girassol**. Dissertação de Mestrado. Natal. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 143p.
- [21] Ferreira, L. A. (2000) Tribologia: Notas de Curso. Lubrificação e Lubrificantes. Porto. **Publindústria Edições Técnicas**. 2ª edição.
- [22] Glancey, J. L. Knowlton, S. Benson, E. R. (1998) Development high oleic soybean oil-based hydraulic fluid. **International Off-highway and Powerplant Congress and Exposition Milwaukee**. Wisconsin. September 14-16.
- [24] Harris C. P. (1977) Castor oil as a lubricant. **Journal of the American oil chemist's society**. 11-14.
- [25] Hokkirigawa, K.; Kato, T.; Fukuda, T.; Shinouka, M. (1998) Experimental and theoretical analysis of wear mechanisms of metals intilted block on plate type sliding. **Wear** 214. P. 192-201.

- [26] Hongbing J., Mark A. N., Peter R. N., Masoud K., Capehart, T. W., Thomas A. P., Yang-Tse C. (2005) Zinc-dialkyl-dithiophosphate antiwear films: dependence on contact pressure and sliding speed. **Wear** 258. 789–799.
- [27] Hutchings, I. M.; (1992) Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials, 1992, **Great Britaing Editora Edward Arnold**. 1^a ed. 273p.
- [28] Ioan I. Ș.; Camelia C. , George C. (2002). On the future of biodegradable vegetable lubricants used for industrial trybosystems. **The annals of university “dunărea de jos” of Galati**, Romania; 2002. p. 94-98.
- [29] Jayadas N. H., K. Prabhakaran N., (2006) Coconut oil as base oil for industrial lubricants-Evaluation and modification of thermal, oxidative and low temperature properties. **Tribology International** 39. 873–878.
- [30] Johnson, K.L. (1985) Contact Mechanics. **Cambridge: Cambridge University Press**, 1985, 452p.
- [31]] Kyu-Wan L., Bai X. M., Quan B., Young-Wun K., Keun-Woo C., Yohan H. (2007) Catalytic Selective Hydrogenation of Soybean Oil for Industrial Intermediates. **Journal Ind. Engeneering Chemical**, 13. 530-536.
- [32] Lima da Silva R. C. (2006) **Mecanismos de desgaste de poliuretano em ensaios de microabrasão**.2006. Dissertação de Mestrado. Natal. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 79p.
- [33] Ludema, K. C. (1996) Friction, wear, lubrication: a textbook in tribology. **CRC press**. 257 p.
- [34] Maru, M. M. (2003) **Estudo do desgaste e atrito de um par metálico sob deslizamento lubrificado**, 2003, Tese de doutorado. São Paulo. Universidade de São Paulo.
- [35] Medeiros, J. T. N. (2002) **Fadiga de contato de discos metálicos não-conformes submetidos a ensaios a seco de rolamento cíclico**. Tese de doutorado. São Paulo, Escola Politécnica da USP, 2 Vol.

- [36] Mello, V.S. (2012) Desempenho tribológico de discos metálicos lubrificado com misturas entre biodieis. **20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. Joinville – Santa Catarina- Brasil.
- [37] Mokhtar M. O. A. (1981) Friction: Is it an intrinsic property of metals? **Wear** (1981) 287-293.
- [38] Mortier R.M., Orzulik S.T, (1992) Chemistry & Technology of Lubricants. **Blackie**; 1992. 392p.
- [39] Neale, M. J. (2001) The Tribology Handbook. 2ª edição, Editora **Butterworth-Niemann**.. 290p.
- [40] Oliveira, A. M. (2009) *Desenvolvimento e avaliação de um lubrificante, com partículas magnéticas, destinado à redução de atrito em motores de combustão interna*. Tese de Doutorado. São Carlos. Universidade de São Paulo. 182p.
- [41] Petterson, A., 2007. High-performance base fluids for environmentally adapted lubricants. **Tribology International**, 40, pp. 638-645.
- [42] Petteson, A. Elisabet, K. Minami, I. (2008) Additives for Environmentally Adapted Lubricants – tribofilm Formation. **Tribology Online**. 168-172.
- [43] Pim-pahn M., Niwat T., Salamah M., Sasitorn S., Wannapit J. and Chakrit T. (2008) Epoxidation of Soybean Oil and Jatropha Oil. **Thammasat Int. J. Sc. Tech.**, 13. 1-5.
- [44] Pirro, D. M.; Wessol, A. A. (2001) Lubrication Fundamentals. New York. **Marcel Dekker Inc**. 2ª edição. 308p.
- [45] Phillip W. H., (1995) The chemistry of castor oil and its derivatives. **National Lubricating Grease Institute** 39. 14-23.
- [46] Silva, W. G.(2005) **Avaliação de propriedades mecânicas de um aço baixa liga alto carbono a partir da correlação entre ensaios mecânicos e metalúrgicos**, Dissertação de Mestrado. São Paulo, Escola Politécnica da USP.

- [47] Srivastava, S.P. (2009) Advances in lubricant additives and tribology. **Tribology Society of India**. Ed. New Delhi: Tech Books International. 462p.
- [48] Stachowiak, G. W.; Batchelor A. W. (1996). Engineering Tribology. **Butterworth Heinemann**. 832 p.
- [49] Váradi K.; Néder Z.; Friedrich K. (1996) Evaluation of the real contact areas, pressure distributions and contact temperatures during sliding contact between real metal surfaces. **Wear**. 55-62.
- [50] Waara, P., Hannu, J., Norrby, T. Byheden, A. (2001). Additive influence on wear and friction performance of environmentally adapted lubricants. **Tribology International**, 34, pp. 547-556.
- [51] Wang, Z. A.; Zhou, Z. R. (2009) An investigation of fretting behaviour of several synthetic base oils. **Wear** 267. 1399–1404.
- [52] Weller, D. E.; Perez, J. M. (2010) A study of the effect of chemical structure on friction and wear: Part 2 – Vegetable oils and Esters. **Journal of the society of tribologists and lubrication engineers**. 20-25.
- [53] Yu M. M-H.; Bhushan B. (1996) Contact Analysis of tree-dimensional rough surfaces under frictionless and frictional contact. **Wear**. 265-280.
- [54] Zhigang W., Ryan P. R., Alan G. M. (2004) Characterization of Vegetable Oils: Detailed Compositional Fingerprints Derived from Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. **Journal. Agric. Food Chem**. 52, 5322-5328.

Apêndice A

Resultados dos Ensaios de Carga de Soldagem em “*Four Balls*”

Fluido Lubrificante	Carga de Soldagem (kg)
Formulação 1	200
Formulação 2	170
Formulação 3	200
Formulação 4	170
Óleo Mineral 150	330
Óleo Mineral 220	330

Tabela 11 - Resultado do ensaio de carga de soldagem.

Resultados dos Ensaios de Desgaste em “*Four Balls*”

Os gráficos apresentados nas figuras 47 e 48 são referentes aos dados do aquecimento do sistema, obtidos durante os ensaios no equipamento “*four balls*”, e são considerados respostas do atrito gerado, tendo em vista que o aquecimento do sistema é uma medida indireta do atrito. Posteriormente, são apresentadas as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura, que fornecem respostas do desgaste produzido nas esferas.

Figura 46 - Gráfico do aquecimento do sistema das formulações e óleo mineral classificados no grau ISO 150.

As curvas de aquecimento do sistema apresentadas na figura 46 são referentes as formulações classificadas no grau ISO 150. Todas as curvas apresentam uma tendência de aumento do aquecimento com o aumento do número de ciclos, caracterizando o período de “*running-in*”³, em que ocorre acomodação das asperezas, e esse período permanece até o final do ensaio. A curva em preto se refere a formulação que contém 50% de óleo de soja e 50% de polialquilenoglicol, viscosidade 680 cSt, e é a que apresenta menor redução no aquecimento. Apesar disso, a observação das curvas confirma que não há uma diferença significativa entre a formulação com óleo de soja e a formulação com óleo de mamona. Entre as curvas do ensaio e sua repetição há uma diferença de 27% em ambas as formulações enquanto que as curvas do óleo mineral mostram uma concordância em grande parte do ensaio, garantindo a repetição do mesmo. Também é possível observar que não há diferença significativa entre as formulações e o óleo mineral, porém por volta dos 55000 ciclos as curvas referentes ao óleo mineral mostram uma tendência a aumento do aquecimento apresentando uma diferença das demais curvas de 5° C.

Figura 47 - Gráfico do aquecimento do sistema das formulações e óleo mineral classificados no grau ISO 220.

A figura 47 apresenta as curvas referentes aos ensaios com os óleos classificados no grau ISO 220. Assim como os ensaios referentes ao grau ISO 150, esse também evidencia o período de “*running-in*” e a permanência nesse até o final do ensaio. As curvas de todas as formulações se apresentam próximas, confirmando a repetição do ensaio. As curvas em preto e vermelho, referentes à formulação com 80% de óleo de mamona e 20% de polialquilenoglicol 150, são as que apresentam melhor desempenho na redução do aquecimento. A diferença significativa, na redução, já começa a aparecer por volta de 25000 e em 65000 ciclos chega a, aproximadamente, 16% em relação à formulação com 38 % de óleo de soja e 62% de polialquilenoglicol 680 e 29% em relação ao óleo mineral 220. Até 45000 ciclos não há uma diferença significativa entre as curvas da formulação 38 % de óleo de soja e 62% de polialquilenoglicol 680 e o óleo mineral 220.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 48 - Microscopia Eletrônica de Varredura das esferas após ensaio de desgaste em equipamento "four balls". (a) Ensaio de desgaste 01; (b) Ensaio de desgaste 02; (c) Ensaio de desgaste 03; (d) Ensaio de desgaste 04.

(e)

(f)

(g)

(h)

Figura 49 - Microscopia Eletrônica de Varredura das esferas após ensaio de desgaste em equipamento “four balls”. (e) Ensaio de desgaste 05; (f) Ensaio de desgaste 06; (g) Ensaio de desgaste 07; (h) Ensaio de desgaste 08.

(i)

(j)

(l)

(m)

Figura 50 - Microscopia Eletrônica de Varredura das esferas após ensaio de desgaste em equipamento “four balls”. (i) Ensaio de desgaste 09; (j) Ensaio de desgaste 10; (l) Ensaio de desgaste 11; (m) Ensaio de desgaste 12.

Ensaio	Formulações	Diâmetro (mm)
01	OMa-80% / OSP150-20%	1,83
02	OMa-80% / OSP150-20%	2,10
03	OSo-38% / OSP680-62%	2,12
04	OSo-38% / OSP680-62%	1,67
05	Óleo Mineral 220	0,565
06	Óleo Mineral 220	0,542
07	OSo-50% / OSP680-50%	1,91
08	OSo-50% / OSP680-50%	2,03
09	OMa-65% / OSP150-35%	2,33
10	OMa-65% / OSP150-35%	1,86
11	Óleo Mineral 150	0,509
12	Óleo Mineral 150	0,530

Tabela 12 - Diâmetros das escaras de desgaste referentes aos ensaios de desgaste.

Os diâmetros das escaras medidos em cada esfera, forneceram respostas para o desgaste produzido e são apresentados na tabela 12. É possível observar que as menores escaras formadas foram nos ensaios com os óleos minerais, com diâmetros, de até, 4 vezes menores que os diâmetros formados nos ensaios com as formulações lubrificantes. Também é possível observar que existe uma diferença significativa entre o ensaio e sua repetição em três dos seis óleos estudados. De acordo com a norma ASTM D 4172 (1994), a repetibilidade dos ensaios é garantida para diferenças de diâmetros de até 0,12 mm. Dessa forma a repetibilidade foi observada apenas para a formulação com 50% óleo de soja e 50% de polialquilenoglicol 680. A influência da temperatura é um parâmetro decisivo na análise de desgaste, uma vez que interage diretamente com a viscosidade do fluido e a cinética da movimentação molecular dos componentes polares permitindo melhor adsorção desses compostos na superfície do (Mello, 2012). A essa influência e ao fato de não ter havido controle da temperatura durante

os ensaios, pode se associar a diferença nos resultados tanto de desgaste quanto de aquecimento do sistema.

O par tribológico esteve submetido durante os ensaios ao regime de lubrificação limítrofe. Nesse regime a formação do filme, pode ocorrer de três formas: por adsorção física, adsorção química e reação química. Somente essas duas últimas são irreversíveis e ocorrem devido a interação dos compostos do fluido lubrificante com a superfície do metal (Carreteiro, 2006). Os aditivos extrema pressão, por exemplo, tendem a reagir quimicamente com as superfícies dos metais de forma a garantir um filme lubrificante estável e uma maior proteção da superfície. Isso explica os menores valores de diâmetros das escaras de desgaste formadas nas esferas para os óleos minerais, uma vez que esses contêm tais aditivos. A partir das imagens de MEV, de um dos ensaios com óleo mineral foi realizada uma análise química (EDS) na superfície desgastada para investigar quais os elementos químicos presentes e um possível filme formado. O espectro da análise é apresentado na figura 51.

Figura 51 - EDS do ensaio de desgaste 06 na região destacada como debris + óleo.

O espectro apresentado na figura 51 mostra, entre outros elementos, a presença de fósforo, elemento base dos fosfatos utilizados nos aditivos extrema pressão. Esses componentes tendem a formar ligação covalente com a superfície do metal (Stachowiak e Batchelor, 1996), e desenvolver uma camada protetora irreversível capaz de suportar altos carregamentos.

Com relação às formulações avaliadas, os valores de diâmetro da escara formada nas esferas se mostraram próximos, tanto para as de óleo de mamona quanto para as de óleo de

soja, devido à semelhança da composição química dos óleos base. Entretanto esses valores se mostraram superiores em relação aos óleos minerais, pois a formação do filme naquele caso é apenas por adsorção física, que ocorre pela atração eletrostática ou entre dipolos, existentes entre as moléculas do lubrificante e a superfície, isso torna o filme menos resistente ao desgaste.

Como não foram observadas partículas de desgaste superiores a 20 μm , não houve desgaste severo nas superfícies das esferas.