JUAN SEBASTIAN RUIZ ACERO

**Redução de atrito em motores de combustão interna com o uso do aditivo MoDTC:
efeito da diluição de etanol**

Versão corrigida

SÃO PAULO

2021

JUAN SEBASTIAN RUIZ ACERO

Redução de atrito em motores de combustão interna com o uso do aditivo MoDTC: efeito da diluição de etanol

Versão corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração:
Engenharia Mecânica

Orientador:
Prof. Dr. Amilton Sinatora

Co-Orientador:
Prof. Dr. Tiago Cousseau

São Paulo

2021

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.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 10 de Junho de 2021

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

Catálogo-na-publicação

Ruiz Acero, Juan Sebastián

Redução de atrito em motores de combustão interna com o uso do aditivo MODTC: efeito da diluição de etanol / J. S. Ruiz Acero -- versão corr. -- São Paulo, 2021.
119 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Mecânica.

1.Atrito 2.Lubrificação 3.ModTC 4.Etanol 5.Espectroscopia I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecânica II.t.

À minha família

Agradecimentos

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro ao longo do meu doutorado.

Agradeço ao meu pai Hugo e à minha mãe Eloisa por todo seu amor, dedicação e incentivo constante nos meus estudos.

Aos meus irmãos e irmãs Jimmy, Alex, Carolina, Paola e Hernan pelo apoio e amizade.

À minha esposa, Juliana García, pelo carinho e suporte brindado ao longo deste doutorado.

Ao Prof. Dr. Amilton Sinatora pela oportunidade de vir ao Brasil, pela orientação e motivação para realizar este trabalho.

Ao Prof. Dr. Tiago Cousseau, quem acompanhou este trabalho do começo ao fim, sua disposição e ajuda foram muito valiosas.

Ao Prof. Dr Felipe Kessler e ao Roger Machado, que foram um apoio fundamental na realização das análises de XPS e XANES e à Profa. Dra Henara Costa, quem ajudou na execução das medidas de XPS e XANES.

Ao Laboratório Nacional Luz Sincrotron (LNLS), por disponibilizar as instalações para a realização dos estudos de XPS e XANES.

Aos meus colegas e amigos do LFS, pelas experiências vividas ao longo deste doutorado. Faço menção especial ao Gustavo Tressia, ao Iramar Tertuliano, à Vanessa Seriacopi, ao Gustavo Siebert, ao Cassio Junqueira, ao Alexander Zuleta, ao Michel Cano, ao Juan Ignacio Pereira e ao Francisco Briones, pelo apoio constante.

Aos meus amigos Luis Varela, Beethoven Narvaez, Daniel Florez e Julian Escobar pelos bons momentos vividos desde o começo da minha graduação até agora.

Aos professores Roberto Martins de Souza, Francisco Profito e Izabel Machado pela disposição.

Ao Sidney Carneiro, à Silene Carneiro, à Marisa Lara e à Regianne Amaral pela ajuda.

“The imagination of nature is far, far greater than the imagination of man”

“Nobody ever figures out what life is all about, and it doesn’t matter. Explore the world. Nearly everything is really interesting if you go into it deeply enough”

Richard Feynman

Resumo

Ruiz-Acero, J.S., **Efeito do etanol na efetividade do aditivo MoDTC empregado em motores de combustão interna**. Tese (Doutorado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

O etanol tem sido considerado nos últimos anos como uma das melhores opções de combustível alternativo aos combustíveis fósseis. No entanto, o uso do etanol pode levar a diluições consideráveis deste combustível no lubrificante em condições de partida a frio ou de trânsito pesado. Esta diluição pode afetar o desempenho do lubrificante, em especial dos aditivos contidos nele. Entre estes aditivos estão os modificadores de atrito, cujo objetivo é reduzir o atrito em condições de contato severo, sendo o mais conhecido destes o MoDTC. Alguns estudos prévios têm indicado que o etanol pode afetar a atuação deste aditivo. Portanto, o objetivo deste trabalho é melhorar o entendimento do efeito que o etanol causa na formação de MoS_2 a partir do MoDTC e como isto afeta a resposta de atrito em regime limítrofe de lubrificação para lubrificantes contendo este aditivo. Lubrificantes completamente formulados contendo MoDTC com diferentes porcentagens de etanol diluído foram testados em ensaios tribológicos de movimento alternado. Na medida que se foi aumentando a porcentagem de etanol diluído, aumentou-se também o tempo de ativação do MoDTC e o coeficiente de atrito no final do ensaio. Observou-se que existe uma quantidade crítica de diluição de etanol que inibe a redução de atrito pela ativação do MoDTC. Análises de espectroscopia Raman destas superfícies indicam uma perda de cristalinidade do MoS_2 com o aumento de etanol diluído no lubrificante. No entanto, estes efeitos adversos do etanol diminuíram com o aumento de temperatura, como foi demonstrado com testes realizados a temperaturas próximas à vaporização do etanol. Superfícies testadas com misturas simples de PAO+MoDTC mostraram também um aumento do coeficiente de atrito com a adição de etanol. Estas superfícies foram analisadas por espectroscopia Raman, XPS e XANES. Com estas análises foram identificados nos tribofilmes a presença de sulfatos, MoO_3 , MoS_2 e MoS_xO_x . Estes compostos estiveram presentes nas superfícies testadas com e sem etanol diluído no lubrificante. Entretanto, quando comparadas ambas condições, a adição de etanol levou a um aumento de sulfatos e MoO_3 em detrimento dos compostos redutores de atrito (MoS_2 e MoS_xO_x). Assim, verificou-se que a diluição de etanol nos lubrificantes que contêm MoDTC cria um meio interfacial rico em oxigênio, que favorece a formação de compostos com baixas capacidades redutoras de atrito.

Keywords : Atrito, lubrificação, MoDTC, etanol, Raman, XPS, XANES

Abstract

Ruiz-Acero, J.S., **Ethanol effect on the effectiveness of the additive MoDTC used in internal combustion engines**. Thesis (Doctorate), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

Ethanol has been considered in recent years one of the best alternative fuel options to fossil fuels. However, the use of ethanol can lead to considerable dilutions of this fuel in the lubricant under conditions of cold start or heavy traffic. This dilution can affect the performance of the lubricant, especially the additives contained therein. Among these additives, friction modifier additives aim to reduce friction under severe contact conditions, particularly MoDTC. Some previous studies have indicated that ethanol can affect the performance of this additive. Therefore, the objective of this work is to better understand the effect that ethanol causes in the tribofilms of MoDTC and how it affects the friction response under boundary lubrication condition. Fully formulated lubricants containing MoDTC with different percentages of diluted ethanol were tested in reciprocating tribological tests. As the percentage of diluted ethanol increased, so did the MoDTC activation time and the friction coefficient at the end of the test. It was observed that there is a critical amount of ethanol dilution that inhibits friction reduction by MoDTC activation, reaching values similar to those found in tests with base oil. Raman spectroscopy analyses of these surfaces indicate a loss of MoS₂ crystallinity with increased ethanol dilution in the lubricant. However, these adverse effects of ethanol decreased at higher temperatures, as demonstrated by tests carried out at temperatures close to vaporization. Surfaces tested with simple mixtures of PAO + MoDTC also showed an increase of friction coefficient with the addition of ethanol. These surfaces were analyzed by Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray absorption spectroscopy near the edge structure (XANES). From these analyses, compounds such as sulfates, MoO₃, MoS₂ and MoS_xO_x were identified in the tribofilms. These compounds were present on the tested surfaces with and without ethanol diluted in the lubricant. However, when comparing both conditions, the addition of ethanol led to an increase in sulfates and MoO₃ at the expense of the friction reducing compounds (MoS₂ and MoS_xO_x) in the formed tribofilm. Thus, the dilution of ethanol in lubricants containing MoDTC creates an oxygen-rich interfacial medium, which favors the formation of compounds with insufficient friction reducing capabilities.

Keywords : Friction, lubrication, MoDTC, ethanol, Raman, XPS, XANES

Listas de figuras

Figura 2-1 – Esquema das regiões de dissipação da energia (BLAU, 2008).	6
Figura 2-2 - Mecanismos de atrito, a) adesão, b) sulcamento e c) deformação plástica devida a terceiro corpo (Adaptado KIM;SUH, 1991).....	8
Figura 2-3 - Relação entre força de atrito e dureza do substrato, a) Metal duro em contato com metal mole, b) Dois metais em contato com durezas similares e c) Dois metais em contato com durezas similares separados por um filme fino de metal mole (ASM INTERNATIONAL,1978).	10
Figura 2-4 - Registro de aspersão de lubrificante para ajudar no transporte de uma estátua egípcia cerca de 1880 a.C encontrada na tumba de Djehutihotep (DOWSON, 1979).....	11
Figura 2-5- Mapa conceitual mostrando os principais componentes de um lubrificante (TRINDADE; ZULETA; SINATORA, 2014).	12
Figura 2-6- Tipos de hidrocarbonetos presente em óleos base minerais.	13
Figura 2-7- Esquema da estrutura dos aditivos.	14
Figura 2-8 – Sistemas com geometrias conformes e não conformes (ASM HANDBOOK, 1992)	17
Figura 2-9- Curva de Stribeck relacionando viscosidade, velocidade e força normal	19
Figura 2-10- Aumento localizado da viscosidade pelo alinhamento de moléculas lineares (STACHOWIAK, 1993).....	21
Figura 2-11-Esquema da formação de monocamadas de molécula polares sobre superfícies metálicas(STACHOWIAK, 1993)	22
Figura 2-12- Formação de monocamadas na presença de superfícies livres de óxidos (STACHOWIAK, 1993).....	23
Figura 2-13- Formação de tribofilmes em áreas livres de óxido (STACHOWIAK, 1993).	23
Figura 2-14- Descrição do efeito Raman.....	25
Figura 2-15- Espectro Raman ilustrativo	26
Figura 2-16- Descrição do efeito fotoelétrico (a) efeito fotoelétrico para diferentes níveis de radiação e (b) fotoemissão do elétron O1s no átomo de oxigênio (VICKERMAN; GILMORE, 2009).....	27
Figura 2-17- Espectro XPS do chumbo sobreposto à estrutura eletrônica deste átomo. Cada orbital gera uma linha fotoeletrônica (WATTS; WOLSTENHOLME, 2003).....	29
Figura 2-18- Comparação dos espectros de XPS e XANES para um polímero com a estrutura mostrada na figura (https://www-ssrl.slac.stanford.edu/stohr/nexafs.htm).....	31

Figura 2-19- Espectro de absorção de raios – X da borda K do selênio.....	31
Figura 2-20- Espectro XANES na borda Fe-K de amostras de ferro metálico e óxidos de ferro (RIBEIRO <i>et al.</i> , 2018)	32
Figura 2-21- Esquema típico do dialquilditiocarbamato de molibdênio (MoDTC).....	33
Figura 2-22- Curva de COF vs tempo característica de lubrificantes contendo MoDTC (GRAHAM; SPIKES; JENSEN, 2001).....	34
Figura 2-23- Modos de vibração do MoS ₂ ativos no Raman (LUO, X. <i>et al.</i> , 2013).....	35
Figura 2-24- Espectro Raman de tribofilme de MoDTC (TOPOLOVEC MIKLOZIC; GRAHAM; SPIKES, 2001).....	35
Figura 2-25- Espectro Raman de tribofilme de MoDTC gerado em testes com óleos contendo MoDTC (KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2015)	35
Figura 2-26- Espectro XPS de (a) MoS ₂ , (b) MoO ₃ e (c) tribofilme de MoDTC (GROSSIORD <i>et al.</i> , 1999).....	36
Figura 2-27- Espectros XPS das regiões (a) Mo 3d e (b) S 2p de superfícies testadas com óleos contendo MoDTC (HUI <i>et al.</i> , 2019)	37
Figura 2-28- Influencia da concentração de MoDTC no COF (TOPOLOVEC MIKLOZIC; GRAHAM; SPIKES, 2001).....	38
Figura 2-29- Efeito da temperatura e da concentração de MoDTC no COF (TOPOLOVEC MIKLOZIC; GRAHAM; SPIKES, 2001).....	39
Figura 2-30- Efeito da rugosidade e da textura superficial na atuação do MoDTC (RUIZ ACERO, 2015)	40
Figura 2-31- Efeito da oxidação térmica para um óleo base contendo MoDTC (DE FEO; MINFRAY; BOUCHET; <i>et al.</i> , 2015)	41
Figura 2-32- Espectro na região Mo 3d de testes realizados com (a) um óleo contendo MoDTC e (b) o mesmo óleo depois de oxidado termicamente por 2 horas (DE FEO; MINFRAY; BOUCHET; <i>et al.</i> , 2015).....	42
Figura 2-33- Mecanismo de decomposição de MoDTC proposto por Grossiord (GROSSIORD <i>et al.</i> , 1999).....	43
Figura 2-34- Mecanismo de decomposição de MoDTC proposto por Khaemba (KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2016).....	44
Figura 2-35- Pressão de combustão num motor Flex Fuel 1.6 (FERRARESE <i>et al.</i> , 2010)....	45
Figura 2-36- Efeito do etanol nas curvas de Stribeck a 70°C para óleos completamente formulados (COSTA, H.L; SPIKES, 2015)	46
Figura 2-37- Mecanismo de metanolisis do ZDDP (OLSSON <i>et al.</i> , 1991).....	48

Figura 2-38- Curvas de Stribeck mostrando o efeito do etanol hidratado e anidro para lubrificantes contendo MoDTC para (a) testes a 40°C e (b) para testes a 70°C.	49
Figura 3-1 - Máquina de movimento alternado, (a) Vista geral, (b) detalhe do sistema esfera-plano.	52
Figura 3-2 – Metodologias usadas na leitura do coeficiente de atrito.	54
Figura 3-3 – Esquema da câmara de teste do tribômetro SRV-4: (1) bloco de suporte; (2) disco de teste; (3) suporte de esfera de teste; (4) esfera de teste; (5) haste de movimento alternado; (6) haste do carregamento da força; (7) termopar; (8) resistência térmica. (ZULETA DURANGO, 2016).....	54
Figura 3-4- Esquema de montagem do sistema segmento de anel-placa: Suporte do anel de teste (vista lateral) (2) recipiente do bloco; (3) óleo lubrificante; (4) segmento de anel; (5) placa de testes (TERTULIANO, 2017)	55
Figura 3-5 – Espessura de filme lubrificante ao longo do ciclo.	58
Figura 3-6- Esquema de posicionamento dos detetores	62
Figura 4-1-Curvas de coeficiente de atrito vs tempo para ensaios realizados com diferentes porcentagens de etanol.....	64
Figura 4-2 – Resistência de contato dos ensaios realizados com diferentes porcentagens de etanol	64
Figura 4-3 - Espectro Raman completo das amostras testadas com diferentes porcentagens de diluições de etanol.	65
Figura 4-4- Espectro Raman entre 350 e 430 cm^{-1} para amostras com diferentes porcentagens de etanol.....	66
Figura 4-5- Espectro Raman entre 200 e 350 cm^{-1} para amostras com diferentes porcentagens de etanol.....	67
Figura 4-6- Espectro Raman ente 425 e 1000 cm^{-1} para amostras com diferentes porcentagens de etanol.....	67
Figura 4-7- Distribuição de elementos químicos na superfície obtida por EDS	70
Figura 4-8 - Adição intermitente de etanol em ensaios lubrificados de movimento alternado a 40°C	71
Figura 4-9- Adição intermitente de etanol em ensaios lubrificados de movimento alternado a 70°C.	72
Figura 4-10- Curvas de coeficiente de atrito vs tempo para ensaios realizados no sistema fita-plano	73
Figura 4-11- Espectros Raman das placas ensaiadas no sistema fita-plano	74

Figura 4-12- Espectros XPS de alta resolução na região Mo 3d: a) PAO+MoDTC; b) PAO+MoDTC+AE; c) PAO+MoDTC+HE.	76
Figura 4-13- Espectro XPS de alta resolução na região S 2p: a) PAO+MoDTC; b) PAO+MoDTC+AE; c) PAO+MoDTC+HE.	77
Figura 4-14- Espectro XANES na borda Mo-L para ângulo de (a) 15° e (b) 90°	78
Figura 4-15- Espectro XANES na borda S-K para ângulo de (a) 15° e (b) 90°	80
Figura 5-1- Relação entre modos de vibração E_{2g}^1 e A_{1g} do MoS ₂ , o COF e as porcentagens de diluição de etanol.....	82
Figura 5-2- Picos relacionados aos modos de vibração E_{2g}^1 e A_{1g} do MoS ₂ relacionados a (a) espessura do tribofilme e (b) mudança de cristalinidade.....	83
Figura 5-3- Representação da distribuição de compostos em tribofilmes de MoDTC sem etanol (a) e com etanol diluído no lubrificante (b).	87

Listas de tabelas

Tabela 2-1 - Fatores que influenciam o comportamento do coeficiente de atrito (BLAU, 2008)	6
Tabela 2-2- Relevância do tipo de abordagem usada para cada regime de lubrificação	18
Tabela 2-3- Notação usada em XPS	30
Tabela 3-1- Propriedades mecânicas dos materiais usados na esfera e no disco.	56
Tabela 3-2- Propriedades físicas dos lubrificantes utilizados.	60
Tabela 3-3- Condições operacionais usadas nos ensaios de movimento alternado	57
Tabela 4-1- Picos dos principais compostos encontrados em tribofilmes de MoDTC	68
Tabela 4-2- Porcentagens dos elementos químicos encontrados por EDS em três pontos da marca de desgaste.	70

Lista de abreviaturas e siglas

BL	Boundary lubrication
CoF	Coefficiente de atrito
DLC	Diamond Like Carbon
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
EHD	Elastohydrodynamic lubrication
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FEDZ	Frictional Energy Dissipation Zones
GW	Greenwood e Williamson
HD	Hydrodynamic lubrication
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ML	Mixed lubrication
MoDTC	Dialquilditiocarbamato de molibdênio
MTM	Mini Traction Machine
SRV	Schwingang Reibung Verscheleiß (atrito e desgaste oscilatório)
TEY	Total Electron Yield
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
XPS	X-Ray photoelectron spectroscopy
ZDDP	Dialquilditiofosfato de zinco

Lista de símbolos

μ	Coeficiente de atrito
F_f	Força de atrito
F_a	Força de atrito devido à componente de adesão
F_N	Força normal
A_r	Área real de contato
τ_a	Resistência ao cisalhamento da interface
τ_l	Resistência ao cisalhamento do filme de lubrificante
β	Fração de área não lubrificada
η	Viscosidade dinâmica do lubrificante
V	Velocidade de escorregamento relativa entre dois corpos em contato
h	Espessura do filme lubrificante
p_r	Tensão real média
H_m	Dureza do material mais mole
E^*	Módulo de elasticidade combinado
ν	Coeficiente de Poisson
A_{re}	Área real elástica
σ	Desvio padrão das alturas das asperezas
λ	Espessura de filme específica
h_{min}	Espessura de filme mínima
R_x	Raio equivalente entre as duas superfícies

α Coeficiente de pressão – viscosidade

k Parâmetro de elipticidade

E_b Energia de ligação

$h\nu$ Energia da fonte de raios-X

KE Energia cinética do elétron emitido

Sumario

1	Introdução	1
1.1	Objetivos	3
2	Revisão bibliográfica	4
2.1	Fundamentos	4
2.1.1	Atrito	4
2.1.2	Mecanismos de atrito por deslizamento.	7
2.1.3	Lubrificação	10
2.1.4	Lubrificantes	11
2.1.5	Aditivos	13
2.1.6	Regimes de lubrificação	16
2.1.7	Curva de Stribeck	18
2.2	Mecanismos de lubrificação limítrofe	20
2.2.1	Aumento de viscosidade por múltiplas camadas	21
2.2.2	Mecanismo de adsorção	21
2.2.3	Mecanismo de formação de camadas	23
2.3	Caracterização de tribofilmes	24
2.3.1	Espectroscopia Raman	24
2.3.2	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)	26
2.3.3	Espectroscopia de absorção de raios -X (XANES)	30
2.4	MoDTC	33
2.4.1	Fatores relevantes na atuação do MoDTC	37
2.4.2	Mecanismo de decomposição do MoDTC	42
2.5	Sobre o efeito do etanol na lubrificação	44
2.6	Consolidação da revisão bibliográfica	50
3	Materiais e métodos	52
3.1	Ensaio tribológicos	52

3.2	Materiais usados e lubrificantes.....	55
3.3	Procedimento experimental	57
3.4	Caracterização de superfícies.....	60
3.5	Espectroscopia de absorção de raios X.....	61
4	Resultados.....	63
4.1	Resultados com diferentes porcentagens de etanol.....	63
4.2	Resultados com PAO e diluição de 5% etanol anidro e hidratado	72
4.2.1	Análise de superfícies por XPS	74
4.2.2	Análise de superfícies por Xanes.....	77
5	Discussão dos resultados	81
6	Conclusões.....	88
7	Trabalhos futuros.....	90
8	Referências	91
	Apêndice A.....	101

1 Introdução

A indústria automotiva tem um papel fundamental na economia brasileira dado que representa, na atualidade, aproximadamente 23% do PIB do setor industrial do país. Já no panorama mundial, o Brasil é o 8º produtor de veículos e o 4º país em número de veículos emplacados (CASOTTI; CASTRO, 2008). Estas razões fazem do setor automobilístico um setor estratégico na indústria brasileira, sendo necessárias inovação e melhora constantes para garantir sua competitividade tanto no mercado externo quanto interno.

Entre os pontos mais importantes para garantir tal competitividade, encontra-se a diminuição no consumo de combustível, dado que este fator tem sido um dos objetivos primordiais no setor automobilístico nos últimos anos. A principal razão disto é que além da produção de veículos mais econômicos para o usuário, a diminuição do consumo de combustível leva também à redução das emissões de CO₂, as quais vêm sendo controladas por diferentes instituições. Por exemplo, na União Europeia (UE) os limites de emissão de CO₂ fixados são de 130 g/km para automóveis de passageiros, sendo que por grama adicional de CO₂ o fabricante tem que pagar uma penalidade de 95 euros por veículo vendido (e.x. 95 milhões de euros caso o fabricante venda 1 milhão de automóveis que ultrapassem por 1 g/km o limite). Este limite de emissão de CO₂ foi reduzido na UE para 95 g/km no ano de 2020 (TIETGE; MOCK, 2015). Valores similares nos limites de emissões de CO₂ começaram a ser adaptados a partir do 2016 no Brasil segundo projeto aceito no senado no ano 2013.

Segundo estudos sobre o consumo de combustível em automóveis de passageiros, em média, um terço da energia proveniente do combustível é devida a perdas por atrito, sendo que um terço destas perdas ocorrem no motor (HOLMBERG; ANDERSSON; ERDEMIR, 2012). Portanto, estudos procurando reduzir a dissipação de energia por atrito em motores de combustão interna são fundamentais para atingir os objetivos fixados de emissão de CO₂.

Uma das formas de aumentar a eficiência dos motores de combustão interna é utilizar um lubrificante apropriado. Nos estudos sobre redução de consumo de combustível a partir da lubrificação, encontram-se duas abordagens principais: a primeira consiste no uso de lubrificantes de menor viscosidade com o fim de diminuir perdas por arraste hidrodinâmico e bombeamento; e a segunda na redução de atrito no regime de lubrificação limítrofe pela adição de aditivos, os quais reagem com as superfícies em contato para formação de filmes de dimensões moleculares (GRAHAM; SPIKES; JENSEN, 2001; TANG; LI, 2014). Atualmente,

o controle das perdas por atrito a partir da ação dos aditivos que atuam nas superfícies de contato tem começado a ter maior importância nas formulações de lubrificantes automotivos. Isto é devido a diferentes tendências observadas no setor automotivo, tais como o uso de lubrificantes de menor viscosidade, sistemas start-stop e aumento das pressões de contato, as quais levam a uma diminuição do filme de lubrificante, favorecendo assim o contato das superfícies (GRAHAM; SPIKES; JENSEN, 2001; NEVILLE *et al.*, 2007; SPIKES, HUGH, 2001).

Entre os aditivos usados em óleos de motor, os modificadores de atrito têm ganhado uma importância especial, já que se acredita que estes impactem diretamente na redução do consumo de combustível. Uma importante classe de aditivos modificadores de atrito são os compostos de molibdênio tais como o dialquilditiocarbamato de molibdênio (MoDTC), o qual se descompõe em condições de alta tensão de cisalhamento e temperatura, formando sobre a superfície deslizante um tribofilme rico em MoS₂. A capacidade de redução de atrito deste aditivo já foi mostrada em diferentes trabalhos, apresentando reduções no valor de coeficiente de atrito de valores acima de 0,11 para valores tão baixos como 0,04 a 0,08 (BALARINI *et al.*, 2020; DE BARROS'BOUCHET *et al.*, 2005; ERDEMIR, 2005; GRAHAM; SPIKES; KORCEK, 2001; HSU; GATES, 2005). No entanto, apesar das diferentes pesquisas realizadas com este aditivo, o mecanismo claro de decomposição do MoDTC em MoS₂ ainda é desconhecido.

Por outro lado, uma outra estratégia adotada para a redução de CO₂ tem sido o uso de bicomcombustíveis como o etanol, o qual além de diminuir a dependência de combustíveis fósseis tem uma maior octanagem quando comparado com a gasolina. No uso do etanol como combustível, o Brasil tem sido um dos pioneiros, uma vez que desde a década de 1970 se tem incentivado o uso do etanol hidratado (com adição de 4 a 7% em peso de água) como combustível ou pela adição de etanol anidro na gasolina. O uso deste biocombustível estendeu-se ainda mais com o desenvolvimento dos motores flex-fuel nos anos 2000, que operam com misturas em qualquer proporção de etanol e gasolina (FERRARESE *et al.*, 2010).

Contudo, o uso do etanol tem trazido também uma série de desafios do ponto de vista tribológico. A diluição de combustível no lubrificante parece ser mais acentuada em partidas a frio ou em condições de trânsito urbano com o etanol, uma vez que o calor latente de vaporização é maior quando comparado a combustíveis fósseis como gasolina ou diesel. Além disso, a característica química ímpar do etanol faz com que a diluição de etanol no lubrificante tenha efeitos mais notáveis do que quando ocorre a diluição por gasolina. Estas características

do etanol podem influenciar positiva ou negativamente a função do óleo lubrificante como tem sido demonstrado em diversos trabalhos (COSTA, H.L.; SPIKES, 2015; COSTA, HENARA L.; SPIKES, 2019, 2016; KHUONG *et al.*, 2017; RUIZ, 2014). Apesar dos estudos realizados, ainda são escassos os conhecimentos em relação aos efeitos que o etanol causa nos tribofilmes formados pelos aditivos usados em óleos de motor, e a maioria destes trabalhos tem sido focados nos efeitos deste combustível no aditivo anti-desgaste ZDDP. Para o MoDTC, os poucos estudos encontrados mostram que a adição de etanol parece inibir a formação de tribofilmes redutores de atrito, dado os altos valores de atrito encontrados em testes realizados com lubrificantes contendo MoDTC e etanol (COSTA, HENARA L.; SPIKES, 2019; RUIZ ACERO, 2015). No entanto, as razões deste comportamento ainda são desconhecidas.

1.1 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral estudar o efeito que o etanol causa na formação de tribofilmes redutores de atrito de MoDTC. Os objetivos específicos seguidos para atingir este objetivo principal foram:

- Explorar a resposta de atrito de lubrificantes contendo MoDTC com porcentagens crescentes de etanol, definindo assim porcentagens de etanol críticas para o desempenho deste aditivo.
- Identificar as alterações que o etanol gera nos tribofilmes de MoDTC e correlaciona-las com os valores de atrito obtidos.
- Contribuir no entendimento dos mecanismos de decomposição do MoDTC já existentes na literatura.
- Criar um modelo de distribuição de compostos nos tribofilmes de MoDTC com e sem etanol diluído no lubrificante.

2 Revisão bibliográfica

2.1 Fundamentos

2.1.1 Atrito

Ainda que a raça humana venha modificando as condições de atrito de diferentes tribossistemas desde as primeiras civilizações, foi a partir da Idade Média que se fez um estudo científico do fenômeno. Nos escritos de Leonardo da Vinci (1452-1519) se encontraram diferentes equipamentos que foram projetados para estudar o atrito por deslizamento, embora a palavra *força de atrito* nunca fosse mencionada (DOWSON, 1979). Com base nestes estudos, da Vinci estabeleceu as duas primeiras leis clássicas do atrito; a força de atrito é proporcional ao peso e a força de atrito é independente da área de contato aparente; no entanto, os estudos sobre atrito realizados por da Vinci foram conhecidos apenas a partir do século XX. As leis de atrito de Leonardo da Vinci foram redescobertas pelo francês Guillaume Amontons (1663-1705) em um trabalho apresentado na Real Academia Francesa de Ciência quase 200 anos depois, nesta apresentação somente foi aceito o fato que a força de atrito fosse proporcional ao peso, porém a lei na qual a força de atrito é independente da área aparente de contato apenas foi aceita após que De La Hire (1640-1718) validou o trabalho de Amontons (SEIREG, 1998).

Cem anos depois Charles Augustin Coulomb (1736-1806) confirmou as leis de Amontons. Um acréscimo de Coulomb foi considerar que o contato acontece unicamente nas asperezas, razão pela qual explicou o fenômeno de atrito como um intertravamento de asperezas (ASM HANDBOOK, 1992). Coulomb também estudou os efeitos da natureza dos materiais em contato e a porção de tempo que as superfícies permanecem em contato. Os trabalhos de Coulomb dominaram o conhecimento sobre atrito da sua época e sua influência se percebe ainda hoje em textos que usam o termo *atrito de Coulomb* para o atrito em condições a seco (BLAU, 2009).

John Desaguliers (1683-1744), em um texto de 1734, descreveu que o polimento das superfícies em contato pode aumentar a força de atrito e atribuiu este fenômeno à adesão das superfícies que ele chamou de *coesão*. Autores principalmente ingleses, como John Leslie (1766-1832) e Sir Benjamin Thompson (1753-1814) trataram de explicar o fenômeno de adesão identificado por Desaguliers, mas foi só a partir do século XX, com o trabalho de Bowden e Tabor, que a teoria de adesão teve suficiente evidência experimental. No trabalho de Bowden e Tabor (1950) também foi incluída a deformação plástica das asperezas como outro fator importante no atrito

entre superfícies (BOWDEN; TABOR, 1950). Nos últimos anos, as leis de atrito citadas deixaram de ter tanta relevância devido ao fato que são muitas as condições nas quais elas não se cumprem. No entanto, elas consistiram na base para definir os mecanismos de atrito identificados atualmente.

Comparada com outras ciências, a tribologia e especificamente seu estudo direcionado ao atrito é uma ciência ainda muito recente; isto se percebe mesmo na forma como este é definido, encontrando-se diferentes formas para referir-se ao mesmo fenômeno (SINATORA, 2005). Uma das definições mais aceitas se refere ao atrito como uma força tangencial à interface e de sentido contrário ao movimento (BLAU, 2009; HUTCHINGS, 1992; LUDEMA, 1996) chamada *força de atrito*, que se define como a resistência ao movimento que experimenta um corpo que desliza sobre outro. Esta força de atrito é geralmente considerada a partir do coeficiente de atrito μ que é definida como a constante de proporcionalidade entre a força de atrito F_f e a força normal F_N como se apresenta na Equação 2-1. Esta seria a primeira lei de atrito descrita por da Vinci e Amontons

$$\mu = \frac{F_f}{F_N} \quad \text{Equação 2-1}$$

Porém, são vários os cuidados que se deve ter com o uso do coeficiente de atrito. O principal problema que tem surgido é o uso do coeficiente de atrito como uma propriedade intrínseca do material (BLAU, 2008). No entanto, como descrito por Blau, o coeficiente de atrito é uma propriedade do tribossistema, devido aos diferentes mecanismos de atrito que são encontrados e os múltiplos fatores que podem afetar o comportamento do coeficiente de atrito do sistema como se apresenta na Tabela 2-1.

Outros autores têm definido o atrito como uma energia (STACHOWIAK, 1993), sendo que esta concepção de energia de atrito ajuda a diferenciar os processos de armazenamento e os processos de dissipação de energia por atrito. Blau propõe uma abordagem na qual representou as regiões potenciais para a dissipação ou armazenamento da energia de atrito, e para isso dividiu a interface em camadas que ele chamou de FEDZ (*Frictional Energy Dissipation Zones*) como se apresenta na Figura 2-1 (BLAU, 2008). A camada FEDZ 1 representa a região na qual o fluido tem o papel predominante. Na região FEDZ 2 a dissipação de energia ocorre a partir da deformação das camadas que cobrem os corpos em contato, por exemplo, camadas de óxidos ou modificadores de atrito. A dissipação de energia por deformações elásticas ou plástica dos

sólidos em contato acontece na região identificada como FEDZ 3 e finalmente a região identificada como FEDZ 4 representa a influência das estruturas vizinhas no fenômeno de atrito.

Figura 2-1 – Esquema das regiões de dissipação da energia (BLAU, 2008).

Tabela 2-1 - Fatores que influenciam o comportamento do coeficiente de atrito (BLAU, 2008)

Categoria	Fator
Geometria de contato	Tipo de contato (conforme ou não conforme)
	Rugosidade das superfícies (forma e distribuição das asperezas)
	Ondulação da superfície
	Tendência da superfície (direcionalidade) referente ao movimento relativo
Propriedades do fluido e do escoamento	Regime de lubrificação (tipo, espessura de filme e pressão)
	Características de viscosidade do fluido e como afeta o escoamento
	Newtoniano ou não Newtoniano
	Efeito da temperatura e pressão na viscosidade
Química do lubrificante	Efeito da tensão de cisalhamento em filmes ultra-finos
	Formação dos filmes de lubrificantes alterados pelo atrito
	Estabilidade dos modificadores de atrito com o tempo
Movimento relativo	Oxidação e acidificação dos lubrificantes
	Movimento unidirecional ou alternado
	Constância do movimento (acelerações, pausas, paradas-partidas)
Forças aplicadas	Magnitude da velocidade relativa das superfícies
	Magnitude da força normal (Pressão de contato)
Terceiro corpo	Constância da aplicação de forças
	Características das partículas que entram nos lubrificantes

	Características das partículas na interface (partículas de desgaste, partículas externas, camadas de pós sinterizados como lubrificantes)
Temperatura	Efeitos térmicos nas propriedades dos materiais (instabilidades termoelásticas) Efeitos térmicos nas propriedades dos lubrificantes (viscosidade, fluxo, possibilidades de cavitação) Combinação entre a temperatura induzida por atrito e da temperatura ambiente
Rigidez e vibrações	Tendência no contato (stick slip) Amortecimento da vibração e vibrações externas Realimentação entre o estímulo devido ao atrito e resposta da estrutura

2.1.2 Mecanismos de atrito por deslizamento.

Blau define mecanismo de atrito como um *fenômeno físico que pode ser modelado ou quantificado com base em princípios fundamentais* (BLAU, 2009). Neste sentido foram propostos diferentes mecanismos de atrito nos últimos cem anos. Entretanto, entre os diferentes mecanismos existentes é possível destacar os mecanismos de adesão, deformação plástica de asperezas e sulcamento devido a um terceiro corpo, Figura 2-2, dado que estes três mecanismos têm apresentado maior relevância em contatos a seco de materiais metálicos (KIM; SUH, 1991). Cabe destacar que nos processos de atrito atuam vários mecanismos; não obstante, geralmente um dos mecanismos é predominante.

Figura 2-2 - Mecanismos de atrito, a) adesão, b) sulcamento e c) deformação plástica devida a terceiro corpo (Adaptado KIM;SUH, 1991)

A adesão dos materiais consiste na formação de junções nos pontos de contato devido à interação física ou química entre as asperezas. Este mecanismo é frequentemente atribuído a Bowden e Tabor ainda que eles não fossem os primeiros a dar uma descrição deste fenômeno; porém, foram os trabalhos de Bowden e Tabor os que ofereceram suficiente evidência da influência da adesão no atrito. O termo de adesão dos materiais foi modelado como a força associada ao cisalhamento das junções criadas pela adesão, assim a força de adesão ou cisalhamento (como é trabalhada originalmente no texto) F_a , foi calculada como o produto da área real de contato A_r e a resistência ao cisalhamento do material τ_a , conforme é visto na Equação 2-2 (BOWDEN; TABOR, 1950).

$$F_a = A_r \tau_a \quad \text{Equação 2-2}$$

Para superfícies lubrificadas nas quais parte do carregamento é suportado por um filme de óleo a equação é definida como:

$$F_a = A_r [\beta \tau_a + (1 - \beta) \tau_l] \quad \text{Equação 2-3}$$

Sendo:

$$\tau_l = \frac{\eta V}{h} \quad \text{Equação 2-4}$$

Onde τ_a e τ_l são a resistência ao cisalhamento do contato seco e do filme de lubrificante, respectivamente; β é a fração de área não lubrificada; η é a viscosidade dinâmica do lubrificante; V é a velocidade de escorregamento relativa a h é a espessura de filme do lubrificante. Para o caso no qual β é igual a 1 é usada a Equação 2-2.

Portanto, o coeficiente de atrito devido ao componente de adesão para contatos secos é:

$$\mu_a = \frac{F_a}{F_n} = \frac{A_r \tau_a}{F_n} = \frac{\tau_a}{p_r} \quad \text{Equação 2-5}$$

No qual p_r corresponde à tensão real média. Bowden e Tabor assumiram que as asperezas se deformam até acontecer o escoamento plástico do material mais mole atingindo-se uma pressão de contato igual à dureza do material mais mole (H_m). Desta forma expressaram a área real de contato como se mostra na Equação 2-6.

$$A_r = \frac{F_N}{H_m} \quad \text{Equação 2-6}$$

Deste modo o coeficiente de atrito por adesão quando as asperezas são deformadas plasticamente define-se na Equação 2-7.

$$\mu_a = \frac{F_a}{F_N} = \frac{A_r \tau_a}{A_r H_m} = \frac{\tau_a}{H_m} \quad \text{Equação 2-7}$$

Desta equação pode-se concluir que uma forma de diminuir o coeficiente de atrito consiste em reduzir a área real de contato, sendo que isso pode ser feito a partir do aumento da dureza do material mais mole. Outra maneira de diminuir o coeficiente de atrito é reduzir a resistência ao cisalhamento na interface. Este resultado foi comprovado experimentalmente a partir de ensaios feitos com esferas de aço (metal duro) contra uma superfície plana de índio (metal mole), contra uma superfície plana de aço e contra uma superfície plana de aço com um filme fino de índio na superfície respectivamente como é representado na Figura 2-3. Este modelo aplica-se em superfícies completamente lisas

Figura 2-3 - Relação entre força de atrito e dureza do substrato, a) Metal duro em contato com metal mole, b) Dois metais em contato com durezas similares e c) Dois metais em contato com durezas similares separados por um filme fino de metal mole (ASM INTERNATIONAL, 1978).

Para o primeiro dos casos se obteve um coeficiente de atrito alto em função de o Índio ter uma resistência ao cisalhamento baixa, mas a área real de contato é grande, no segundo caso a área real de contato é pequena, mas a resistência ao cisalhamento é alta; para os dois primeiros casos o coeficiente de atrito esteve entre 0,6 e 1,2. Já no terceiro caso o coeficiente de atrito foi pequeno, na ordem de 0,06, justificado pelo cisalhamento que se procede no filme fino de índio e a carga normal que é suportada pelo substrato mais duro de aço (BOWDEN; TABOR, 1950). Este é o princípio da lubrificação limítrofe, a formação de tribofilmes de baixa resistência ao cisalhamento sobre substratos duros (STACHOWIAK, 1993).

2.1.3 Lubrificação

Como se mencionou anteriormente, o atrito e o desgaste são resposta de um sistema tribológico composto por diferentes fatores e, portanto, para seu controle são encontradas diferentes opções para se obter o resultado desejado. Na maioria das aplicações o homem tem precisado reduzir tanto o atrito quanto o desgaste e uma das formas mais intuitivas que tem encontrado é o uso de um meio interfacial de baixa resistência ao cisalhamento. Um dos primeiros indícios deste processo foi encontrado no recorte da pintura egípcia apresentada na Figura 2-4. Nesta figura,

observa-se uma estátua de grande tamanho é transportada usando esquis e se percebe a aspersão de um fluido para, aparentemente, diminuir o atrito (DOWSON, 1979)

Figura 2-4 - Registro de aspersão de lubrificante para ajudar no transporte de uma estátua egípcia cerca de 1880 a.C encontrada na tumba de Djehutihotep (DOWSON, 1979)

As substâncias usadas para a redução da tensão de cisalhamento entre as superfícies são chamadas de lubrificantes, palavra derivada do latim *lubricus* que significa escorregadiço, e são usadas com o fim de diminuir o atrito e o desgaste (DORINSON; LUDEMA, 1985). Segundo o glossário de termos encontrado no livro *Wear Control Handbook* (ASME, 1980) o lubrificante é uma substância *interposta*, o que implica que se aplica intencionalmente. Note-se que alguns materiais como a grafita são auto-lubrificantes, no entanto, segundo esta definição, somente serão considerados lubrificantes se são colocadas na superfície intencionalmente.

2.1.4 Lubrificantes

Um lubrificante é um produto composto de um óleo base e vários aditivos projetados para necessidades de desempenho específicas. A quantidade de aditivos num lubrificante pode estar entre 1 e 30 wt%, sendo que esta porcentagem vai depender da aplicação. As funções de um lubrificante são principalmente: reduzir o atrito e desgaste entre os corpos em contato, resfriar as superfícies e remover as partículas de desgaste. Na Figura 2-5 se mostra um mapa conceitual mostrando os principais aditivos e óleos base usados na formulação de lubrificantes.

Figura 2-5- Mapa conceitual mostrando os principais componentes de um lubrificante (TRINDADE; ZULETA; SINATORA, 2014).

Um bom óleo base, que pode ter origem tanto mineral quanto sintética, deve ser suficientemente viscoso para manter um filme separando as superfícies em contato nas condições de operação requeridas; mas deve fluir facilmente para remover calor das superfícies e evitar perdas por arrasto hidrodinâmico. Além disso, deve ser estável termicamente, ter baixa volatilidade e possuir habilidade de diminuir atrito e desgaste. Também é importante que permita diluir os aditivos facilmente (ASM HANDBOOK, 1992)

Os óleos de origem mineral têm sido as bases mais usadas na formulação de lubrificantes. Estes óleos são compostos de cadeias lineares e ramificadas com moléculas que contêm entre 10 e 40 carbonos (BHUSHAN, 2002). Estas bases também contêm pequenas porcentagens de heteroátomos como enxofre, nitrogênio e oxigênio; entretanto, apesar da pouca quantidade de heteroátomos, estes elementos têm uma influência significativa nos lubrificantes devido sua interferência física e química com as superfícies.

Os óleos minerais são compostos, principalmente, por três tipos de hidrocarbonetos: parafinicos, naftênicos e aromáticos. Na Figura 2-6 são apresentadas as estruturas moleculares características destes hidrocarbonetos (DORINSON; LUDEMA, 1985). Os óleos básicos minerais são classificados em parafinicos e naftênicos, dependendo da forma como se distribuem os hidrocarbonetos em sua composição. Os óleos parafinicos têm sido os mais usados como base nos lubrificantes devido a apresentarem alto índice de viscosidade, boa estabilidade à oxidação e baixa volatilidade quando comparados com os naftênicos. Os óleos

naftênicos, por apresentarem baixos pontos de fluidez e melhor solvência, são usados em aplicações criogênicas e fluidos de corte para usinagem de metais.

Figura 2-6- Tipos de hidrocarbonetos presente em óleos base minerais.

A estrutura dos óleos base sintéticos, *i.e.* a cadeia de carbonos e os grupos funcionais, pode ser projetada para ter propriedades específicas. Os óleos base sintéticos apresentam, em geral, melhores propriedades que os óleos minerais; todavia, seu alto preço e o progresso no refino do petróleo para a obtenção de óleos base minerais de melhor desempenho faz com que sua utilização represente uma pequena fatia de mercado.

2.1.5 Aditivos

Os aditivos, como se mencionou anteriormente, são adicionados ao óleo base para melhorar o desempenho do lubrificante em algumas aplicações. Na Figura 2-5 se viu que estes aditivos podem ser divididos em aditivos que atuam no seio de óleo base, melhorando as propriedades do óleo base, e aditivos que atuam nas interfaces com as superfícies sólidas. Os aditivos que atuam na interface, tais como os dispersantes, detergentes, anti-desgaste, modificadores de atrito, inibidores de corrosão, extrema pressão e inibidores de oxidação interagem com os metais e produtos de degradação. Já os aditivos que atuam no óleo, tais como emulsificantes, antiespumantes, melhoradores do índice de viscosidade e redutores do ponto de fluidez aumentam as propriedades físicas que são críticas para um bom desempenho do lubrificante (CASTLE; BOVINGTON, 2003).

A maioria dos aditivos de lubrificantes, com exceção de alguns aumentadores de índice de viscosidade e redutores do ponto de fluidez, consistem em uma cadeia de hidrocarbonetos e um heteroátomo (N, O, S e P) de algum grupo funcional polar (Figura 2-7). A cadeia de

hidrocarbonetos de alguns aditivos deve ser suficientemente comprida para conseguir as características de solubilidade requeridas, sendo que os aditivos com cadeias mais compridas são os dispersantes, detergentes e aumentadores de índice de viscosidade, dado que são os que precisam mais solubilidade. Outros aditivos, como os antiespumantes e os de extrema pressão, contêm cadeias mais curtas dado que precisam de baixa solubilidade ou grande reatividade com a superfície. O desempenho destes aditivos depende fortemente de um balanço apropriado entre as características polares e não polares da molécula (DORINSON; LUDEMA, 1985).

Figura 2-7- Esquema da estrutura dos aditivos.

A seguir vai ser dada uma breve descrição para alguns dos aditivos mencionados anteriormente (DORINSON; LUDEMA, 1985).

Detergentes e dispersantes: Têm função de neutralizar produtos ácidos e de evitar a precipitação de contaminantes, mantendo-os em suspensão e evitando assim a formação de depósitos nas superfícies (nos motores de automóveis são usados para evitar a formação de borra). O balanço destes aditivos na formulação de óleos lubrificantes é crítico, dado que podem interferir com os aditivos modificadores de atrito e anti-desgaste.

Inibidores de oxidação: Estes aditivos, também chamados de antioxidantes, têm a função de prevenir a degradação por oxidação do óleo, já que se deseja que o lubrificante mantenha suas características estáveis. A oxidação dos óleos pode levar à degradação de propriedades físicas do lubrificante como a viscosidade e à formação de alguns produtos ácidos; estes produtos de oxidação podem interferir no desempenho dos aditivos.

Melhoradores de índice de viscosidade: É sabido que a viscosidade dos óleos lubrificantes diminui com o aumento da temperatura. Geralmente, espera-se que a variação de viscosidade ao longo das faixas de temperatura de operação seja o menor possível. Assim, os melhoradores de índice de viscosidade ajudam a diminuir esta variação; sendo os polimetacrilatos os mais usados para este fim.

Abaixadores de ponto de fluidez: As moléculas de parafinas, que são as mais usadas em lubrificantes comerciais, tendem a cristalizar em temperaturas baixas, formando assim estruturas sólidas que dificultam o fluxo de óleo. Portanto, tais aditivos são adicionados procurando que os lubrificantes fluam a baixas temperaturas.

Anti-espumantes: Usados para evitar a formação de espuma no lubrificante ao diminuir a tensão superficial das bolhas de espuma. A formação de espuma é indesejável porque ela impede a lubrificação efetiva, promove a oxidação do óleo e dificulta a troca térmica.

Inibidores de corrosão: São usados para proteger as superfícies contra o ataque de oxigênio, água, ácidos, bases e sais; formando uma barreira entre a superfície sólida e o ambiente. O mecanismo pelo qual são projetados é o mecanismo de adsorção, o qual vai ser discutido na seção 2.4.

Anti-desgaste e extrema pressão: Estes aditivos, assim como os aditivos inibidores de corrosão, são de atividade superficial, formando um filme protetivo de sacrifício que fica sujeito ao desgaste mecânico, mas impede o desgaste dos materiais. O composto anti-desgaste mais usado em óleos automotivos é o dialquilditiofosfato de zinco (ZDDP); enquanto os agentes de extrema pressão costumam ser compostos de enxofre. Os ZDDPs, além de seu desempenho anti-desgaste, também têm demonstrado comportamento sinérgico com aditivos modificadores de atrito como o MoDTC, obtendo valores de coeficiente de atrito inferiores quando usados ambos aditivos do que os obtidos em testes realizados com óleos contendo somente MoDTC (DE BARROS BOUCHET *et al.*, 2005; MORINA, A. *et al.*, 2005) .

Modificadores de atrito: Estes são aditivos colocados deliberadamente no óleo com o fim de reduzir o atrito, diferenciando-se assim de outros aditivos que podem trazer uma redução de atrito mas não foram desenvolvidos com este fim, tais como os aditivos detergentes e anti-desgaste. Os aditivos modificadores podem ser classificados, segundo Spikes, em quatro tipos: modificadores de atrito orgânicos, compostos de molibdênio solúveis em óleo, polímeros funcionalizados e nanopartículas sólidas coloidais. Dos quatros tipos, os polímeros funcionalizados são um caso especial, porque são adsorvidos nas superfícies em contato, mas o objetivo principal é um aumento local da viscosidade que permite a formação de filmes completos de lubrificante em velocidades menores quando comparadas com óleos base, evitando assim o contato as superfícies. Os outros três tipos de modificadores de atrito atuam em condições de contato severas que envolvem contato metal-metal. No caso das nanopartículas usadas como redutoras de atrito, muito tipos de nanopartículas têm sido usadas

com este fim, mas a grande maioria tem mostrado especialmente reduções de desgaste e não de atrito uma vez que os tribofilmes formados não mostram baixa resistência ao cisalhamento. Por sua vez, os modificadores de atrito orgânicos são aditivos compostos por uma cadeia alquílica e um grupo funcional polar que é adsorvido na superfície. Diferente dos polímeros funcionais, a redução de atrito com este aditivo não se deve a um aumento local da viscosidade senão pela repulsão existente entre as pontas das cadeias alquílicas das moléculas que foram adsorvidas na superfície; mais detalhes da forma como é realizada a redução de atrito com este tipo de aditivos são dados na seção 2.2.2. Finalmente, os aditivos redutores de atrito relacionados aos compostos de molibdênio solúveis em óleo são aditivos cuja redução de atrito é devida à formação de compostos na superfície com baixa resistência ao cisalhamento, como o MoS_2 . O MoDTC é o aditivo modificador de atrito mais utilizado deste grupo e dada sua importância neste trabalho vai ser dedicada uma seção para sua descrição (seção 2.4).

2.1.6 Regimes de lubrificação

A forma como o lubrificante interage física e quimicamente com as superfícies que são lubrificadas vai depender principalmente de condições de carregamento e velocidade, das propriedades do lubrificante, das geometrias em contato e do acabamento superficial (PROFITO, 2010). A partir destas condições são definidos diferentes regimes de lubrificação os quais, tradicionalmente, dão uma ideia do tipo de abordagem (química, mecânica dos sólidos, mecânica dos fluidos, etc) que precisa ser usada para mitigar as perdas/danos pelo atrito e/ou desgaste.

Em meados do século XX eram identificados geralmente dois regimes de lubrificação: regime de lubrificação hidrodinâmica e regime de lubrificação limítrofe (HAMROCK; SCHMID; JACOBSON, 2004). Não obstante, na segunda metade do século XX, estudos mais detalhados destes dois regimes levaram a definir outra classificação de regimes a partir das diferenças conceituais entre eles. Deste modo, hoje em dia os regimes são classificados em: regimes de filme completo, nos quais encontramos o regime de lubrificação hidrodinâmica e elasto-hidrodinâmica; regime de lubrificação mista ou parcial e regime de lubrificação limítrofe.

O **regime de lubrificação hidrodinâmica (HD)** se caracteriza pela presença de um filme lubrificante entre as superfícies com uma espessura o suficientemente elevada que evita o contato entre asperezas. Este regime de lubrificação é geralmente encontrado em superfícies conformes (ver Figura 2-8). Este tipo de superfícies, junto com o movimento relativo entre as superfícies e o caráter viscoso do lubrificante, gera um campo de pressões hidrodinâmicas

dentro do fluido o qual vai ser o responsável de suportar o carregamento externo (HAMROCK; SCHMID; JACOBSON, 2004). Para a formação deste filme hidrodinâmico são necessárias principalmente altas velocidades e baixas pressões de contato.

Neste regime o coeficiente de atrito depende das forças cisalhantes no interior do filme, que é decorrente do deslizamento entre as moléculas que formam o lubrificante. Portanto, neste regime se deve evitar o uso de lubrificantes muito viscosos com o fim de diminuir as perdas por arrasto hidrodinâmico. Apesar destas perdas, este regime tem sido considerado como a forma ideal de lubrificação dado seus baixos coeficientes de atrito e alta resistência ao desgaste (HAMROCK; SCHMID; JACOBSON, 2004).

Figura 2-8 – Sistemas com geometrias conformes e não conformes (ASM HANDBOOK, 1992)

O **regime de lubrificação elasto- hidrodinâmica (EHD)**, assim como o regime de lubrificação hidrodinâmica, é também um regime de filme completo, uma que também se encontra um filme lubrificante na interface que evita o contato entre os corpos. No entanto, a característica principal deste regime que o diferencia da lubrificação hidrodinâmica são as altas pressões de contato, razão pela qual este regime é encontrado usualmente em situações de contato de superfícies não conformes. As elevadas pressões de contato induzem deformações elásticas significativas nas superfícies, assim como aumento de temperaturas localizadas, que contribuem a mudanças da viscosidade e, portanto, na espessura do filme lubrificante (STACHOWIAK, 1993).

No caso do **regime de lubrificação limítrofe (BL)**, não se tem um filme viscoso fluido separando as superfícies, em contrapartida uma camada de dimensão molecular recobre as superfícies (espessuras inferiores aos 100 nm)(SPIKES, H. A., 1993). O atrito neste regime não depende da viscosidade do lubrificante, senão das propriedades físico-químicas das camadas de lubrificante adsorvidas ou dos compostos formados pelas reações entre os aditivos presente no óleo e as superfícies. Neste regime de lubrificação atuam os aditivos modificadores de atrito; no entanto, mais detalhes sobre os mecanismos atuantes nestes regimes serão encontrados na

seção 2.2. Finalmente, o **regime de lubrificação misto ou parcial (ML)** se caracteriza por filmes viscosos de uma espessura que não evita por completo o contato de asperezas. Este regime é chamado de misto dado que se encontra uma combinação dos fenômenos próprios dos regimes de filme completo e os fenômenos do regime de lubrificação limítrofe.

Os estudos tribológicos podem ser abordados de diferentes formas; entretanto, estas podem dividir-se geralmente em: as abordagens usando as teorias da **mecânica dos fluidos**, as abordagens que partem da **mecânica dos sólidos**, estudos realizados tendo como ênfase o estudo dos **materiais** e estudos partindo de uma abordagem **química** (LUDEMA, 1996). Nos estudos de regime de lubrificação, encontra-se que tradicionalmente o tipo de regime fornece uma ideia da abordagem que pode ser usada. Na Tabela 2-2 se apresenta uma sugestão da possível relevância de cada abordagem dependendo do tipo de regime de lubrificação.

Tabela 2-2- Relevância do tipo de abordagem usada para cada regime de lubrificação

Regime	Mecânica dos fluidos	Materiais	Mecânica dos sólidos	Química
Hidrodinâmico	xxx	x	x	x
EHD	xxx	xx	xx	x
Misto	xxx	xxx	xxx	xxx
Limítrofe	x	xxx	x	xxx

xxx: Alta relevância; **xx:** Média relevância; **x:** Baixa relevância

2.1.7 Curva de Stribeck

A Curva de Stribeck é uma forma gráfica de apresentar os diferentes regimes de lubrificação. O nome da curva é dado devido a Richard Stribeck (1861–1950), pesquisador alemão que realizou estudos envolvendo mancais entre finais do século XIX e começos do século XX (DOWSON, 1979). No entanto, curvas similares tinham sido obtidas quinze anos antes do trabalho de Stribeck pelo também pesquisador alemão Adolf Martens (1850–1914). A razão pela qual as curvas receberam o nome de Stribeck, pode dever-se a que este pesquisador publicou seu trabalho na revista científica alemã mais importante da sua época; enquanto Martens, publicou seus trabalhos numa revista de menor impacto.

Na Figura 2-9 apresenta-se um exemplo de Curva de Stribeck. No eixo das ordenadas se encontra o coeficiente de atrito em regime estável; enquanto nas abscissas, vários parâmetros costumam ser utilizados. A seleção do parâmetro usado vai depender das características do sistema. Dois dos parâmetros mais usados são:

- $\eta \cdot V / F_n$, onde η é a viscosidade dinâmica do lubrificante, V é a velocidade de deslocamento e F_n é a força normal aplicada. Outro parâmetro que também é muito utilizado é o chamado número de Hersey, este parâmetro é similar ao apresentado anteriormente mudando somente a velocidade V por ω (velocidade angular).
- $\Lambda = h_{min} / \sigma$, onde h_{min} corresponde à menor espessura de filme lubrificante, σ é a rugosidade média quadrática combinada das duas superfícies em contato e Λ é um parâmetro adimensional que define a espessura relativa do filme.

Na curva apresentada pode-se destacar alguns pontos. Percebe-se diferenças existentes entre as curvas correspondentes aos regimes de lubrificação HD e EHD. Estas diferenças são explicadas em grande parte pelas altas pressões existentes no regime EHD, que leva a deformações consideráveis nos corpos, maior aumento de temperatura local e mudanças na viscosidade do lubrificante. Por outro lado, as linhas tracejadas horizontais mostradas nas regiões 1 e 2, tentam representar as grandes variações de atrito existente no regime de lubrificação limítrofe, uma vez que os valores de COF neste regime dependem das diversas interações que podem existir entre os aditivos, o óleo base e as superfícies em contato.

Figura 2-9- Curva de Stribeck relacionando viscosidade, velocidade e força normal (TERTULIANO, 2017)

O parâmetro Λ é usado como referência para definir o regime no qual se está trabalhando e, portanto, é mais informativo que o número de Hersey. Valores de Λ menores que a unidade caracterizam o regime de lubrificação limítrofe, enquanto que valores maiores de três são

associados ao regime de filme completo (hidrodinâmico e elasto-hidrodinâmico). Em valores entre um e três pode ser admitido um regime misto. Para calcular este parâmetro é necessário, como foi apresentado anteriormente, medir a espessura de filme. Atualmente tem sido adaptados diferentes métodos para medir esta espessura, sendo os métodos envolvendo interferometria os mais utilizados (MORINA, A. *et al.*, 2005; NEVILLE *et al.*, 2007). No entanto, existem alguns modelos que permitem estimar o valor de Λ , com o fim de saber o regime de lubrificação que está sendo trabalhado; neste sentido, uma das equações mais reconhecidas para calcular Λ para um contato elíptico é a equação de Hamrock-Downson para o regime EHD, dada por:

$$\Lambda = \frac{h_{min}}{\sigma} = R_x 3,63 \cdot \left(\frac{U\eta_0}{E^*r} \right)^{0,68} \cdot (\alpha E^*)^{0,49} \cdot \left(\frac{F_n}{E^*r^2} \right)^{-0,073} \cdot (1 - e^{-0,68k}) \quad \text{Equação 2-8}$$

Onde h_{min} é a espessura mínima do filme; R_x é o raio equivalente entre as duas superfícies em contato; U é a velocidade de entrada; η é a viscosidade dinâmica do fluido a pressão atmosférica; E^* o módulo de Young reduzido; r é o raio de curvatura reduzido; α é o coeficiente de pressão – viscosidade; σ é a rugosidade média quadrática combinada das duas superfícies em contato; F_n é carga de contato e k é o parâmetro de elipticidade, definido como $k=a/b$, onde a é corresponde ao semieixo de contato na direção transversal e b é o semieixo na direção do movimento. Dependendo das condições de operação, pode ser necessária a multiplicação do Λ calculado por alguns fatores de correção relacionados a fatores térmicos, de alimentação e de rugosidade (HAMROCK; SCHMID; JACOBSON, 2004). A equação de Hamrock-Downson, mesmo sendo desenvolvida para lubrificação elasto-hidrodinâmica, é comumente usada em diferentes condições de lubrificação como referência para o cálculo da espessura do filme lubrificante.

2.2 Mecanismos de lubrificação limítrofe

Spikes (SPIKES, H. A., 1993) num trabalho de revisão sobre lubrificação limítrofe, apontou três mecanismos de lubrificação limítrofe: adsorção em monocamada (modelo de Hardy), aumento de viscosidade em múltiplas camadas (modelo de Kingsbury) e formação de camadas por produtos de reação (modelo de Deeley). Uma descrição destes modelos é apresentada a seguir.

2.2.1 Aumento de viscosidade por múltiplas camadas

Neste mecanismo de lubrificação limítrofe, o contato entre as superfícies é prevenido por um aumento localizado da viscosidade. Este aumento se deve a um alinhamento de moléculas lineares, normal à superfície, formando uma camada protetora como se vê na Figura 2-10. Pela linearidade das moléculas que exige este modelo, as moléculas parafínicas (lineares) são mais efetivas na formação deste tipo de camadas quando comparadas com as moléculas nafténicas e aromáticas (DORINSON; LUDEMA, 1985). A efetividade deste mecanismo de lubrificação se restringe a baixas pressões de contato (menores a 2MPa) e baixas temperaturas (inferiores a 50°C), razão pela qual este mecanismo é pouco prático da maioria de aplicações de engenharia, as quais trabalham em condições de temperatura e pressão superiores

Figura 2-10- Aumento localizado da viscosidade pelo alinhamento de moléculas lineares (STACHOWIAK, 1993)

2.2.2 Mecanismo de adsorção

Contrário ao mecanismo de aumento localizado de viscosidade, o mecanismo de adsorção tem uma importância prática considerável, dado que funciona em faixas maiores de temperatura e pressão de contato (pressões de até um 1GPa e temperaturas de até 150 °C). Neste mecanismo, uma camada mono-molecular separa as superfícies em contato; no entanto, o filme formado é tão fino que as teorias de contato de asperezas a seco podem ser utilizadas (STACHOWIAK, 1993).

Para que aconteça este mecanismo é necessária que as moléculas sejam polares. Polaridade significa que a molécula deve ser assimétrica, apresentando uma afinidade química diferente em seus extremos. Por exemplo, um extremo da molécula compõe um grupo polar, como ácidos

graxos ou álcoois, que tem uma forte atração com o substrato e o outro extremo compõe um grupo apolar, que seja repelido por quase qualquer substância. Na Figura 2-11 se apresenta um esquema deste mecanismo, em que o grupo polar é o responsável adsorção da molécula e a interface entre os grupos apolares é responsável por garantir um baixo coeficiente de atrito.

Do ponto de vista da lubrificação, a adsorção pode dividir-se em duas categorias: fisissorção e quimissorção. A fisissorção se encontra quando a ligação entre o grupo polar e o substrato é fraca (p.ex. forças de Van der Waals), enquanto que a quimissorção se dá quando se envolve algum tipo de ligação química. Na maioria de aplicações se deseja que aconteça quimissorção, dado que os filmes ligados deste maneira se degradam menos com o aumento da temperatura e a pressão.

Figura 2-11-Esquema da formação de monocamadas de moléculas polares sobre superfícies metálicas(STACHOWIAK, 1993)

Uma característica dos filmes formados por adsorção de monocamadas em aços é a necessidade da presença de óxidos de ferro na superfície para sua formação. As superfícies metálicas livres de óxidos são altamente reativas, sendo que esta reatividade chega a ser tão alta que desintegra as moléculas polares. Portanto, este tipo de mecanismo atua preferencialmente nas superfícies oxidadas, como se mostra na Figura 2-12

Figura 2-12- Formação de monocamadas na presença de superfícies livres de óxidos (STACHOWIAK, 1993)

2.2.3 Mecanismo de formação de camadas

Este mecanismo se apresenta pela reação entre os aditivos e a superfície, gerando camadas mais espessas que os filmes mono-moleculares gerados por adsorção. Contrário ao mecanismo de adsorção, este mecanismo é mais eficiente na presença de superfícies altamente reativas, como as superfícies livres de óxidos em aços (Figura 2-13). A formação de camadas amorfas têm sido a base da formulação de aditivos para extrema pressão, anti-desgaste e modificadores de atrito (STACHOWIAK, 1993)

Este tipo de mecanismo em metais tem maior relevância em condições de operação severas, que permitam a remoção dos filmes de óxido e gerem mais superfícies nascentes e altamente reativas. Elementos próprios de aditivos como enxofre, cloro e fósforo formarão, em superfícies livres de óxidos; sulfatos, cloratos e fosfatos. Do mesmo modo, a taxa de formação deste tipo de camadas é dependente da temperatura e da tensão no contato (MAHROVA *et al.*, 2014).

Figura 2-13- Formação de tribofilmes em áreas livres de óxido (STACHOWIAK, 1993).

Como se mostrou, a ocorrência de cada mecanismo de lubrificação limítrofe vai depender das condições de operação do sistema. Assim, um bom lubrificante é aquele que seja capaz de oferecer uma lubrificação efetiva nas faixas de operação do sistema. No caso dos lubrificantes automotivos, estas faixas de operação devem ser muito grandes, razão pela qual são adicionados aditivos de diferentes naturezas a fim de assegurar formação de filme em todos os componentes e condições de operação.

2.3 Caracterização de tribofilmes

Como observado anteriormente, a lubrificação limítrofe depende fortemente da interação dos aditivos presentes no óleo lubrificante com as superfícies e com o próprio lubrificante. A interação destes aditivos com as superfícies dá origem aos chamados tribofilmes, que são definidos como filmes finos gerados como consequência da interação dos corpos em contato. Estes tribofilmes, apesar de ter dimensões de algumas centenas de nanômetros, apresentam propriedades químicas, mecânicas e tribológicas diferentes ao substrato e, portanto, são responsáveis em boa parte pelo controle do desgaste e da dissipação de energia por atrito na interface (LUO, Q., 2013). No caso do MoDTC, a dimensão dos tribofilmes gerados pela decomposição deste aditivo é geralmente inferior a 100 nm (DE FEO; MINFRAY; BOUCHET; *et al.*, 2015; GROSSIORD *et al.*, 1999).

As grandezas dos tribofilmes de MoDTC fazem que a tarefa de uma caracterização adequada deste tipo de tribofilme seja complexa, dado que são necessárias informações tais como topografia, composição química, estrutura química e descrição de ligações entre moléculas; informações estas que somente podem ser obtidas com o uso de várias técnicas de análise de superfícies (VICKERMAN; GILMORE, 2009). Além disso, as técnicas escolhidas devem preservar o tribofilme estudado e garantir uma sensibilidade de superfície suficientemente elevada. Na sequência serão discutidas as técnicas de espectroscopia Raman, espectroscopia fotoeletrônica de raios X ou XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) e espectroscopia de absorção de raios X próxima à borda de absorção ou (Xanes X-ray Absorption Near Edge Structure). Estas técnicas já foram amplamente usadas no estudos de diferentes tipos de tribofilmes (FEO *et al.*, 2015; KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2015; WANG; GOJZEWSKI; SCHIPPER, 2020) e foram usadas neste estudo já que fornecem informações relacionados à composição e estrutura química dos tribofilmes de MoDTC e o efeito que o etanol causa nos mesmos. Além destas técnicas, na literatura são encontradas análises de tribofilmes de MoDTC usando outros tipos de técnicas de análises de superfícies tais como microscopia de força atômica (AFM)(XU *et al.*, 2018), microscopia eletrônica de transmissão (TEM)(GROSSIORD *et al.*, 1999) ou espectroscopia de íons de massa secundários (TOF – SIMS) (MURASE; MORI; OHMORI, 2008).

2.3.1 Espectroscopia Raman

Quando uma luz monocromática colimada entra em contato com alguma substância, uma parte desta luz é espalhada. A maior parte desta luz espalhada apresenta uma energia igual à energia

da luz incidente e recebe o nome de espalhamento Rayleigh. No entanto, uma pequena fração desta luz espalhada pode apresentar uma energia diferente da luz incidida e é este tipo de espalhamento que é chamado de espalhamento ou efeito Raman, nome dado em homenagem ao físico C. V. Raman, que observou pela primeira vez este fenômeno em 1928. O espalhamento Raman pode ser dividido em espalhamento Stokes e anti-Stokes, correspondentes a espalhamentos de menor e maior energia que a luz incidida, respectivamente (SMITH; DENT, 2004).

Do ponto de vista de partículas, no espalhamento Rayleigh os fótons interatam com as moléculas, polarizando a nuvem eletrônica e elevando a energia destas a um chamado “estado virtual”. Rapidamente, as moléculas retornam a seu estado fundamental, liberando neste processo fótons da mesma energia dos fótons incidentes. Por outro lado, nos casos nos que as moléculas são promovidas a um estado virtual e depois retornam a um estado vibracional, de maior energia que o estado fundamental, os fótons liberados tem uma energia menor e, portanto, com maior comprimento de onda, obtendo assim o chamado espalhamento Stokes. Finalmente, o espalhamento anti-Stokes acontece quando as moléculas se encontram inicialmente num estado vibracional e depois de ser promovidas a um estado virtual, retornam ao estado fundamental, liberando fótons de maior energia. Estes processos são ilustrados na Figura 2-14.

Figura 2-14- Descrição do efeito Raman.

Aproximadamente 1 de 10^7 ftons apresentam espalhamento Stokes, e esta quantidade é ainda inferior no espalhamento anti-Stokes, dado que o número de moléculas em estados vibracionais de alta energia é menor que a quantidade de moléculas no estado fundamental. Por esta razão,

na análise de espécies químicas é usado normalmente a região de espalhamento Stokes, uma vez que os picos desta região são muito mais intensos que os picos encontrados na região anti-stokes. Uma ilustração deste processo é observada na Figura 2-15. Normalmente, o espectro Raman dos compostos químicos mostra a presença de vários picos, sendo estes picos uma representação da diferença entre a energia da radiação incidente e a energia dos diferentes níveis rotacionais e, principalmente, vibracionais (ativação dos modos de vibração).

Figura 2-15- Espectro Raman ilustrativo

Na prática, na espectroscopia Raman é usada uma fonte de luz, geralmente no espectro visível, com comprimentos de onda entre 488 nm e 720 nm, aproximadamente. Como discutido anteriormente, os picos encontrados na espectroscopia Raman podem ser assinados a diferentes modos de vibração das moléculas analisadas. No entanto, para que um modo de vibração seja ativo no Raman (pico visível), a radiação incidente deve gerar uma mudança de polarizabilidade da molécula. A polarizabilidade pode definir-se como a tendência de uma distribuição de carga, tal como a nuvem eletrônica de um átomo ou molécula, a ser distorcida por um campo elétrico externo (como o gerado pela luz incidente). Portanto, somente os modos de vibração que geram mudanças significativas na nuvem eletrônica das moléculas, podem ser observados na espectroscopia Raman.

2.3.2 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

Quando um fóton colide com um átomo três eventos podem acontecer: (1) O fóton atravessa o átomo sem nenhum tipo de interação ou perda de energia; (2) os fótons podem ser espalhados pelos elétrons que se encontram nos orbitais e (3) o fóton pode interatuar com os elétrons dos átomos com uma transferência total de energia do fóton para o elétron, induzindo a emissão do

elétron desde o átomo. Este último é o princípio usado para análise de superfícies a partir da técnica XPS (VICKERMAN; GILMORE, 2009)

A espectroscopia fotoeletrônica de raios X ou XPS (X -Rays photoelectron spectroscopy) também conhecido como ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) é uma técnica espectroscópica baseada no efeito fotoelétrico. Este efeito começa a ser observado quando uma superfície é bombardeada com fótons com frequências acima dos raios UV e com grandes densidades a partir dos raios X. Nestes níveis de energia são observados a emissão de elétrons (fotoelétrons) das camadas mais internas dos átomos irradiados. Os princípios básicos desta técnica são representados na Figura 2-16. Estes elétrons são separados numa câmara de vácuo pelo nível de energia e são contados, permitindo assim identificar os tipos de elementos que estão presentes na superfície e, a partir de uma análise mais detalhada, a natureza de alguns compostos por análises como o estado de oxidação do átomo ou molécula (RIBEIRO *et al.*, 2018; WATTS; WOLSTENHOLME, 2003)

Figura 2-16- Descrição do efeito fotoelétrico (a) efeito fotoelétrico para diferentes níveis de radiação e (b) fotoemissão do elétron O1s no átomo de oxigênio (VICKERMAN; GILMORE, 2009)

Em relação ao efeito fotoelétrico se podem destacar quatro coisas. 1) Nenhum elétron será emitido da superfície irradiada a não ser que a frequência da radiação incidente (e com isso a energia dos fótons incidentes) seja igual ou superior a um limiar de energia o qual depende do tipo de elemento. É por essa razão que são usados raios X, já que a partir deste nível de energia se nota uma emissão de elétrons de todos os elementos químicos. 2) a quantidade de elétrons

fotoemitidos depende da intensidade da luz, ou seja, com mais fótons irradiados na superfície com energia acima do limiar, mais elétrons serão emitidos. 3) A energia dos elétrons fotoemitidos é linearmente proporcional à energia dos fótons irradiados, assim quando esta energia é superior ao limiar de emissão o ganho de energia adicional será na forma de energia cinética. 4) O processo de fotoemissão, desde a excitação até a emissão é extremadamente rápido (10^{-16} s) (VICKERMAN; GILMORE, 2009). Os princípios básicos deste fenômeno podem ser descritos pela equação de Einstein, dada por:

$$E_b = h\nu - KE \quad \text{Equação 2-9}$$

Onde E_b é a energia de ligação, $h\nu$ é a energia da fonte de raios-X usada e KE é a energia cinética do elétron emitido. Assim, a técnica baseia-se na determinação da energia de ligação através da detecção e análise da energia cinética dos fótons emitidos, pela interação dos raios raios-X com a superfície analisada. No entanto, para o cálculo desta energia de ligação é comumente subtraído o termo chamado de função trabalho, correspondente à barreira energética imposta ao elétron para escapar da superfície sólida. Uma relação entre a energia cinética e a energia de ligação. Em relação a esta energia de ligação se pode destacar alguns pontos:

- Quanto mais próximo o elétron estiver do núcleo, mais forte será a ligação, e por isso será necessária uma maior energia para levar a uma transição dos níveis mais próximos do núcleo.
- A energia de ligação dos elétrons de um átomo é influenciada pela ligação com outros átomos.
- A energia de ligação dos isótopos de um elemento apresenta pequenas diferenças.
- Ligações fracas como ligações de hidrogênio tem um efeito pouco apreciável na energia de ligação.

Uma relação da energia cinética com a energia de ligação para um espectro XPS do chumbo é apresentada na Figura 2-17. Para melhor ilustração, este espectro é superposto à estrutura eletrônica do chumbo, dado que cada uma das linhas enxergadas no espectro correspondem a elétrons liberados de cada um dos orbitais.

Figura 2-17- Espectro XPS do chumbo sobreposto à estrutura eletrônica deste átomo. Cada orbital gera uma linha fotoeletrônica (WATTS; WOLSTENHOLME, 2003)

Pelas razões apresentadas anteriormente, muitas informações podem ser extraídas de um espectro XPS, tais como níveis eletrônicos ocupados e bandas de valência, linhas Auger, composição química (a exceção do hidrogênio e hélio) e ligações químicas, medidas estas últimas pelos deslocamentos químicos (chemical shift). Dada a quantidade de informações e a alta sensibilidade de superfície, o XPS tem sido amplamente usado para análise de tribofilmes.

2.3.2.1 Notação em XPS

Como se discutiu anteriormente, a técnica XPS mede a energia dos elétrons emitidos pelos átomos irradiados. Cada um destes elétrons são identificados usando uma notação que permite saber a transição energética responsável pela emissão destes fotoelétrons. Estas transições são rotuladas seguindo o esquema n_lj . A primeira parte desta notação, n , se refere ao número quântico principal que descreve o nível de energia do elétron e pode ter valores inteiros de 1, 2, 3, etc. A segunda parte da nomenclatura, l , se refere ao momento angular do elétron e toma valores de 0, 1, 2, 3, etc; na prática em vez de números são usadas as letras s, p, d e f. Finalmente, a última parte desta notação se refere à interação do momento angular do elétron com o spin, s . Os valores de s podem ser $+1/2$ ou $-1/2$. Desta forma os valores de l e s são somados gerando a quantidade j ($j = l + s$). Na Tabela 2-3 são mostradas as notações usadas nas análises por XPS a partir dos números quânticos anteriormente discutidos. Os números quânticos n , l e j podem também ser usados na notação de outras técnicas com raios X, como a espectroscopia de elétron de Auger (AES)

Tabela 2-3- Notação usada em XPS

n	l	j	Índice	Notação em XPS
1	0	1/2	1	1s _{1/2}
2	0	1/2	1	2s _{1/2}
2	1	1/2	2	2p _{1/2}
2	1	3/2	3	2p _{3/2}
3	0	1/2	1	3s _{1/2}
3	1	1/2	2	3p _{1/2}
3	1	3/2	3	3p _{3/2}
3	2	3/2	4	3d _{3/2}
3	2	5/2	5	3d _{5/2}
etc			etc	etc

2.3.3 Espectroscopia de absorção de raios -X (XANES)

A espectroscopia de absorção de raios- X ou XAS (X-Ray Absorption Spectroscopy) consiste na excitação de elétrons localizados nos níveis próximos do núcleo do átomo absorvedor através da absorção de raios-X. Contrário à técnica de XPS, onde a energia dos fótons é fixada e a intensidade de elétrons é medida em função da energia cinética dos elétrons; na técnica XAS usa-se fótons de raios-X de diferentes energias e é medida a intensidade de absorção do átomo analisado e para um tipo específico de elétrons no núcleo. A comparação dos espectros XPS (realizado com fótons de 750 eV de energia) e XANES de um mesmo polímero é mostrada na Figura 2-18. Em ambos espectros se pode observar picos pronunciados de C, N, O e F. Quando tomamos como exemplo a borda C-K no espectro XANES, encontra-se que esta aparece com energia de fóton próximas a 285 eV. Isto corresponde a um pico no espectro XPS com uma energia de 750 eV- 285 eV = 465 eV. No caso da espectroscopia de absorção de raios -X, as análises são normalmente realizadas utilizando luz síncrotron, já que este tipo de fonte de luz permite obter elétrons de alta energia e boa relação sinal/ruído (NEWVILLE, 2014)

Figura 2-18- Comparação dos espectros de XPS e XANES para um polímero com a estrutura mostrada na figura (<https://www-ssrl.slac.stanford.edu/stohr/nexafs.htm>)

Após a borda de absorção, o espectro pode ser dividido em duas regiões, como é observado na Figura 2-19 para a borda K do selênio. A primeira região, chamada de XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure), é compreendida até a faixa de 50 eV acima da borda de absorção. Já a segunda região é chamada de EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) e compreende a absorção de energia ocorrida entre 50 e 1000 eV acima da borda de absorção, apresentando oscilações mais suaves quando comparadas à região XANES. Esta última região fornece informações estruturais de curto alcance, tais como o número de coordenação e distâncias interatômicas ao redor do átomo estudado (RIBEIRO *et al.*, 2018)

Figura 2-19- Espectro de absorção de raios – X da borda K do selênio.

A região XANES, particularmente, é usual em análises qualitativas de filmes finos, uma vez que a posição e forma dos picos é muito sensível ao tipo de ligação, estado de valência e número de coordenação, como é observado na Figura 2-20 para o ferro metálico e alguns tipos de óxidos de ferro. Apesar das vantagens na identificação de espécies química, a interpretação dos espectros XANES é difícil em razão que não existe uma descrição analítica e física simples da técnica (NEWVILLE, 2014; RIBEIRO *et al.*, 2018)

Figura 2-20- Espectro XANES na borda Fe-K de amostras de ferro metálico e óxidos de ferro (RIBEIRO *et al.*, 2018)

Em conclusão, as técnicas de espectroscopia Raman, XPS e XANES permitem realizar uma análise mais detalhada da superfície uma vez que cada uma destas técnicas pode fornecer informações diferentes. Em análises de tribofilmes, por exemplo, através das análises por XPS é possível realizar análises quantitativas de composição química nas primeiras camadas atômicas das superfícies e, a partir de espectros de alta resolução, obter informações sobre o estado de oxidação dos compostos na superfície. Entretanto, as análises por XANES fornecem informações sobre o arranjo espacial dos átomos vizinhos ao átomo absorvedor, permitindo diferenciar entre moléculas que tem elementos com o mesmo estado de oxidação e, finalmente, a espectroscopia Raman, ao ser uma espectroscopia do tipo vibracional, fornece informações sobre cristalinidade dos compostos estudados, como será discutido posteriormente na seção 2.4.

2.4 MoDTC

É sabido que o bissulfeto de molibdênio (MoS_2) pode funcionar como redutor de atrito quando usado em sistemas lubrificados, por esta razão este lubrificante sólido é bastante utilizado na formulação de graxas. Contudo, este composto é insolúvel em óleos lubrificantes, o qual limita seu uso como aditivo modificador de atrito. Desde a década de 1970s, compostos de molibdênio solúveis em óleo têm sido estudados para seu uso como modificadores de atrito. Mitchell (MITCHELL, 1984) estudou diferentes compostos de molibdênio e encontrou que destes compostos, o dialquilditiocarbamato de molibdênio (MoDTC) era o mais efetivo na redução de atrito.

Um esquema típico do dialquilditiocarbamato de molibdênio (MoDTC) é apresentado na Figura 2-21. As moléculas de MoDTC contêm um núcleo composto por átomos de molibdênio e enxofre e uma parte apolar composta por cadeias de hidrocarbonetos. O núcleo de Mo-S é o responsável pela redução de atrito num regime de lubrificação limítrofe; enquanto a cadeia de hidrocarbonetos é a responsável por conferir solubilidade ao produto. Os ensaios tribológicos efetuados em superfícies metálicas com lubrificantes contendo MoDTC exibem, normalmente, curvas de atrito similares à apresentada na Figura 2-22. Estes testes se caracterizam por altos valores de atrito no começo do teste seguidos por uma transição abrupta para valores baixos de atrito depois de um curto período de tempo. O tempo que leva para acontecer esta queda de atrito é chamado de “tempo de indução”. O CoF atingido por lubrificantes contendo MoDTC pode ser tão baixo como 0,04. Estes baixos CoFs são atribuídos à formação de MoS_2 nas superfícies em contato. Outros tribofilmes podem ser formados pela decomposição do MoDTC, razão pela qual são chamados de tribofilmes do MoDTC.

Figura 2-21- Esquema típico do dialquilditiocarbamato de molibdênio (MoDTC)

Figura 2-22- Curva de COF vs tempo característica de lubrificantes contendo MoDTC (GRAHAM; SPIKES; JENSEN, 2001)

Para a identificação destes tribofilmes de MoDTC diferentes técnicas espectroscópicas podem ser usadas, sendo a espectroscopia Raman e XPS as mais usuais. Em relação à espectroscopia Raman, a maior parte dos estudos encontrados focam na identificação do MoS_2 . Os quatro modos (de primeira ordem) ativos no Raman para a molécula de MoS_2 são os modos E_{2g}^2 , E_{1g} , E_{2g}^1 e A_{1g} e são observados aproximadamente em 34 cm^{-1} , 287 cm^{-1} , 383 cm^{-1} e 409 cm^{-1} , respectivamente (WIETING, 1973) Estes quatro modos de vibração são observados na Figura 2-23. Na prática, entretanto, são usados os modos E_{2g}^1 e A_{1g} , dado que são os modos com maiores intensidades, como mostrado no espectro Raman da Figura 2-24. Apesar das análises por espectroscopia Raman de tribofilmes de MoDTC focar na identificação do MoS_2 , nestes tribofilmes também são encontrados outros compostos tais como óxidos de molibdênio e MoS_x . Um exemplo de um tribofilme de MoDTC mais próximo do encontrado na prática é mostrado na Figura 2-25. Como é observado nesta figura, as análises de tribofilmes de MoDTC usando espectroscopia Raman mostram a presença de vários picos, sendo que os picos relacionados a compostos mais cristalinos são comumente os mais intensos. Por esta razão, a espectroscopia Raman é também usada para medir o grau de cristalinidade dos compostos estudados (CHOI *et al.*, 2017; STELLMACH *et al.*, 2020)

Figura 2-23- Modos de vibração do MoS₂ ativos no Raman (LUO, X. *et al.*, 2013)

Figura 2-24- Espectro Raman de tribofilme de MoDTC (TOPOLOVEC MIKLOZIC; GRAHAM; SPIKES, 2001)

Figura 2-25- Espectro Raman de tribofilme de MoDTC gerado em testes com óleos contendo MoDTC (KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2015)

Como mencionado anteriormente, outra técnica amplamente usada no estudo dos tribofilmes de MoDTC é a técnica de XPS, dada a alta sensibilidade de superfície deste método. Na análise

destes tribofilmes são geralmente estudados os espectros XPS nas regiões Mo 3d e S2p, a partir da comparação dos espectros obtidos em compostos de referência com os espectros obtidos nos tribofilmes formados nos testes tribológicos. Um exemplo desta abordagem é apresentado na Figura 2-26, onde são comparados os espectros na região Mo 3d de cristais de MoS₂ e pós de MoO₃, com os tribofilmes formados em testes realizados com óleos base contendo MoDTC. Assim, aplicando métodos de deconvolução nos espectros dos tribofilmes de MoDTC, são identificados os compostos presentes no tribofilme. Desta forma são identificados no tribofilme átomos de molibdênio nos estados de oxidação Mo(IV), Mo(V) e Mo(VI) relacionados à presença de MoS₂, oxissulfetos de molibdênio (MoS_xO_y) ou MoDTC residual e MoO₃, respectivamente. Por outro lado, nas análises feitas para a região Mo 3d aparece sobreposto um pico correspondente à região S 2s (GROSSIORD *et al.*, 1999). No entanto, as análises mostradas na Figura 2-26 somente a região Mo 3d é analisada, e apesar deste tipo de análise ser comum, recomenda-se também realizar análises da região S 2p, as quais permitem ter certeza das análises feitas para a região Mo 3d. Análises usando equipamentos mais modernos para avaliar estas duas regiões são mostrados na Figura 2-27. Nesta análises podem ser identificados novamente a presença de MoS₂, MoS_xO_y e MoO₃, assim como picos relacionados à presença de sulfatos e átomos de enxofre no estado de oxidação S(I), identificados neste estudo como FeS (HUI *et al.*, 2019).

Figura 2-26- Espectro XPS de (a) MoS₂, (b) MoO₃ e (c) tribofilme de MoDTC (GROSSIORD *et al.*, 1999)

Figura 2-27- Espectros XPS das regiões (a) Mo 3d e (b) S 2p de superfícies testadas com óleos contendo MoDTC (HUI *et al.*, 2019)

2.4.1 Fatores relevantes na atuação do MoDTC

Apesar do efeito redutor de atrito do MoDTC ter sido comprovado em diversos estudos, mesmo na ausência de outros aditivos, a ocorrência de baixos valores de atrito próprios da atuação do MoS₂ somente têm sido observados sob algumas condições específicas. Alguns dos fatores mais relevantes para a correta atuação deste aditivo são:

Concentração: a redução de atrito a partir do MoDTC parece ser proporcional à concentração deste aditivo, como sugere o gráfico mostrado na Figura 2-28 (TOPOLOVEC MIKLOZIC; GRAHAM; SPIKES, 2001). Do mesmo modo, outros trabalhos realizados com diversas concentrações do aditivo, apontam uma redução do tempo de indução e dos valores de CoF com o aumento da concentração, até atingir uma concentração de 500 ppm. A partir desta concentração, não foram observadas grandes mudanças no atrito, devido a uma possível saturação do aditivo (GRAHAM; SPIKES; KORCEK, 2001; YAMAMOTO; GONDO, 1989). Adicionalmente, análises de XPS sugerem que a redução de CoF é devida a um aumento da quantidade de MoS₂ na superfície com o aumento da concentração de MoDTC. Estes tribofilmes de MoS₂, por sua vez, servem como filmes de sacrifício, explicando assim a redução do desgaste devido ao aumento da concentração do aditivo (YAMAMOTO; GONDO, 1989).

Figura 2-28- Influência da concentração de MoDTC no COF (TOPOLOVEC MIKLOZIC; GRAHAM; SPIKES, 2001)

Temperatura: a capacidade redutora de atrito do MoDTC parece melhorar com o aumento da temperatura (GRAHAM; SPIKES; KORCEK, 2001; MORINA, A. *et al.*, 2006; TOPOLOVEC MIKLOZIC; GRAHAM; SPIKES, 2001). De mesmo modo, testes realizados com lubrificantes contendo MoDTC tem apresentados altos valores de atrito, similares aos encontrados em testes com óleos base sem presença de aditivos. Este comportamento tem sido atribuído a uma maior presença de óxidos de molibdênio e MoS_x em detrimento do MoS_2 (KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2015; MORINA, A. *et al.*, 2006). Entretanto, testes realizados a diferentes temperaturas e concentração mostram uma forte dependência entre estas variáveis como é observado na Figura 2-29 (TOPOLOVEC MIKLOZIC; GRAHAM; SPIKES, 2001). A região branca corresponde a regiões que não apresentaram redução de atrito em relação aos valores obtidos com óleos base sem MoDTC, enquanto as regiões escuras representam os valores de atrito mostrados no gráfico. Os pontos mostrados pelos círculos brancos correspondem as condições operacionais dos testes realizados pelos autores, enquanto os limites entre os diferentes valores de CoF derivaram dos valores medidos. Neste gráfico, observa-se que para concentrações abaixo de 0,09% em peso, não se obteve baixos CoFs para nenhuma das temperaturas testadas. Por sua vez, para concentrações acima de 0,2% em peso, foram medidos baixos CoFs para a faixa de temperatura de 70°C até 200°C. Ressalta-se também que para temperaturas abaixo de 70°C, a redução de atrito a partir do MoDTC parece ser menos efetiva, em especial para altas concentrações.

Figura 2-29- Efeito da temperatura e da concentração de MoDTC no COF (TOPOLOVEC MIKLOZIC; GRAHAM; SPIKES, 2001)

Rugosidade: a redução de atrito a partir do MoDTC é mais eficiente em superfície rugosas, como indicam estudos realizados com testes em máquinas de movimento alternado (COUSSEAU; RUIZ ACERO; SINATORA, 2015; GRAHAM; SPIKES; KORCEK, 2001; RUIZ ACERO, 2015; TERTULIANO, 2017) e de movimento unidirecional (KHAEMBA *et al.*, 2017). Além da rugosidade, a textura superficial também tem mostrado ser um fator importante para o desempenho do MoDTC. O efeito da rugosidade e da textura superficial foram demonstrados em estudos anteriores com testes realizados com óleos completamente formulados contendo MoDTC para discos lisos e rugosos, com linhas de acabamento unidirecionais (RUIZ ACERO, 2015). Neste estudo, como é observado na Figura 2-30, foi comprovado que baixos CoFs, próprios da formação de MoS_2 , foram somente observados nos testes realizados em disco rugosos e com deslizamento no sentido perpendicular às linhas de acabamento. A principal hipótese levantada para explicar este comportamento foi a presença de mais superfície nascente, livre de óxidos, devidos a uma maior deformação das asperezas. Esta superfície nascente favorece a decomposição do MoDTC em MoS_2 . Por outro lado, no trabalho realizado por Khaemba, as grandes reduções de atrito obtida nas superfícies rugosas foi atribuída a maiores pressões no contato entre asperezas, que garantem a completa decomposição do MoDTC em MoS_2 ; enquanto as baixas pressões nas superfícies lisas levam a uma decomposição parcial do MoDTC, formando MoS_x (KHAEMBA *et al.*, 2017). Mais detalhes do modelo de decomposição de Khaemba são mostrados na Figura 2-34.

Figura 2-30- Efeito da rugosidade e da textura superficial na atuação do MoDTC (RUIZ ACERO, 2015)

Relação deslizamento/rolamento: a redução de atrito a partir do MoDTC tem mostrado ser mais eficiente em condições de deslizamento puro. Já em condições de testes onde tem uma mistura de deslizamento/rolamento, o aumento da porcentagem de rolamento mostrou uma redução da capacidade redutora de atrito do MoDTC, sendo necessário o aumento da carga para obter baixos CoFs próprios da atuação do MoS₂. Este comportamento é atribuído a micro filmes EHD em condições de deslizamento/rolamento, diminuindo assim o contato metal-metal que favorece a decomposição do MoDTC (GRAHAM; SPIKES; KORCEK, 2001).

Durabilidade: alguns autores têm mostrado perda na capacidade redutora de atrito do MoDTC depois de uma hora em testes tribológicos unidirecionais realizados a 120°C. A redução do aditivo no contato e a redução da rugosidade dos corpos de prova são algumas das hipóteses usadas para explicar este comportamento (GRAHAM; SPIKES; JENSEN, 2001). Do mesmo modo, outros estudos têm mostrado que em ensaios tribológicos com óleos contendo MoDTC em que se observou baixos CoFs, também se verificou um rápido aumento do CoF ao substituir o óleo com MoDTC por um óleo base. Estes resultados sugerem uma baixa durabilidade dos tribofilmes pré-formados de MoDTC quando é retirado o aditivo do lubrificante (MORINA, A.; NEVILLE, 2007), ou seja, a cinética de formação e remoção de tribofilme é muito rápida e por tanto, quanto menor a concentração de MoDTC no lubrificante, menor será o tempo que este aditivo irá assegurar baixos valores de atrito. Estes mesmo autores mostraram que a durabilidade dos tribofilmes redutores de atrito de MoDTC aumenta com a adição de ZDDP no lubrificante.

Oxidação térmica: alguns autores têm mostrado que as capacidades redutoras de atrito do MoDTC diminuem devido à oxidação térmica (DE FEO; MINFRAY; BOUCHET; *et al.*, 2015).

Estes autores realizaram testes tribológicos de movimento alternado com óleos contendo MoDTC que foram aquecidos num forno a 160°C, cujos resultados são mostrados na Figura 2-31. Para a condição de óleo não oxidado, observa-se uma curva que rapidamente atinge baixos valores de COF, obtendo valores no final do teste próximos a 0,06. Por outro lado, os testes realizados com óleos oxidados mostraram um aumento no tempo de indução com o aumento no tempo de oxidação. Nos testes realizados com óleos oxidados por 8 horas, não foram observados decréscimos no valor do COF e a curva obtida é similar à encontrada com testes com óleo base sem MoDTC. A partir de análises de XPS na região Mo 3d como os mostrados na Figura 2-32, estes autores encontraram que nas superfícies testadas com o óleo contendo MoDTC não oxidado (Figura 2-32a) houve presença de MoS₂ (Mo (IV)), MoO₃ (Mo(VI)) e oxissulfetos de molibdênio. Entretanto, nos testes realizados com óleos oxidados (Figura 2-32b), não houve a presença de MoS₂ e foram atribuídos dois tipos de oxissulfetos de molibdênio, sendo um deles com menor quantidade de oxigênio (oxissulfeto de Mo 1) de que o outro (oxissulfeto de Mo 2). Na medida que aumentaram os tempos de oxidação, se teve uma redução dos oxissulfetos de molibdênio com menor quantidade de oxigênio e um aumento dos oxissulfetos com maior quantidade de oxigênio. Estes oxissulfetos de molibdênio com maior quantidade de oxigênio tem capacidade de redução de atrito reduzida, o que explica o aumento do CoF nos testes com óleos oxidados por mais tempo (DE FEO; MINFRAY; BOUCHET; *et al.*, 2015).

Figura 2-31- Efeito da oxidação térmica para um óleo base contendo MoDTC (DE FEO; MINFRAY; BOUCHET; *et al.*, 2015)

Figura 2-32- Espectro na região Mo 3d de testes realizados com (a) um óleo contendo MoDTC e (b) o mesmo óleo depois de oxidado termicamente por 2 horas (DE FEO; MINFRAY; BOUCHET; *et al.*, 2015)

Em conclusão, a redução de atrito por MoDTC tem sido comprovada em diversos trabalhos, porém há vários requisitos operacionais que devem ser satisfeitos para se atingir os baixos CoFs que se esperam deste aditivo. A decomposição do MoDTC em MoS₂ é uma reação que é ativada térmica e mecanicamente, dado que é altamente dependente de fatores como temperatura, pressão e rugosidade. Contudo, os diferentes trabalhos encontrados sugerem que esta decomposição é principalmente promovida pelas tensões cisalhantes no contato, uma vez que a formação de MoS₂ a partir do MoDTC exige contato metal-metal e altas rugosidades. Além disso, encontram-se trabalhos nos quais, garantindo condições de contato severo, tem sido encontrados CoFs abaixo de 0,08 e formação de MoS₂ mesmo a temperaturas abaixo de 50°C (COUSSEAU; RUIZ ACERO; SINATORA, 2015; KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2016)

2.4.2 Mecanismo de decomposição do MoDTC

Como observado anteriormente, os baixos valores de COF obtidos com lubrificantes contendo MoDTC são atribuídos à formação de lamelas de MoS₂ a partir deste aditivo. No entanto, o mecanismo exato de decomposição do MoDTC em MoS₂ ou outros compostos ainda é desconhecido. Na literatura, dois mecanismos têm sido propostos a partir de caracterização química dos tribofilmes provenientes do MoDTC. O primeiro destes mecanismos, proposto por Grossiord, é ilustrado na Figura 2-33 (GROSSIORD *et al.*, 1999). Este mecanismo foi sugerido a partir de análises de XPS realizados em tribofilmes derivados do MoDTC e em compostos de referências tais como o MoS₂ e MoO₃. Segundo este mecanismo, a reação começa pela formação de três radicais livres devido à transferência de elétrons que ocorre nas ligações Mo-S nos dois extremos da molécula de MoDTC. Depois, o radical correspondente à região central da molécula se descompõe em MoS₂ e MoO₂, sendo que este último depois é oxidado formando o MoO₃, um composto mais estável que o MoO₂. Por sua vez, os radicais dos extremos da

molécula do MoDTC combinam-se para formar dissulfeto de tiuram, provavelmente dissolvido no lubrificante. Outros trabalhos que usam este mecanismo como referência sugerem também a presença de oxissulfetos de molibdênio no processo de decomposição de MoDTC (DE FEO; MINFRAY; DE BARROS BOUCHET; *et al.*, 2015; SGROI *et al.*, 2015)

Figura 2-33- Mecanismo de decomposição de MoDTC proposto por Grossiord (GROSSIORD *et al.*, 1999)

Recentemente, o trabalho realizado por Khaemba, Neville e Morina sugeriu alguns problemas no mecanismo proposto por Grossiord (KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2016). Segundo estes autores, a técnica XPS, escolhida para realizar a caracterização química no trabalho de Grossiord, apresenta dificuldades na identificação de compostos com o mesmo estado de oxidação. Por exemplo, esta técnica tem dificuldade de diferenciar entre MoS₂ e MoO₂, uma vez que ambos elementos têm um estado de oxidação de Mo(IV). Igualmente, estes autores questionam que os picos de Mo (VI) atribuídos ao MoO₃ podem dever-se à presença de outros compostos com o mesmo estado de oxidação, tais como o FeMoO₄. Portanto, Khaemba, Neville e Morina usam na caracterização dos tribofilmes de MoDTC a espectroscopia Raman, uma vez que os espectros obtidos por esta técnica permitem diferenciar os compostos mencionados anteriormente. Usando esta técnica, o mecanismo de decomposição que foi proposto é o ilustrado na Figura 2-34.

O mecanismo de decomposição de MoDTC proposto por Khaemba, Neville e Morina segue a seguinte sequência: 1) O MoDTC é adsorvido nas superfícies em contato. 2) A primeira etapa consiste na ruptura das ligações C-S formando um composto intermediário de molibdênio o

qual sofre sulfonação formando MoS_x . 3) Na etapa 2 o composto MoS_x , formado na etapa 1, é convertido em MoS_2 , uma vez que a energia de ativação para a formação do MoS_x é menor que a do MoS_2 . Assim, o MoS_2 pode ser formado a partir de MoS_x , por aumento da energia no contato através de um aumento de temperatura ou de tensão de cisalhamento. 4) Finalmente, FeMoO_4 é formado a partir da reação do MoS_x com os óxidos de ferro presentes na superfície do aço.

Figura 2-34- Mecanismo de decomposição de MoDTC proposto por Khaemba (KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2016)

2.5 Sobre o efeito do etanol na lubrificação

A busca de biocombustíveis capazes de reduzir a dependência a combustíveis fósseis tem sido uma preocupação constante da indústria nas últimas décadas. Para o uso em automóveis, o biocombustível mais usado em motores de ciclo Otto é o etanol, uma vez que tem mostrado uma maior redução de emissões de CO_2 e uma maior octanagem quando comparado com a gasolina (AGARWAL, 2007; BOONS; VAN DEN BULK; KING, 2008). O Brasil pode ser considerado como um dos pioneiros do uso moderno de carros abastecidos com etanol. Na década de 1970, o país começou a incentivar o uso de etanol hidratado (com adição de 4 a 7%wt de água) como combustível. Além disso, a própria gasolina comercial é uma mistura de hidrocarbonetos e etanol anidro numa proporção aproximada de 75 % de gasolina para 25 % de etanol anidro, dado que na gasolina não é possível usar etanol hidratado, uma vez que a água não é solúvel em gasolina. Já nos anos 2000, foram desenvolvidos para uso no Brasil os motores *flex-fuel*, que operam com misturas em qualquer proporção destes dois combustíveis. Hoje, a maior parte da frota brasileira de veículos de ciclo Otto, bem como a quase totalidade dos novos

veículos deste tipo fabricados no país, possui motor *flex-fuel* (BOONS; VAN DEN BULK; KING, 2008; KHUONG *et al.*, 2016; TSUNOOKA *et al.*, 2007; WICKER *et al.*, 1999).

No entanto, o etanol tem um poder calorífico inferior à gasolina, obrigando assim um maior consumo de combustível. Para reduzir este inconveniente é aproveitada a alta octanagem do etanol para obtenção de maior pressão de combustão, como é observado na Figura 2-35. Isto traz maiores desafios tribológicos nos motores movimentados com etanol, já que estas maiores cargas acontecem próximo ao ponto morto superior, ponto no qual se tem baixas velocidades de deslizamento e a espessura de filme lubrificante é mínima. Por outra lado, Khoung e Wicker citam que o etanol apresenta dificuldades em partidas a frio ou em condições de trânsito pesado, uma vez que tem um maior calor latente de vaporização e maior temperatura de ebulição (78,4°C) quando comparado com os componentes mais voláteis da gasolina. Estas características fazem que em condições a frio o etanol tenha tendência a acumular-se no lubrificante (KHUONG *et al.*, 2016; WICKER *et al.*, 1999). Além disso, a sua característica química ímpar faz com que a diluição por etanol tenha efeitos mais notáveis que a diluição por gasolina: enquanto as moléculas de gasolina são hidrocarbonetos (da mesma forma que os principais básicos lubrificantes), as moléculas de etanol possuem uma função hidroxila que as torna mais polares. Estas características do etanol podem influenciar positiva ou negativamente a função dos aditivos presentes no óleo lubrificante como tem sido demonstrado por alguns trabalhos que serão descritos na sequência.

Figura 2-35- Pressão de combustão num motor Flex Fuel 1.6 (FERRARESE *et al.*, 2010)

Apesar de serem poucos os trabalhos que estudam de forma isolada o efeito da diluição de etanol no desempenho dos óleos lubrificantes, há um ponto em comum na maioria destes

estudos que analisam as propriedades físicas dos lubrificantes contaminados: o efeito do etanol na viscosidade dos lubrificantes. Diferentes estudos indicam que a diluição de etanol diminui a viscosidade dos lubrificantes (KHUONG *et al.*, 2016, 2017; SCHWARZE *et al.*, 2010; ZHOU *et al.*, 2018) e isto ocorre em medidas de viscosidade realizadas tanto com etanol anidro quanto hidratado, sendo observada uma maior redução de viscosidade nas medidas realizadas com etanol anidro. Devido a esta redução de viscosidade, obtêm-se uma redução de espessura de filme lubrificante e atrito em regimes de filme completo, como é observado nas curvas de Stribeck apresentadas na Figura 2-36. Nesta figura, encontra-se que em altas velocidades, onde a resposta de atrito depende da viscosidade, a adição de etanol levou à redução de atrito, sendo maior esta redução nos testes realizados com etanol anidro diluído no lubrificante (COSTA, H.L; SPIKES, 2015).

Lubrificantes contendo etanol diluído mostraram maiores valores de acidez quando comparados à condição sem etanol (KHUONG *et al.*, 2017). Um aumento na acidez pode provocar maior corrosão dos componentes automotivos, como tem sido reportado em alguns trabalhos mais técnicos (FERRARESE *et al.*, 2010; WICKER *et al.*, 1999).

Figura 2-36- Efeito do etanol nas curvas de Stribeck a 70°C para óleos completamente formulados (COSTA, H.L; SPIKES, 2015)

Dadas as tendências de mercado no uso de lubrificantes de baixa viscosidade, maiores pressões de contato decorrentes do downsizing dos motores e seus componentes, bem como aumento da concentração de combustível no cárter devido aos sistemas start-stop, o estudo dos efeitos da diluição de etanol nos regimes de lubrificação limítrofe torna-se cada vez mais relevante. De

Silva, em testes realizados num sistema anel-cilindro com variação de regime de lubrificação ao longo do curso, mostrou que a adição de etanol e água num lubrificante completamente formulado levou a uma redução dos valores de CoF; enquanto misturas de lubrificantes e etanol não mostraram reduções significativas de atrito (DE SILVA *et al.*, 2011). No mesmo sentido, os trabalhos do grupo de tribologia da Universidade de Windsor têm mostrado grandes reduções do CoF em testes lubrificados com uma mistura de 5w30 e E85 realizados com amostrados recobertas com DLC. No entanto, estes testes foram realizados em proporções 1:1, longe dos valores de diluição encontrados na prática, os quais não superam o 30% de diluição (BANERJI *et al.*, 2014; BHOWMICK; BANERJI; ALPAS, 2014). Por outro lado, os trabalhos de Khuong, realizados a partir de testes de quatro esferas lubrificados com misturas de 5w40 com combustíveis contendo etanol, apesar de não mostrar diferenças consideráveis nos valores de CoF, mostraram um aumento de desgaste no testes realizados com combustível diluído (KHUONG *et al.*, 2016, 2017).

Os trabalhos apresentados anteriormente foram todos realizados com óleo completamente formulado; já os trabalhos de Costa e Spikes mostram que o etanol pode afetar de forma diferente óleos completamente formulados e óleos base. No regime limítrofe, a adição de etanol nos óleos base levou a um aumento da espessura de tribofilme devida a uma aparente oxidação das superfícies, obtendo-se menores valores de CoF. Entretanto, nos óleos completamente formulados o comportamento foi inverso, redução da espessura de tribofilme e aumento do CoF com a adição de etanol; isto também pode ser observado a baixas velocidades nas curvas de Stribeck da Figura 2-36, apresentada anteriormente (COSTA, H.L; SPIKES, 2015). Estes resultados sugerem uma interação do etanol com os aditivos presentes no óleo completamente formulado em condições de lubrificação limítrofe, mostrando a necessidade de estudos com misturas simples de óleo base com aditivos fundamentais em condições de lubrificação limítrofe, tais como o ZDDP ou MoDTC.

Nos estudos realizados avaliando o efeito do etanol em aditivos anti-desgaste e modificadores de atrito, pode-se destacar os trabalhos realizados por Costa e Spikes (COSTA, HENARA L.; SPIKES, 2019, 2016). Para a avaliação do efeito do etanol no aditivo anti-desgaste ZDDP, estes autores realizaram estudos com o tribômetro MTM-SLIM (testes tribológicos com avaliação ótica dos tribofilmes), lubrificados com uma mistura de óleo base, ZDDP e etanol, assim como com lubrificantes completamente formulados contendo ZDDP. Estas análises mostraram que a adição de etanol reduziu a taxa de formação de filmes de ZDDP e a espessura final dos tribofilmes. Estes efeitos foram mais significativos em testes com etanol hidratado diluído

quando comparados com a diluição com etanol anidro. Além disso, mesmo nos testes sem etanol, nos quais se tinham formado tribofilmes de ZDDP espessos e estáveis, ao adicionar etanol à câmara de teste, observou-se uma remoção do tribofilme previamente formado (COSTA, HENARA L.; SPIKES, 2016). Uma possível razão, segundo os autores, pela qual o etanol reduz drasticamente a taxa de formação dos tribofilmes de ZDDP é que o etanol interfere na decomposição do ZDDP. A presença de etanol pode levar a uma etanólise do ZDDP, onde os grupos alkyl no ZDDP podem ser trocados por grupos etil. Esta etanólise pode competir com o mecanismo de decomposição do ZDDP. Uma explicação similar tinha sido usada para explicar um comportamento similar em testes realizados usando metanol (nesse caso chamaram de metanolisis) (OLSSON *et al.*, 1991). Este mecanismo para o metanol é mostrado na Figura 2-37. Outra hipótese discutida por Costa e Spikes é a possibilidade do etanol competir pela superfícies dos corpos com o ZDDP, dadas as características polares desta molécula.

Figura 2-37- Mecanismo de metanólise do ZDDP (OLSSON *et al.*, 1991)

Como apontado anteriormente, os trabalhos de Costas e Spikes ressaltam que o etanol hidratado foi mais severo na remoção dos tribofilmes de ZDDP quando comparados ao etanol anidro, evidenciando um efeito relevante da água presente no etanol hidratado. Em relação ao efeito da água na atuação do ZDDP, o grupo da Profa. Neville da Universidade de Leeds tem realizado alguns trabalhos também com testes MTM-SLIM lubrificados com misturas de PAO+ZDDP+água, assim como testes numa câmara com umidade relativa variável (20, 60 e 98%). Mostrou-se que a adição de água afetou significativamente a acidez e viscosidade do lubrificante; bem como, observou-se um maior desgaste nos testes com adição de água devido a uma redução do tribofilme formado pelo ZDDP (tanto na condição com água adicionada antes dos testes como na condição de água absorvida pela umidade do ar). O tribofilme formado teve uma redução da espessura à medida que se aumentou a umidade relativa. Resultados de XPS mostraram que estes tribofilmes reduzidos de ZDDP estavam formadas por cadeias menores de polifosfatos quando comparadas com cadeias maiores encontradas nos tribofilmes formados sem adição de água (CEN *et al.*, 2012; PARSAELIAN *et al.*, 2016, 2017).

Como foi observado anteriormente, a grande maioria dos estudos realizados analisando o efeito da diluição do etanol ou água nos aditivos atuantes no regime limítrofe, foram direcionados ao

efeito deste biocombustível no aditivo antidesgaste ZDDP. O efeito que a diluição de etanol tem na atuação de aditivos modificadores de atrito como o MoDTC tem sido pouco explorada. O único trabalho reportado analisando o efeito do etanol neste tipo de aditivos é o realizado por Costa e Spikes (COSTA, HENARA L.; SPIKES, 2019). Neste trabalho foi analisado o efeito do etanol (anidro e hidratado) em misturas de óleo mineral com MoDTC e três tipos de modificadores de atrito orgânicos (não se especifica que tipo de aditivos orgânicos foram testados). Encontrou-se que para os modificadores de atrito orgânicos, na maioria das condições testadas, a adição de etanol levou a uma redução do CoF. No caso dos testes com MoDTC, os testes realizados a 40°C não mostraram grandes diferenças na região limítrofe entre as condições testadas com e sem etanol diluído, como apresentado na Figura 2-38a. Isto pode dever-se à baixa temperatura e rugosidade dos corpos de prova (R_q : 25-30 nm), condição que não é suficientemente severa para a formação de MoS_2 a partir do MoDTC. Os baixos valores de COF próprios da presença do MoS_2 foram encontrados com o aumento da temperatura para 70°C na condição sem etanol. No entanto, a diluição de etanol nestas condições levou a um aumento do COF no regime limítrofe, sendo maior este aumento nas condições com etanol hidratado diluído no lubrificante, como se mostra na Figura 2-38b. Os autores sugeriram que estas diferenças podem dever-se a uma maior presença de MoO_3 em detrimento do MoS_2 , mas isto não foi comprovado com uma caracterização química do tribofilme. Finalmente, os trabalhos realizados por Costa e Spikes mostraram que a quantidade de etanol reduz ao longo dos testes devido, provavelmente, à evaporação do mesmo. A evaporação de etanol foi mais evidente nos testes realizados a temperaturas maiores.

a)

b)

Figura 2-38- Curvas de Stribeck mostrando o efeito do etanol hidratado e anidro para lubrificantes contendo MoDTC para (a) testes a 40°C e (b) para testes a 70°C.

2.6 Consolidação da revisão bibliográfica

O desenvolvimento de melhores lubrificantes para os motores de combustão interna tem sido uma das estratégias usadas na indústria automobilística para reduzir o consumo de combustível e emissões de CO₂, uma vez que boa parte da energia consumida é devida a perdas por atrito. Uma das abordagens usadas para reduzir estas perdas a partir da lubrificação é a adição de aditivos modificadores de atrito no lubrificante, os quais contribuem nesta redução de atrito em condições de lubrificação limítrofe. Provavelmente, o aditivo modificador de atrito mais usado na formulação de lubrificantes para motores de combustão interna é o MoDTC, cujas capacidades de redução de atrito têm sido mostradas em diversas pesquisas. A redução de atrito obtida através deste aditivo tem sido atribuída à formação de lamelas de MoS₂ na superfície, que permitem atingir valores de coeficiente de atrito entre 0,04 e 0,08, desde que sejam garantidas certas condições de concentração do aditivo, temperatura, rugosidade e pressão. Do mesmo modo, o MoDTC somente funciona como aditivo redutor de atrito em condições severas e com altas tensões de cisalhamento, uma vez que a ativação do MoDTC aumenta exponencialmente com a aplicação de tensão.

Apesar dos avanços realizados no entendimento no MoDTC como aditivo redutor de atrito, o mecanismo e os produtos de decomposição do MoDTC não são claros. Quando analisada a literatura, encontramos dois mecanismos de decomposição sugeridos, realizados a partir do uso das técnicas espectroscópicas XPS e Raman. No mecanismo descrito com o uso de XPS, os principais produtos de decomposição do MoDTC encontrados foram o MoS₂ e o MoO₃, sendo que o segundo aparece preferencialmente em condições onde não são observadas grandes reduções de atrito. Alguns estudos mais recentes, usando este mecanismo como referência, sugerem também a presença de oxissulfatos de molibdênio como produto de decomposição, os quais tem capacidades redutoras de atrito inferiores ao MoS₂.

O uso de XPS para a identificação dos produtos de decomposição do MoDTC tem sido questionado, já que esta técnica apresenta dificuldades para diferenciar compostos que tem elementos no mesmo estado de oxidação, como é o caso do MoS₂ e MoO₂. Além disso, o MoO₃, que tem sido descrito como um dos produtos de decomposição do MoDTC, não tem sido identificado em análises de espectroscopia Raman nos tribofilmes deste aditivo. Portanto, a partir de análises por espectroscopia Raman, outro mecanismo de decomposição do MoDTC foi proposto. Neste mecanismo os produtos de decomposição identificados foram o MoS_x, MoS₂, óxidos de ferro e FeMoO₄. Apesar das vantagens oferecidas pela espectroscopia Raman,

esta técnica pode oferecer desafios na identificação de compostos amorfos nos tribofilmes, já que são encobertos pelos picos de estruturas cristalinas.

O etanol tem sido o combustível alternativo à gasolina mais usado no Brasil, mostrando algumas vantagens em relação à gasolina tais como redução de emissões de CO₂ e maior octanagem. No entanto, o uso do etanol trouxe alguns desafios importantes, sendo a diluição de etanol no lubrificante em partidas a frio um dos mais relevantes. A maioria dos estudos realizados tem mostrado que esta diluição de etanol leva a uma redução da viscosidade do lubrificante e aumento da acidez dos óleos. Em relação aos efeitos do etanol na atuação dos aditivos presentes nos óleos de motor, os poucos trabalhos analisando esta interação mostram que o etanol pode remover ou reduzir tribofilmes de ZDDP, assim como aumentar os valores de CoF em testes realizados com aditivos modificadores de atrito como o MoDTC. Portanto, o etanol parece afetar o desempenho de aditivos anti-desgaste e modificadores de atrito; contudo, o porquê deste comportamento ainda é desconhecido. As hipóteses apresentadas na literatura são baseadas nas análises de óleos degradados termicamente, em que se observa a formação de compostos MoO₃ e oxisulfatos de molibdênio em detrimento da formação de MoS₂, inferindo que a decomposição térmica e a decomposição devido a diluição de etanol no lubrificante é similar.

Dessa forma, este trabalho pretende estudar o efeito da diluição de etanol na atuação do aditivo modificador de atrito MoDTC. Com este fim foi avaliada a resposta de atrito para diferentes porcentagens de etanol diluídas em lubrificantes completamente formulados contendo MoDTC e em misturas simples de óleo base+MoDTC. Os tribofilmes formados nas condições com e sem etanol diluído foram analisados usando as técnicas de espectroscopia Raman e XPS, permitindo deste modo comparar os resultados obtidos com os mecanismos de decomposição encontrados na literatura. A estas análises foram adicionadas análises de espectroscopia XANES, técnica que além de permitir diferenciar entre compostos com elementos no mesmo estado de oxidação, apresenta uma sensibilidade de superfície maior que o XPS (No caso do XPS da ordem de 10 nm e no caso do XANES da ordem de 7 nm no modo TEY). O uso destas três técnicas permite realizar um estudo mais completo dos tribofilmes, usando as vantagens que cada uma destas técnicas oferece. Com estas análises contribui-se no debate existente entre mecanismo de decomposição do MoDTC e mostra-se uma hipótese do porquê da redução das capacidades redutoras de atrito do MoDTC na presença do etanol.

3 Materiais e métodos

3.1 Ensaaios tribológicos

Os ensaios tribológicos foram realizados usando a máquina de movimento alternado (reciprocante) SRV-4 de fabricação da Optimol, instalada no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS), na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Uma vista geral do equipamento é mostrada na Figura 3-1. Equipamentos deste tipo são usados com frequência em estudos de contato lubrificado, como os encontrados em metodologias normatizadas da ASTM International e do Deutsches Institut für Normung (DIN) para óleos (ASTM D6425, ASTM D7421, DIN 51834) e graxas (ASTM D5706, ASTM D5707).

Este equipamento permite variar parâmetros como temperatura (até 900°C), carga (até 2000N), frequência (até 511Hz) e amplitude de oscilação (até 5mm); permitindo realizar ensaios com parâmetros constantes ou variáveis (ensaio tipo rampa). Além disso, na realização dos ensaios é possível adaptar diferentes configurações que permitem simular contatos de vários tipos, realizando um monitoramento ao longo do ensaio do desgaste, resistência de contato e coeficiente de atrito (CoF).

Figura 3-1 - Máquina de movimento alternado, (a) Vista geral, (b) detalhe do sistema esfera-plano.

Em relação ao CoF, o equipamento disponibiliza estes valores de dois modos diferentes. Um dos modos, chamado de FSA (Friction Signal Analysis), usa uma alta taxa de aquisição que permite acompanhar o coeficiente de atrito ao longo do curso. No entanto, este modo não é prático quando se quer acompanhar o CoF ao longo de um ensaio de longa duração devido ao tamanho dos arquivos gerados. Portanto, o equipamento fornece um valor médio por segundo transcorrido, calculado a partir da média dos dados obtidos pelo FSA nos pontos de inversão do movimento alternado. Na Figura 3-2a é representada a metodologia usada pelo software do próprio equipamento para obtenção do coeficiente de atrito médio. Nesse gráfico observam-se as curvas de CoF dos movimentos de vaivém (uma curva com valores positivos e a outra com valores negativos) e um exemplo dos pontos usados para calcular a média do CoF usado para monitorar o teste. Os valores médios de CoF, para dois testes nas mesmas condições, calculados por este método encontram-se no retângulo verde da Figura 3-2c; o cálculo do valor médio seguindo esta metodologia foi realizado a cada 120 segundos para dois ciclos completos.

Entretanto, quando são observados os gráficos de CoF ao longo do curso apresentados na Figura 3-2a percebe-se uma diferença notável no CoF medido nos pontos de inversão com o CoF medido no meio do curso. Portanto, usar exclusivamente os valores de COF nos pontos de inversão para o cálculo do COF médio não é adequado para descrever o CoF ao longo do curso. Por esta razão, neste trabalho adoptou-se uma das metodologias proposta por Tertuliano (TERTULIANO, 2017), na qual o valor médio do CoF por segundo é calculado usando a média dos valores obtidos ao longo do curso inteiro e não somente nos pontos de inversão, como é descrito na Figura 3-2b. Os valores médios calculados por este método são apresentados no retângulo azul da Figura 3-2c. Ao comparar os resultados de CoF médios obtidos pela metodologia do equipamento e a usada neste trabalho, podem-se ressaltadas duas diferenças: os CoF médios obtidos quando é usada a média do curso inteiro são menores que os CoF médios calculados usando somente os valores nos pontos de inversão. De outro modo, na metodologia usada por Tertuliano, os resultados de CoF médio apresentam uma dispersão menor quando são comparadas as duas réplicas.

Figura 3-2 – Metodologias usadas na leitura do coeficiente de atrito.

Neste trabalho foram usados dois tipos de configurações: esfera contra plano e segmento de anel reto contra plano. Na configuração esfera- plano, a esfera é fixa de forma a evitar qualquer tipo de rotação, garantindo assim testes com 100% deslizamento. Na Figura 3-3 mostra-se em detalhe a disposição deste sistema na câmara de teste. Com o uso desta configuração estudou-se o efeito da diluição de diferentes porcentagens de etanol no CoF de testes realizados com lubrificantes contendo MoDTC.

Figura 3-3 – Esquema da câmara de teste do tribômetro SRV-4: (1) bloco de suporte; (2) disco de teste; (3) suporte de esfera de teste; (4) esfera de teste; (5) haste de movimento alternado; (6) haste do carregamento da força; (7) termopar; (8) resistência térmica. (ZULETA DURANGO, 2016)

Os ensaios lubrificados na configuração esfera-plano, usando as condições de testes selecionadas, geram trilhas de desgaste finas, menores que 1mm. Isto dificulta a análise dos tribofilmes pelas técnicas de espectroscopia por raios X, uma vez que no equipamento utilizado não é possível observar a olho nu a região analisada na amostra e, portanto, assegurar que a análise está sendo realizada na marca de desgaste. Optou-se então pela realização de testes usando a configuração de segmento de anel reto sobre placa (identificado também neste trabalho como fita-placa). Com esta configuração se obteve uma marca de desgaste de 50 mm², o que facilitou as análises por espectroscopia de raios X. Na Figura 3-4 observa-se uma representação do contato entre o segmento de anel reto e a placa, assim como um esquema da montagem desta configuração na câmara de teste. Neste sistema, como será discutido no procedimento experimental, foram testadas misturas simples de PAO+MoDTC.

Figura 3-4- Esquema de montagem do sistema segmento de anel-placa: Suporte do anel de teste (vista lateral) (2) recipiente do bloco; (3) óleo lubrificante; (4) segmento de anel; (5) placa de testes (TERTULIANO, 2017)

3.2 Materiais usados e lubrificantes

Para a configuração esfera – plano foram usadas esferas de aço AISI 52100 de 10 mm de diâmetro e discos de aço AISI H13 como superfície plana de 24 mm de diâmetro e 8mm de espessura. Já no caso da configuração fita-placa foram usadas fitas de 10 mm retiradas de segmentos de anéis de aço inoxidável nitretado, antes de se dar a forma final ao anel. As placas foram de aço AISI 1070 com uma dimensão retangular de 20 mm por 12 mm e 3,75 mm de espessura.

Em trabalhos anteriores demonstrou-se que testes realizados com superfícies rugosas e em sentido transversal às linhas de acabamento (para discos com acabamento unidirecional) favorecem a formação de MoS_2 a partir de MoDTC (COUSSEAU; RUIZ ACERO; SINATORA, 2015; RUIZ ACERO, 2015). Portanto, os discos e as placas foram lixadas com lixas de granulometria 220, cuidando para que as linhas de acabamento fossem paralelas, garantindo assim superfícies rugosas com acabamento similares. Algumas propriedades dos materiais usados encontram-se resumidas na Tabela 3-1. As medidas de dureza foram realizadas seguindo a norma ASTM 92.

Tabela 3-1- Propriedades mecânicas dos materiais usados na esfera e no disco.

	Esfera	Disco	Fita	Placa
Módulo de Elasticidade (GPa)	213	213	230	213
Coefficiente de Poisson (-)	0,29	0,29	0.3	0.29
Dureza (HV₃₀)	750	600	1800 ± 30	362
Sq(μm)	0,006	0,353	0,06	0,59
Diâmetro (mm)	5	∞	*	∞

*: Confidencial

Para a avaliação do efeito do etanol no MoDTC foram usados dois tipos de óleos. Inicialmente foi usado um óleo completamente formulado SAE 5w/30 SN utilizado na lubrificação de motores de combustão interna. Este óleo contém MoDTC como aditivo modificador de atrito como foi mostrado em trabalhos anteriores (COUSSEAU; RUIZ ACERO; SINATORA, 2015; RUIZ ACERO, 2015) e será identificado ao longo do texto como “5W30”. Igualmente, foi usada uma mistura de um óleo sintético do tipo polialfaolefina (PAO 8) no qual foi adicionado 0.6 % em peso de MoDTC, com o objetivo de estudar o efeito da diluição do etanol de forma isolada neste modificador de atrito. A escolha de uma polialfaolefina em detrimento de um óleo mineral teve como fim evitar a presença das impurezas que comumente são encontradas nos óleos minerais, como as moléculas sulfuradas e nitrogenadas. A porcentagem de aditivo selecionado é suficiente para uma correta atuação do MoDTC como foi discutido em trabalhos da literatura que abordaram a influência da porcentagem do MoDTC em óleos lubrificantes (GRAHAM; SPIKES; KORCEK, 2001).

3.3 Procedimento experimental

Na Tabela 3-2 são apresentadas as condições de teste para cada um dos sistemas tribológicos usados. As condições foram selecionadas com base em trabalhos anteriores visando promover a formação de MoS_2 a partir do MoDTC (RUIZ ACERO, 2015; TERTULIANO, 2017). Todos os testes foram realizados com a direção de deslizamento perpendicular às linhas de acabamento, dado que esta condição é ótima para a ação do aditivo (COUSSEAU; RUIZ ACERO; SINATORA, 2015; RUIZ ACERO, 2015). A temperatura selecionada de 40°C usada na maioria dos testes, além de permitir simular condições de partida a frio em motores de combustão interna, permite também estudar o efeito do etanol sem ter uma excessiva evaporação do mesmo. A temperatura de 70°C, usada na configuração esfera-disco, foi usada em testes com adição intermitente de etanol, os quais serão discutidos mais para frente.

Tabela 3-2- Condições operacionais usadas nos ensaios de movimento alternado

Configuração	Esfera-disco	Fita-placa
Força [N]	35	150
Pressão máx de Hertz [GPa]	1,54	0,22
Temperatura da interface [°C]	40 e 70	40
Amplitude de oscilação [mm]	5	5
Frequência [Hz]	10	10
Velocidade média [mm/s]	100	100
Velocidade máxima [mm/s]	150	150

Apesar da velocidade ser variável ao longo do ciclo, levando também a uma variação da espessura do filme lubrificante, as condições selecionadas foram suficientemente severas para garantir um regime de lubrificação limítrofe ao longo dos ensaios. Na Figura 3-5 é observado a espessura do filme específica (parâmetro λ) para a configuração fita-placa calculada pela equação de Hamrock-Dowson e, como é possível observar, a espessura do filme é sempre inferior a 1. Para a configuração esfera-disco, as espessuras são ainda inferiores como observado em trabalhos anteriores (COUSSEAU; RUIZ ACERO; SINATORA, 2015)

Figura 3-5 – Espessura de filme lubrificante ao longo do ciclo.

Nos ensaios realizados com a configuração esfera-disco foram usados 0.3 ml de lubrificante nas superfícies dos discos tal como recomenda a norma ASTM D6425. Nesta condição foi testado o óleo completamente formulado e misturas deste óleo com porcentagens crescentes de etanol hidratado (HE) medidas em massa de lubrificante/etanol. As misturas de etanol com o lubrificante foram realizadas usando um misturador magnético e foram ensaiadas logo depois de preparadas, para evitar assim uma evaporação excessiva do etanol e separação de fase.

Uma das novas tecnologias adotadas por alguns motores para reduzir o consumo de combustível é a de injeção direta do combustível na câmara de combustão. No entanto, estes sistemas podem favorecer uma maior diluição de combustível no óleo lubrificante. Tentando reproduzir o que acontece neste sistema, decidiu-se realizar alguns testes de longa duração com adição intermitente de etanol no óleo lubrificante disposto na superfície do disco. Nestes testes, além da condição de temperatura de 40°C, foi também testada uma condição de temperatura de 70°C, isto com o fim de analisar o efeito de diluição de etanol em temperaturas próximas à sua temperatura de ebulição.

Nos testes realizados com a configuração fita-placa, os corpos em contato foram completamente submersos no lubrificante (condição “fully-flooded”). Como se discutiu anteriormente, estes testes foram usados para realizar um estudo mais detalhado do tribofilme a partir do uso de técnicas de espectroscopia por absorção de raios X. Como se quis estudar o efeito do etanol de maneira isolada no MoDTC, nesta etapa do trabalho foi usada a mistura de PAO 8 somente com este aditivo. De outro modo, além de estudar misturas de lubrificante com etanol hidratado (HE), decidiu-se estudar também misturas de PAO+MoDTC com etanol anidro diluído (AE). Desta forma, estudou-se o efeito da água presente no etanol hidratado na formação de tribofilmes em lubrificantes contendo MoDTC. Para esta etapa de análise somente foram

avaliadas as condições com 5% de etanol anidro e hidratado diluído no lubrificante e condição base sem adição de etanol. Isto porque a porcentagem de 5%, como será observado na seção de resultados, mostrou-se como uma condição crítica na formação do tribofilmes. Além disso, o tempo de uso das instalações para realizar as análises de espectroscopia por raios X no CNPEM não era suficiente para realizar uma análise detalhada de todas as condições de diluição de etanol testadas.

Estas adições de etanol nos lubrificantes, como reportando na literatura, modificam o valor de atrito significativamente. Portanto, as viscosidades dos lubrificantes para as condições sem e com 5% de etanol diluído, assim como a composição química dos lubrificantes sem adição de etanol foram medidas e encontram-se na Tabela 3-3. Para a medição da viscosidade e da composição química dos lubrificantes foram usadas as normas ASTM D341 e ASTM D5158, respectivamente. Assim como reportado na literatura, observa-se uma redução da viscosidade a 40°C nos dois tipos de lubrificantes usados com a adição do etanol; enquanto as medidas de viscosidade a 100°C não foram possíveis nas misturas com etanol diluído devida à evaporação deste combustível. No caso particular da condição de lubrificação com PAO+MoDTC, foram medidas as viscosidades com adição de etanol anidro e hidratado, encontrando-se uma redução maior no lubrificante com adição de etanol anidro. Resultados similares foram encontrados por Costa e Spikes em medidas realizadas com misturas simples de óleo mineral com ZDDP com etanol anidro e hidratado diluído (COSTA, H.L; SPIKES, 2015).

Por outro lado, as medidas de composição química mostram que a mistura de PAO+MoDTC tem mais molibdênio que o lubrificante 5w30 completamente formulado, sugerindo uma maior concentração de MoDTC na composição. No caso das medidas de quantidade de enxofre, os altos valores encontrados no óleo completamente formulado não podem ser associados exclusivamente ao MoDTC, uma vez que este elemento químico se encontra presente no óleo base mineral e em outros aditivos comumente adicionados neste tipo de lubrificantes. Finalmente, as altas quantidades de Zn, P e Ca sugerem a presença do aditivo anti-desgaste ZDDP e aditivos detergentes.

Tabela 3-3- Propriedades físicas dos lubrificantes utilizados.

	5W30 SN	5W30 SN+ 5% HE	PAO+ MoDTC	PAO+ MoDTC+5%AE	PAO+ MoDTC+5%HE
Viscosidade cinemática a 40°C (mm²/s)	53.2	50.1	45.9	37.4	43.1
Viscosidade cinemática a 100°C (mm²/s)	9.9	N.M	8	N.M	N.M
Mo (ppm)	247	N.M	540	N.M	N.M
P (ppm)	902	N.M	<1	N.M	N.M
Zn (ppm)	1238	N.M	<1	N.M	N.M
S (ppm)	8740	N.M	660	N.M	N.M
Ca (ppm)	2560	N.M	<1	N.M	N.M

3.4 Caracterização de superfícies

A caracterização topográfica das amostras antes dos testes foi realizada utilizando o interferômetro Non-contact Surface Profiler System – Talysurf CCI de fabricação Taylor Hobson. As superfícies desgastadas também foram analisadas usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol JSM-6010LA localizado no Laboratório de Fenômenos de Superfície, onde foi possível realizar análises de dispersão de raios X (EDS), a fim de se obter mapas dos elementos químicos presentes nos tribofilmes depois dos ensaios tribológicos.

A técnica de dispersão de raios X somente permite a identificação de elementos químicos isolados; portanto, as superfícies também foram analisadas com um espectrômetro Raman, Horiba XploRA. Esta técnica é ideal para a identificação de filmes de MoS₂ e tipos de óxidos e hidróxidos de ferro, formados nas trilhas de desgaste de óleos contendo MoDTC (COUSSEAU; RUIZ ACERO; SINATORA, 2015; GRAHAM; SPIKES; KORCEK, 2001; TERTULIANO, 2017). Para estas análises foi usado um laser de comprimento de onda de 532 nm utilizando um filtro ótico de densidade neutra para limitar o feixe a um 10% da potência máxima, desta forma evita-se uma degradação dos tribofilmes (KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2015). O tempo de aquisição de 30 segundos com 5 acumulações mostrou uma boa razão sinal/ruído. Já na grade de difração utilizou-se 2400 linhas/mm com aberturas fenda de emissão (slit) de 100µm e de captação (hole) de 300 µm.

3.5 Espectroscopia de absorção de raios X

As placas do sistema fita-placa foram submetidas a análises de espectroscopia de absorção de raios X, para investigar o efeito do etanol nos tribolfimes derivados de lubrificantes contendo MoDTC. Estas análises foram realizadas usando radiação sincrotron no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), localizado em Campinas, Brasil. Para isto foi usada radiação no espectro dos raios X moles (linha SXS) com energias entre 1 e 5 keV. Estas energias permitiram realizar análises de espectroscopia de absorção de raios X, próxima à borda de absorção, também conhecido como XANES (X-ray Absorption Near Edge Estructure) e análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X ou XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). O equipamento inclui um manipulador de amostras em XYZ controlado por computador, inserido numa câmara de ultra alto vácuo (UHV: Ultra-High Vacuum) com uma pressão base de 10^{-7} Pa. As amostras, antes das análises, foram submersas em hexano e secadas com ar comprimido como sugerido por Nicholls (NICHOLLS *et al.*, 2007). Depois foram fixadas no porta-amostras com fita dupla face de carbono e o feixe da radiação sincrotron foi levemente desfocado. Não foi observado carregamento elétrico das amostras durante os ensaios e, portanto, não foi necessária calibração dos espectros.

As análises por XANES foram realizadas para ângulos de 15° e 90° , enquanto as análises por XPS foram realizadas para um ângulo de 15° . No XANES, ângulos menores permitem análises mais superficiais das amostras e na medida que este ângulo aumenta, aumenta também a profundidade na qual é analisado o tribofilme. Enquanto no XPS, dado que o detector se encontra perpendicular à superfície da amostra, os ângulos menores favorecem análises a maior profundidade no tribofilme. Não foram realizadas análises de XPS para ângulos maiores devido a restrições de tempo. Além disso, as vantagens das análises para diferentes ângulos são mais relevantes quando são usadas superfícies polidas, o que não é o caso neste estudo, onde foi necessário usar amostras rugosas para favorecer a atuação do MoDTC.

Figura 3-6- Esquema de posicionamento dos detectores

Os dados de XPS foram obtidos a partir de um analisador de elétrons hemisférico de alta performance, SPECSLAB II (analisador Phoibos – Hs 3500 150). O analisador foi calibrado usando como referência o espectro fotoelétrico correspondente aos elétrons do Au $4f_{7/2, 5/2}$. Para os espectros de alta resolução, a energia dos fótons incidentes, $h\nu$, foi fixada em 1840 eV para os estudos dos sinais do S 2p, Mo 3d, C 1s, O 1s e Fe 2p e usou-se o sinal C 1s (285 eV) para a calibração das energias de ligação obtidas nas análises. A energia de passagem aplicada ao analisador foi de 40 eV para os espectros exploratórios, enquanto nas análises de alta resolução esta energia foi de 20 eV para cada um dos sinais avaliados. A deconvolução das estruturas obtidas foi realizada usando o software CasaXPS, para isso foram usadas curvas com contribuição Lorentziana 30% e Gaussiana 70%. Já para remoção do background usou-se a metodologia Shirley.

Os espectros XANES foram obtidos pelo método indireto de detecção ou TEY (Total Electron Yield). O fluxo de fótons foi monitorado usando uma grade de ouro; com estes dados foi possível normalizar os espectros da XANES, corrigindo os efeitos provenientes de variações de energia do fóton incidente. As bordas de absorção selecionadas para o estudo foram a borda S-K e a borda Mo-L, adquiridas com uma energia de passagem de 0,2 eV, em triplicata. A seleção destas bordas baseou-se em estudos encontrados na literatura analisando tribofilmes de MoDTC (DE BARROS *et al.*, 2003). Os dados de XANES foram analisados usando o procedimento padrão de subtração da pré-borda e normalização da pós-borda. A calibração da energia do fóton foi realizada usando o sinal de foto emissão do molibdênio; entretanto, as amostras não mostraram efeito de carregamento.

4 Resultados

4.1 Resultados com diferentes porcentagens de etanol

Na Figura 4-1 são apresentados os resultados de coeficiente de atrito em função do tempo para ensaios com duração de duas horas, realizados com porcentagens crescentes de etanol hidratado. A curva vermelha, correspondente à condição sem adição de etanol, mostra um comportamento desejável em óleos que contêm MoDTC, dado que é observado um período de running in com valores de CoF acima de 0,15, seguido por uma rápida redução do CoF para valores entre 0,06 e 0,08. Valores de CoF nesta ordem de grandeza são atribuídos à formação de MoS₂ a partir do MoDTC. O tempo até se atingir estes baixos valores de CoF foi de aproximadamente 500 segundos, sendo este o chamado tempo de indução (KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2016). Já para a condição com adição de 0,5% de etanol hidratado, encontra-se que mesmo apresentando a redução do coeficiente de atrito para valores baixos, o tempo de indução é superior aos 2000 segundos. Em geral, encontra-se que na medida que se aumenta a porcentagem de etanol diluído, aumenta-se também o valor do CoF no final do ensaio. Este comportamento continua até atingir um valor de diluição de 2,5%; condição na qual a curva de coeficiente de atrito é similar à obtida com óleos bases, sem presença de aditivos, em condições de ensaio parecidas. Por outro lado, na Figura 4-2 são observadas as resistências de contato ao longo do tempo para cada uma das condições de diluição de etanol. Encontra-se que em todas as condições, a resistência de contato no final do ensaio é maior que zero, sugerindo deste modo a presença de tribofilmes que evitam o contato metal-metal. No entanto, observa-se que com o aumento da porcentagem de diluição de etanol no lubrificante, aumentam também os tempos nos quais são observados incrementos nos valores de resistência de contato.

O aumento do CoF devido à adição de etanol em óleos contendo MoDTC já tinha sido mostrado na literatura em ensaios de movimento unidirecional e em condições mistas de deslizamento/rolamento (COSTA, HENARA L.; SPIKES, 2019); no entanto, este comportamento somente foi observado em testes realizados a 70°C (próximo à temperatura de evaporação do etanol), já que nesta temperatura foi possível ativar as capacidades redutoras de atrito do MoDTC. Nos resultados mostrados na Figura 4-1, observou-se que a ativação do MoDTC e o aumento do CoF devido à diluição do etanol no lubrificante podem ser observados a temperaturas inferiores (40°C). No caso do estudo realizado por Costa e Spikes, estes resultados não foram observados em temperaturas baixas devido, possivelmente, ao uso de

superfícies de baixa rugosidade e às próprias condições mistas de deslizamento-rolamento, diminuindo assim a severidade do contato, o que interfere na decomposição do MoDTC.

Figura 4-1-Curvas de coeficiente de atrito vs tempo para ensaios realizados com diferentes porcentagens de etanol.

Figura 4-2 – Resistência de contato dos ensaios realizados com diferentes porcentagens de etanol

Com o objetivo de identificar os tribofilmes formados, as superfícies testadas foram analisadas a partir de espectroscopia Raman. Os espectros obtidos por esta técnica são mostrados na Figura 4-3. Para facilitar a análise dos pequenos picos e identificar possíveis deslocamentos dos picos, o espectro completo foi dividido nas três regiões encontradas nos retângulos vermelhos.

Figura 4-3 - Espectro Raman completo das amostras testadas com diferentes porcentagens de diluições de etanol.

A região do espectro encontrada no retângulo intermediário é observada na Figura 4-4. Esta região apresenta os picos de maior intensidade do espectro. Usando como referência a condição com 0% de diluição de etanol, encontram-se dois picos em 377 cm^{-1} e 404 cm^{-1} , que podem ser atribuídos aos modos de vibração de primeira ordem E_{2g}^1 e A_{1g} do MoS_2 , confirmando assim a formação deste composto na superfície. No entanto, encontra-se que à medida que se aumenta a porcentagem de diluição de etanol estes dois picos têm um deslocamento à esquerda. Na condição com 5% de etanol diluído os dois picos são suprimidos. Este tipo de deslocamento à esquerda tem sido observado em testes com aumento da temperatura na região de contato (SAHOO *et al.*, 2013) ou mudança de cristalinidade do MoS_2 (CHOI *et al.*, 2017; GONG *et al.*, 2015)

Figura 4-4- Espectro Raman entre 350 e 430 cm^{-1} para amostras com diferentes porcentagens de etanol.

A Figura 4-5 mostra os espectros Raman obtidos na região entre 200 cm^{-1} e 350 cm^{-1} . Nesta região podem ser identificados quatro picos em 224 cm^{-1} , 247 cm^{-1} , 287 cm^{-1} e 326 cm^{-1} na condição sem etanol. Estes picos parecem também ter um deslocamento à esquerda do espectro com o aumento da porcentagem de etanol diluído, sendo isto mais evidente para a pico em 287 cm^{-1} . Na condição com 5% de etanol é apresentada uma ampliação do espectro, na qual é possível observar picos em 247 cm^{-1} e 325 cm^{-1} . Por outro lado, na Figura 4-6 encontram-se os espectros localizado entre 425 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} . Nesta região podemos encontrar picos em 458 cm^{-1} , 635 cm^{-1} e 762 cm^{-1} . Contrário ao observado nas regiões analisadas anteriormente, não são claras as tendências de deslocamento dos picos com a mudança da porcentagem de etanol diluído. Na condição com 5% de etanol diluído não foi observada a presença de picos nesta região do espectro.

Figura 4-5- Espectro Raman entre 200 e 350 cm^{-1} para amostras com diferentes porcentagens de etanol

Figura 4-6- Espectro Raman ente 425 e 1000 cm^{-1} para amostras com diferentes porcentagens de etanol.

Como comentado anteriormente, os picos de maior intensidade foram os localizados em 377 cm^{-1} e 404 cm^{-1} e podem ser atribuídos à presença de MoS_2 . No entanto, não é claro a quais compostos podem ser atribuídos os picos restantes. Com o objetivo de auxiliar na identificação destes picos é apresentada a Tabela 4-1. Nesta tabela são observados a posição dos picos característicos dos compostos identificados em tribofilmes de MoDTC encontrados na

literatura, assim como a posição dos picos próximos destes compostos identificados neste trabalho.

É possível destacar que o pico encontrado em 287 cm^{-1} é similar aos picos encontrados no MoS_2 (286 cm^{-1}) e no MoO_3 (285 cm^{-1}). Quando observamos novamente a Figura 4-5, este pico apresentou um deslocamento à esquerda do espectro com o aumento da porcentagem de etanol diluído, desaparecendo por completo na condição com 5% de etanol diluído; este mesmo comportamento foi também observado nos picos 377 cm^{-1} e 404 cm^{-1} , o que pode indicar que o pico em 287 cm^{-1} é relacionado ao MoS_2 . No caso dos picos encontrados em 224 cm^{-1} e 247 cm^{-1} , estes parecem indicar a presença de Fe_2O_3 no tribofilme. Por sua vez, os picos em 326 cm^{-1} , 458 cm^{-1} e 766 cm^{-1} , mesmo tendo diferenças de até 10 cm^{-1} , podem ser atribuídos aos compostos MoS_x , Mo-O e MoO_3 , respectivamente. Finalmente, o pico encontrado em 635 cm^{-1} pode ser relacionado a um pico de segunda ordem do MoS_2 (PLACIDI *et al.*, 2015).

Outro ponto a considerar é a ausência de picos que possam ser correlacionados à formação de Fe_3O_4 e FeMoO_4 . Estes compostos são sugeridos como produtos de decomposição do MoDTC em um dos mecanismos existentes na literatura (KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2016). No caso do FeMoO_4 , particularmente, este composto é sugerido em substituição do MoO_3 , composto este último apresentado como produto no primeiro mecanismo proposto para a decomposição do MoDTC (GROSSIORD *et al.*, 1999). Segundo Khaemba e colaboradores, o molibdênio no MoO_3 e no FeMoO_4 tem o mesmo estado de oxidação (+6), razão pela qual não é possível diferenciar entre estes dois compostos usando análises de XPS usadas por Grossiord. Portanto, Khaemba propõe usar espectroscopia Raman, já que os espectros destes dois compostos obtidos por esta técnica são completamente diferentes. A partir de espectroscopia Raman, estes autores identificaram um pico 925 cm^{-1} que foi relacionado à presença de FeMoO_4 ; e não foram encontrados picos relacionados ao MoO_3 .

Tabela 4-1- Picos dos principais compostos encontrados em tribofilmes de MoDTC

Possíveis compostos	Modos de vibração de primeira ordem ativos por Raman	Referência	Picos próximos encontrados
MoS_2	32, 286, 383, 408	(LI <i>et al.</i> , 2012)	287, 377, 404
Fe_3O_4	- 670	(COLOMBAN; CHERIFI; DESPERT, 2008)	-
(magnetita)	-300, 532, 661	(DE FARIA; VENÂNCIO SILVA; DE OLIVEIRA, 1997)	
Fe_2O_3 (hematita)	- 218, 291, 404, 605	(COLOMBAN; CHERIFI; DESPERT, 2008) (DE FARIA; VENÂNCIO SILVA; DE OLIVEIRA, 1997)	224, 247

	- 225, 247,293, 299, 412, 498, 613,1320		
MoO₂	192,218,282,341,444,482,556,713	(KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2015) (SHOMALIAN; BAGHERI-MOHAGHEGHI; ARDYANIAN, 2017)	287
	- 284, 663, 820, 993		
MoO₃	- 74, 131, 241, 285, 316, 352, 417, 776, 848, 902	(SEGUIN <i>et al.</i> , 1995)	287,766
	- 158, 285, 666, 820,995	(WINDOM; SAWYER; HAHN, 2011)	
FeMoO₄	925	(KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2016)	-
MoS_x	335	(KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2016)	326
Mo - S	453	(KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2016)	458
FeS₂	339, 373	(KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2016)	377

As superfícies ensaiadas também foram analisadas por EDS. Na Figura 4-7 são encontrados mapas de distribuição de elementos químicos na superfície das amostras testadas sem etanol e com 5% de etanol diluído no lubrificante. Os resultados aqui mostrados devem ser usados de forma qualitativa, já que esta técnica tem uma forte contribuição do substrato. Encontra-se a presença de S, Mo e Zn nos picos das asperezas das duas amostras; enquanto elementos químicos como Ca, O e P são observados somente na amostra com 5% de etanol diluído. As porcentagens destes elementos químicos são apresentadas na Tabela 4-2 para três regiões diferentes. Não se mostra redução de Mo ou S com a adição de etanol, pelo contrário observa-se um aumento destes elementos na condição com etanol diluído no lubrificante. Isto contrasta com a ausência de picos característicos de MoS₂ nesta condição nas análises realizadas com espectroscopia Raman. Estes resultados sugerem que estes elementos se encontram na forma de compostos cuja capacidade de redução de atrito é reduzida em relação ao MoS₂, como são os óxidos de molibdênio, sulfatos ou compostos do tipo MoS_x, observados na espectroscopia Raman. O aumento do oxigênio na condição com 5% de etanol apoia esta hipótese. A presença de P e Ca e o aumento de Zn na condição com etanol, mostra uma maior atuação de aditivos antidesgaste como o ZDDP e aditivos detergentes na presença do etanol. Em particular, uma maior atuação do ZDDP indica uma maior severidade de contato na condição com etanol diluído. Este aumento de severidade pode ser explicado pela redução da viscosidade do lubrificante, como foi mostrado na metodologia.

Figura 4-7- Distribuição de elementos químicos na superfície obtida por EDS

Tabela 4-2- Porcentagens dos elementos químicos encontrados por EDS em três pontos da marca de desgaste.

Elemento químico (% em peso)	Condição sem etanol			Condição com 5% de etanol		
	1	2	3	1	2	3
O	0	0	0	0,8	1,1	0,9
P	0	0	0,1	0,3	0,5	0,4
S	0,5	0,5	0,5	1,3	1,3	1,3
Ca	0	0	0	0,6	0,7	0,6
Fe	89,9	90,0	90,0	85,9	84,9	85,7
Zn	0,9	0,9	0,8	2,5	2,8	2,4
Mo	1,2	1,2	1,1	1,4	1,4	1,4

Os resultados dos testes de longa duração a 40°C realizados com adições intermitentes de etanol hidratado são apresentados na Figura 4-8. Nos primeiros segundos deste ensaio se percebe uma queda do COF para valores próximos de 0,6. Depois de transcorridos 20 minutos de ensaio foi adicionado sobre o disco lubrificado uma quantidade de etanol correspondente a 5% da massa de lubrificante colocada no início do ensaio. Com a adição do etanol observa-se um aumento instantâneo do CoF para valores superiores a 0,10. Entretanto, logo após o CoF ficar

aproximadamente constante por pouco mais de 10 minutos, o seu valor começa a cair novamente, mas desta vez para um valor um pouco mais alto. O mesmo procedimento de adição de etanol continuou sendo realizado para diferentes períodos de tempo e para cada adição percebe-se novamente um aumento instantâneo do CoF para valores próximos a 0,13. Do mesmo modo, a tendência de diminuição do CoF depois de algum tempo se repete até o final do ensaio; no entanto, esta redução é sempre para valores cada vez mais altos de CoF.

Na Figura 4-8, nota-se também que os períodos de tempo que tem redução do CoF vêm acompanhados de um aumento da resistência de contato (ver o eixo das ordenadas do lado direito). Isto mostra que as reduções de CoF são acompanhadas da formação de algum tipo de tribofilme isolante que parece ser removido instantaneamente com as adições de etanol. Os trabalhos de Costa e Spikes já tinham mostrado que a adição de etanol pode reduzir ou mesmo remover tribofilmes formados a partir de óleos aditivados (Óleo mineral+ZDDP) (COSTA, H.L; SPIKES, 2015; COSTA, HENARA L.; SPIKES, 2016).

Figura 4-8 - Adição intermitente de etanol em ensaios lubrificados de movimento alternado a 40°C

Na Figura 4-9 é apresentada uma curva de CoF em função do tempo de ensaio seguindo a mesma metodologia descrita anteriormente, porém com temperatura de 70°C (temperatura próxima da temperatura de evaporação do etanol). Destacam-se duas diferenças principais entre esta curva e a apresentada na Figura 4-8. A primeira é que mesmo acontecendo um aumento do

coeficiente de atrito logo depois da adição de etanol na superfície lubrificada, o tempo no qual se permanece nestes valores altos de CoF se reduz e a queda para valores característicos à ativação do MoDTC ocorre para tempos menores. A segunda diferença é que a redução do CoF sempre tende a valores similares mesmo no final do ensaio, contrastando com o acontecido na Figura 4-8 (queda do COF para valores mais altos ao longo do tempo). Estes resultados sugerem que o efeito do etanol no MoDTC é reduzido na medida que aumenta a temperatura, isto provavelmente decorre da maior taxa de evaporação do etanol a maiores temperaturas como já mostrado na literatura (COSTA, H.L; SPIKES, 2015; COSTA, HENARA L.; SPIKES, 2019, 2016). Esta maior evaporação faz que a porcentagem de diluição diminua até valores que não impedem a ativação das capacidades redutoras de atrito do MoDTC. Os espectros Raman no final dos ensaios nas duas temperaturas testadas não mostraram presença de picos característicos de MoS₂ (ver apêndice).

Figura 4-9- Adição intermitente de etanol em ensaios lubrificados de movimento alternado a 70°C.

4.2 Resultados com PAO e diluição de 5% etanol anidro e hidratado

O sistema fita-placa, lubrificado com uma mistura simples de PAO + MoDTC, foi usado para as análises de espectroscopia de raios X. Os resultados de CoF em função do tempo de ensaio são mostrados na Figura 4-10. Os ensaios apresentam um comportamento similar aos testes realizados na configuração esfera-disco, ou seja, altos valores de CoF nos primeiros segundos

do ensaio seguido de uma rápida redução e estabilização do CoF para os ensaios realizados sem diluição de etanol, e altos valores de atrito ao longo de todo ensaio para os ensaios realizados com lubrificantes contaminado com 5% de etanol hidratado e anidro. Quando comparadas as curvas com os dois tipos de etanol diluído, mesmo mostrando períodos de *running in* diferentes, os valores de CoF atingidos no final do teste são parecidos em ambas condições. Por outro lado, as curvas obtidas com etanol diluído nesta configuração fita-anel apresentam um maior ruído do que as curvas obtidas na configuração esfera-disco. Os espectros Raman das superfícies depois de testadas são mostrados na Figura 4-11. Nestes espectros pode-se ver a presença dos picos E_{2g}^1 e A_{1g} do MoS_2 para a condição sem etanol diluído. Nas condições com etanol diluído estes dois picos não foram observados.

Figura 4-10- Curvas de coeficiente de atrito vs tempo para ensaios realizados no sistema fita-plano

Figura 4-11- Espectros Raman das placas ensaiadas no sistema fita-plano

4.2.1 Análise de superfícies por XPS

Na Tabela 4-3 encontra-se a composição química obtida através do espectro exploratório de XPS. Apesar dos corpos terem sido lavados com hexano antes das análises de XPS, uma notável quantidade de carbono na superfície ainda pode ser detectada nas condições com e sem etanol. Além do carbono, observou-se também presença considerável de oxigênio, enxofre e molibdênio e pequenas porcentagens de ferro e cobre, sendo estes dois últimos produtos do aço usado nas placas. Quando comparadas as condições com e sem etanol, observamos um aumento de oxigênio nas superfícies testadas com etanol diluído.

Tabela 4-3- Composição química obtida usando XPS

Elemento (%at)	MoDTC	MoDTC+AE	MoDTC+HE
C 1s	61,0	57,0	60,0
O 1s	15,3	21,3	18,2
S 2p	13,9	12,4	12,3
Mo 3d	8,3	8,0	8,1
Fe 2p	0,8	0,8	0,7
Cu 2p	0,7	0,5	0,7

A Figura 4-12 apresenta os espectros de alta resolução das superfícies testadas com e sem etanol diluído para a camada Mo 3d e, por esta razão, os picos encontrados encontram-se em dupletos ($3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$), respeitando a relação de áreas e separação entre ambos. Assim mesmo, observa-se o pico correspondente à região da camada S 2s (226,9 eV). Na camada Mo 3d, e para todas

as condições ensaiadas, é possível identificar oito picos, correspondentes a quatro compostos: Mo-I (228,9 eV e 231,9 eV); MoS₂ (229,7 eV e 232,7 eV); MoS_xO_x (230,4 eV e 233,4 eV) e MoO₃ (232,7 eV e 235,5 eV), também observados por (BENOIST *et al.*, 1995; DE BARROS BOUCHET *et al.*, 2005; DE FEO; MINFRAY; BOUCHET; *et al.*, 2015; DESHPANDE *et al.*, 2018; HUI *et al.*, 2019; SGROI *et al.*, 2015). O pico Mo-I pode estar associado a ligações do tipo Mo-S proveniente do MoDTC não decomposto (SGROI *et al.*, 2015). Encontra-se um incremento de MoO₃ nas condições com adição de etanol anidro e hidratado, sendo superior no primeiro. No caso dos oxi-sulfetos (MoS_xO_x), não é observada uma mudança significativa devida à adição de etanol. Contrário aos resultados observados por espectroscopia Raman, encontrou-se presença de MoS₂ nos testes realizados com adição de 5% de etanol no lubrificante e, quando comparada à condição sem etanol, a porcentagem deste composto não mostrou grandes diferenças. As razões da presença de MoS₂ nas análises de XPS e as diferenças existentes neste análises com os encontrados na literatura serão discutidos na seção de discussão dos resultados

Figura 4-12- Espectros XPS de alta resolução na região Mo 3d: a) PAO+MoDTC; b) PAO+MoDTC+AE; c) PAO+MoDTC+HE.

Para a identificação dos possíveis sulfetos e sulfatos presentes na superfície foi também realizado um espectro de alta resolução para a região de S 2p mostrado na Figura 4-13, cujos picos encontrados encontram-se também em dupletos ($2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$). Observam-se dois grandes picos nas três condições testadas, um deles pode ser atribuído à contribuição dos sulfetos S-I (161,3 eV e 162,3 eV); MoS₂(162,24 eV e 163,1 eV) e o MoS_xO_x (163,7 eV e 164,6 eV) (DE BARROS BOUCHET *et al.*, 2005; HUI *et al.*, 2019; SGROI *et al.*, 2015), assim como picos relacionados a S=O (165,4 eV e 166,4 eV)(SEREDYCH *et al.*, 2012). A contribuição de S-I pode dever-se a Mo-S ou FeS (SGROI *et al.*, 2015). O segundo grande pico identificado pode relacionar-se à presença de sulfatos do tipo SO₂ (168,2 eV e 169,0 eV); SO₃ (168,7 eV e 169,7 eV) e SO₄ (169,2 eV e 170,2 eV) (SIOW *et al.*, 2018). Quando comparadas as três condições testadas, encontra-se que a adição de etanol levou a um aumento do pico relacionado aos sulfatos, enquanto a contribuição dos picos relacionados aos oxi-sulfetos (MoS_xO_x) reduziu com a adição do combustível. Os picos atribuídos ao MoS₂ e ao S-I, não mostraram grandes mudanças com a adição de etanol.

Figura 4-13- Espectro XPS de alta resolução na região S 2p: a) PAO+MoDTC; b) PAO+MoDTC+AE; c) PAO+MoDTC+HE.

4.2.2 Análise de superfícies por Xanes

Os espectros correspondentes à borda Mo-L para ângulos de 15° e 90° são mostrados na Figura 4-14a e Figura 4-14b, respectivamente. As análises realizadas a 15° permitem uma análise mais superficial do tribofilme, enquanto as análises a 90° têm informações a uma profundidade maior do mesmo. A identificação dos compostos dos espectros XANES foi realizada a partir de comparação dos espectros obtidos neste estudo com os encontrados na literatura. Nos espectros de referência da Figura 4-14c são mostradas análises em tribofilmes formados em testes com óleos contendo ZnDTP+MoDTC, somente MoDTC e um espectro de referência do MoS₂. Assim mesmo na Figura 4-14d encontram-se espectros de referência do MoO₃ realizados a diferentes ângulos. Nos espectros realizados a 15°, identifica-se um pico próximo a 2524 eV na

condição sem etanol diluído. Este pico é similar ao encontrado no MoS₂ em análises realizadas na borda Mo-L (DE BARROS *et al.*, 2003; PEREIRA *et al.*, 2007). Observa-se também um deslocamento para energias maiores e uma mudança na forma do espectro, similar ao encontrado no MoO₃ (PEREIRA *et al.*, 2007; TSAI *et al.*, 2007). Entretanto, as análises realizadas a 90° mostram picos característicos do MoS₂ para as condições com etanol e sem etanol. Os resultados obtidos indicam que nas camadas mais superficiais, a presença de etanol diluído leva a uma formação de MoO₃ em detrimento do MoS₂. No entanto, em camadas mais profundas verifica-se apenas MoS₂.

(TSAI *et al.*, 2007)

(DE BARROS *et al.*, 2003)

Figura 4-14- Espectro XANES na borda Mo-L para ângulo de (a) 15° e (b) 90°. Espectros de referência na borda Mo-L de tribofilmes de (c) MoDTC, MoS₂ e de (d) MoO₃.

Na Figura 4-15a e Figura 4-15b encontram-se os espectros XANES na borda S-K para ângulos de 15° e 90° , respectivamente. Da mesma forma, na Figura 4-15c e Figura 4-15d observam-se espectros de referência de tribofilmes formados em testes com óleos contendo MoDTC e ZDDP e óleos completamente formulados testados em diferentes condições (os Tribofilmes A, B e C) assim como espectros de referência de compostos comumente encontrados neste tipo de tribofilmes; Nas análises realizadas a 15° , observa-se a presença de dois picos nas três condições. O primeiro pico, localizado em 2472 eV, pode ser atribuído à presença de MoS_2 (DE BARROS *et al.*, 2003; PEREIRA *et al.*, 2007) e mostra ser ligeiramente maior na condição sem etanol. O segundo pico, encontrado em 2482 eV, confirma a presença de sulfatos, neste caso na forma SO_4 (DE BARROS *et al.*, 2003; MORINA, ARDIAN; ZHAO; MOSSELMANS, 2014; NASH; SMYTHE; WOOD, 2019; PEREIRA *et al.*, 2007). O pico de sulfatos é muito mais intenso em relação ao pico de MoS_2 e ligeiramente maior nos testes com etanol diluído. Por outro lado, as análises realizadas a 90° mostram um aumento do pico em 2472 eV e uma redução do pico em 2482 eV. Estes resultados indicam que o etanol leva a um aumento de sulfatos na superfície em detrimento do MoS_2 .

c)

(PEREIRA *et al.*, 2007)

d)

(NASH; SMYTHE; WOOD, 2019)

Figura 4-15- Espectro XANES na borda S-K para ângulo de (a) 15° e (b) 90° . Espectros de referência na borda S-K de tribofilmes com (c) óleos contendo MoDTC e ZDDP e de (d) alguns compostos de enxofre.

5 Discussão dos resultados

Os testes realizados mostraram que a adição de etanol em lubrificantes que contêm MoDTC levou a um aumento do coeficiente de atrito quando comparado com a condição sem etanol. Este comportamento foi observado em testes numa configuração esfera-disco com etanol hidratado diluído num lubrificante completamente formulado contendo MoDTC (Figura 4-1), bem como em testes numa configuração fita-plano, lubrificados com uma mistura simples de PAO+MODTC contendo etanol anidro e hidratado (Figura 4-10). Estes resultados demonstram que o etanol afeta a formação de tribofilmes redutores de atrito produto da decomposição do MoDTC.

O aumento de CoF devido à diluição de etanol em ensaios de movimento alternado já tinha sido reportado em trabalhos anteriores; no entanto, as porcentagens de diluição usadas previamente foram de 8% e 20 % de etanol hidratado (RUIZ ACERO, 2015). Estes novos resultados demonstram que o etanol pode afetar a atuação do MoDTC mesmo em porcentagens de diluição menores a 1%. Os testes realizados com diferentes porcentagens de etanol hidratado, apresentados na Figura 4-1, mostraram que o efeito do MoDTC como aditivo redutor de atrito diminuiu com o aumento da porcentagem de etanol diluído. Entretanto, parte do etanol adicionado evapora-se ao longo do teste mesmo a temperaturas de 40°C, como reportado por Costa e Spikes (COSTA, HENARA L.; SPIKES, 2019), reduzindo assim os possíveis efeitos da diluição do etanol na formação dos tribofilmes. Apesar deste ponto representar uma deficiência nos estudos realizados, encontrou-se diferenças nos tribofilmes formados para todas as porcentagens de diluição avaliadas, como foi observado nas análises por espectroscopia Raman.

Os efeitos da diluição de etanol na atuação do MoDTC são fortemente dependentes da temperatura. Isto foi observado nos testes realizados com adições intermitentes de etanol hidratado, mostrados na Figura 4-8 e Figura 4-9. Observou-se nas duas condições de temperatura testadas (40°C e 70°C), ciclos de aumento do CoF para valores superiores a 0,12, a cada adição de etanol, seguidos, depois de um tempo, por uma redução contínua do CoF para valores usuais referentes à formação de tribofilmes redutores de atrito. No entanto, nos testes a 70°C o tempo de permanência em altos valores do CoF foram menores quando comparados com os testes realizados a 40°C, sugerindo assim uma maior taxa de evaporação do etanol nos testes a maior temperatura, reduzindo os efeitos do etanol na atuação do MoDTC. Aumentos na taxa de evaporação do etanol com o aumento da temperatura também foram reportados por

Costa e Spikes em ensaios tribológicos unidirecionais com lubrificantes contendo etanol (COSTA, H.L; SPIKES, 2015; COSTA, HENARA L.; SPIKES, 2019).

Os efeitos da porcentagem de diluição de etanol nos tribofilmes foram observados nos resultados de espectroscopia Raman apresentados na Figura 4-3. Nos espectros encontrados destaca-se o deslocamento à esquerda dos picos relacionados aos modos de vibração E_{2g}^1 e A_{1g} do MoS_2 . A posição destes picos e os valores de COF (a média nos últimos 100 segundos de ensaio) para as porcentagens de diluição testadas são mostradas na Figura 5-1. Na porcentagem de 5% de diluição não foram observados estes picos.

Figura 5-1- Relação entre modos de vibração E_{2g}^1 e A_{1g} do MoS_2 , o COF e as porcentagens de diluição de etanol. Inicialmente estes deslocamentos à esquerda tinham sido atribuídos à diminuição das camadas de MoS_2 com o aumento da porcentagem de diluição de etanol. No entanto, como é apresentado na Figura 5-2a, isto pode ser afirmado quando o pico do modo E_{2g}^1 desloca-se à esquerda e o pico do modo A_{1g} desloca-se à direita (LEE *et al.*, 2010). Na literatura, este mesmo deslocamento à esquerda pode ser observado na Figura 5-2b, onde são encontradas análises de espectroscopia Raman em filmes finos de MoS_2 recozidos a diferentes temperaturas, sendo que a maiores temperaturas foram encontradas estruturas com maior grau de cristalinidade. Isto foi comprovado a partir de análises de XPS que mostraram uma relação de S:Mo mais próxima de 2 a cada aumento de temperatura, assim como padrões de difração próprios do MoS_2 somente

nas maiores temperaturas (CHOI *et al.*, 2017). Desta forma, os espectros Raman obtidos neste estudo sugerem que o aumento da porcentagem de etanol diluído no lubrificante leva a estruturas cada vez mais amorfas do MoS₂ chegando até mesmo a eliminar a presença de picos característicos de MoS₂. Por outro, como foi observado na Figura 4-5, apesar de não encontrarem-se picos de MoS₂ nos tribofilmes formados com lubrificantes contendo 5% de etanol, mostrou-se a presença de um pico em 325 cm⁻¹ nesta condição, o qual pode ser atribuído a compostos sulfurados do MoS_x, reforçando desta forma a hipótese da formação de sulfetos de molibdênio amorfos.

a

(LEE *et al.*, 2010)

b

(CHOI *et al.*, 2017)

Figura 5-2- Picos relacionados aos modos de vibração E_{2g}¹ e A_{1g} do MoS₂ relacionados a (a) espessura do tribofilme e (b) mudança de cristalinidade

O molibdênio e o enxofre são dois elementos com vários estados de oxidação, razão pela qual eles ligam-se facilmente com outros elementos. Portanto, no processo de decomposição do MoDTC podem ser encontrados vários compostos além do MoS₂. A presença de Mo e S nas superfícies testadas com lubrificantes com 5% de etanol hidratado diluído encontradas nas análises realizadas por EDS mostram que o Mo e S podem encontrar-se na forma de outros tipos de compostos nestas condições em que não foram observados baixos valores de COF. Nos resultados de espectroscopia Raman encontrou-se pequenos picos que podem ser atribuídos a compostos tais como óxidos de ferro ou óxidos de molibdênio, mas para uma melhor caracterização destes tribofilmes é necessário analisar os resultados de XANES e XPS, uma vez que estas técnicas permitem uma melhor identificação do estado de oxidação dos elementos e apresentam uma maior sensibilidade de superfície quando comparados ao EDS (DE BARROS *et al.*, 2003; VICKERMAN; GILMORE, 2009).

Contrário ao observado nos resultados por espectroscopia Raman, os resultados de alta resolução de XPS para as regiões S-2p e Mo- 3d mostraram a presença de MoS₂ nas condições com e sem etanol diluído. Igualmente, não é observada uma redução considerável de MoS₂ com a adição de etanol no lubrificante, o que indica que os maiores valores de atrito observados nas condições com etanol diluído não podem ser correlacionados à falta deste filme redutor de atrito. Entretanto, observa-se a presença de oxisulfetos de molibdênio (MoS_xO_x), os quais são também filmes redutores de atrito com presença de oxigênios que distorcem a distribuição lamelar do MoS₂. Este tipo de defeito gera valores de CoF que, mesmo sendo baixos, são superiores aos encontrados em tribofilmes de MoS₂ (DE FEO; MINFRAY; BOUCHET; *et al.*, 2015; HUI *et al.*, 2019). Encontra-se também na Figura 4-13, que a presença de etanol hidratado e anidro no lubrificante leva a uma redução da porcentagem destes oxisulfetos de molibdênio na superfície, enquanto é observado um aumento de sulfatos, sendo que estes últimos compostos podem ser associados à oxidação de enxofre preso na superfície. Já na região Mo - 3d mostrada na Figura 4-12, encontrou-se um aumento dos picos característicos de MoO₃ com a adição de etanol anidro e hidratado. Nota-se que o tipo de etanol diluído não apresenta diferenças consideráveis no tipo de tribofilme formado.

Em relação ao pico atribuído ao MoO₃, na literatura discute-se que este pico deve ser atribuído ao composto FeMoO₄ (KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2016), dado que este composto tem o mesmo estado de oxidação do MoO₃ (Mo -VI) e a presença de um pico de FeMoO₄ e não de MoO₃ em análises por espectroscopia Raman demonstram isto. No entanto, o pico em 925 cm⁻¹, que estes autores atribuem a tribofilmes de FeMoO₄ não foi encontrado nos espectros Raman realizados tanto nos testes realizados com óleos completamente formulados como nos testes realizados com misturas simples de PAO+MoDTC (ver Figura 4-6 e Figura 4-11).

Outros pesquisadores observaram curvas de atrito similares às obtidas nos testes com adição crescente de etanol, porém em testes de oxidação térmica (oxidação num forno) de misturas de óleo base com MoDTC (DE FEO; MINFRAY; BOUCHET; *et al.*, 2015). Estes autores encontraram que na medida que aumenta o tempo de oxidação dos lubrificantes aumenta-se também os tempos de indução, até chegar em curvas nas quais não foram observadas reduções de CoF para valores típicos da formação de MoS₂. Este comportamento foi atribuído à formação de dois tipos de oxisulfetos de molibdênio em detrimento do MoS₂ nos óleos oxidados, identificados a partir de análises de XPS de alta resolução do Mo-3d (Ver Figura 2-31e Figura 2-32 da revisão bibliográfica). No entanto, as análises de XPS destes autores mostram algumas imprecisões. A primeira delas é observada na deconvolução usada no S-2s, uma vez que picos

dos orbitais *s* não são encontrados em dupletos como é apresentado pelos autores. Isto afeta a deconvolução realizada do Mo-3d, já que o S-2s encontra-se sobreposto. Além disso, na caracterização de tribofilmes de MoDTC é recomendável também realizar análises do S-2p, uma vez que permite conferir os tipos de sulfetos de molibdênio presentes no tribofilme e conferir a relação de S:Mo. Nas deconvoluções realizadas nos estudos realizados no presente trabalho podemos ver a importância de se analisar as duas regiões, já que apesar de ser possível atribuir dois tipos de oxissulfetos de molibdênio na deconvolução do Mo-3d, o mesmo não foi possível na deconvolução do S-2p, descartando assim a existência de dois oxissulfetos.

A realização das análises de XANES com variação de ângulo nas bordas Mo-L e S-K permitiu estudar os tribofilmes formados em diferentes profundidades. Apesar de também serem encontrados picos característicos de MoS₂, MoO₃ e sulfatos, observou-se diferenças dependendo do ângulo usado. Através destes resultados é possível concluir que as superfícies das amostras testadas com etanol diluído no lubrificante apresentam um espectro que indica maior presença de filmes de MoO₃ na parte mais superficial do tribofilme quando comparados com a condição sem etanol, como foi observado nas análises realizadas com um ângulo de 15° para a borda Mo-L. Ainda, a borda S-K mostrou uma alta concentração de sulfatos nas camadas mais superficiais, sendo maior esta concentração nas superfícies testadas com etanol diluído no lubrificante.

A partir das análises de espectroscopia Raman, XPS e XANES dos tribofilmes de MoDTC é possível criar uma ideia de distribuição de compostos para as condições com e sem etanol diluído no lubrificante. Para esta distribuição pode-se considerar as análises de composição químicas realizadas por XPS (Tabela 4-3), nas quais foram observadas maiores porcentagens de oxigênio e enxofre em comparação à porcentagem de molibdênio, mostrando assim que as primeiras camadas atômicas na superfície têm uma maior contribuição destes dois elementos. Da mesma forma, as análises de XANES de baixo ângulo mostraram uma maior presença de sulfatos nas camadas mais externas, enquanto as análises de maior ângulo mostraram uma redução do pico de sulfatos e um aumento do pico relacionado aos sulfetos (MoS₂). Por outro lado, as análises de XPS mostraram que a adição de etanol nos lubrificantes levou a uma redução de oxissulfetos de molibdênio e um aumento de sulfatos e óxidos de molibdênio (MoO₃). Em relação ao MoO₃, as análises de XANES na borda Mo-L mostraram que a concentração destes óxidos de molibdênio foi maior nas camadas mais externas da superfície.

Com estes dados foram realizados esquemas básicos com as distribuições de compostos nos tribofilmes das superfícies testadas com lubrificantes sem etanol e com etanol diluído como é mostrado na Figura 5-3a e Figura 5-3b, respectivamente. Nestes esquemas observa-se que a adição de etanol criou um meio interfacial rico em oxigênio que favoreceu um aumento de compostos com baixa capacidade redutora de atrito como os sulfatos e óxidos de molibdênio em detrimento de compostos redutores de atrito (MoS_xO_x). As análises de espectroscopia por raios X mostraram que o MoS_2 continua estando presente nas superfícies testadas com lubrificantes contendo etanol; no entanto, como foi mostrado por espectroscopia Raman, o MoS_2 nestas condições parece tornar-se mais amorfo, razão pela qual não é possível observar os picos característicos dos modos de vibração E_{2g}^1 e A_{1g} do MoS_2 na condição com 5% de etanol diluído. Por outro lado, os esquemas mostram também a presença de óxidos de ferro dado alguns picos observados nos espectros Raman. Contrário ao observado nos compostos de Mo e S, os óxidos de ferro encontram-se também nos vales, como foi observado nas análises de EDS. Em trabalhos anteriores, tinha sido sugerido a necessidade de remoção de óxidos de ferro nos picos e formação de superfícies metálicas nascentes para formação do MoS_2 a partir do MoDTC (COUSSEAU; RUIZ ACERO; SINATORA, 2015; RUIZ ACERO, 2015). No entanto, esta hipótese é invalidada por outros autores ao mostrar que é possível formar MoS_2 a partir do MoDTC em superfícies de aço previamente oxidadas ou em presença de recobrimentos de DLC, obtendo assim baixos COFs (KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2016).

Como foi mencionado anteriormente no texto, quando é analisada a literatura pode-se identificar dois modelos propostos para a decomposição do MoDTC (Figura 2-33 e Figura 2-34). Quando analisamos estes modelos encontramos que cada um deles foi formulado usando somente uma técnica de análise de superfícies para a identificação dos compostos. No primeiro desses modelos a técnica usada foi XPS e os produtos de decomposição sugeridos nos tribofilmes foram MoS_2 e MoO_3 (GROSSIORD *et al.*, 1999), enquanto no segundo modelo foi usada espectroscopia Raman e os produtos de decomposição sugeridos foram MoS_x , MoS_2 , FeMoO_4 e óxidos de ferro. No entanto, nas análises de tribofilmes realizadas neste estudo mostra-se que para a elaboração de um mecanismo de decomposição do MoDTC é necessária uma abordagem na qual sejam usadas diferentes técnicas de análises de superfícies, dadas as restrições que cada uma delas pode ter. Desta forma, o uso de técnicas como XPS e XANES permite realizar análises quantitativas e qualitativas dos elementos e compostos presentes na superfície e em diferentes profundidades, enquanto técnicas vibracionais como a espectroscopia Raman permitem auxiliar na identificação de compostos com elementos químicos no mesmo

estado de oxidação ou com graus diferentes de cristalinidade. O uso destas técnicas permitiu identificar neste trabalho outros produtos de decomposição do MoDTC tais como sulfatos e oxisulfatos de molibdênio.

a)

b)

Figura 5-3- Representação da distribuição de compostos em tribofilmes de MoDTC sem etanol (a) e com etanol diluído no lubrificante (b).

6 Conclusões

Foram realizados ensaios de movimento alternado lubrificados com óleos que continham MoDTC como aditivo modificador de atrito com e sem diluição de etanol. Os tribofilmes formados foram caracterizados usando diferentes técnicas de análise de superfície. Baseado nos resultados obtidos podem ser elaboradas as seguintes conclusões:

- Nos ensaios realizados com diferentes porcentagens de diluição de etanol hidratado no óleo completamente formulado (Figura 4-1), o aumento da porcentagem de etanol diluído levou a um aumento do tempo de indução bem como ocorreu uma elevação do CoF em regime permanente. Para as porcentagens de diluição de etanol de 2,5% e 5%, a queda característica do CoF não foi observada.
- Este mesmo comportamento foi observado nos ensaios realizados com misturas simples de PAO+MoDTC e com adição de 5% de etanol anidro e hidratado. Isto mostra que o etanol interfere na atuação do MoDTC com ou sem presença de outros aditivos no lubrificante.
- O aumento da porcentagem de diluição de etanol levou, no espectro Raman, a um deslocamento à esquerda dos picos característicos aos modos de vibração E_{2g}^1 e A_{1g} do MoS_2 . Este deslocamento foi associado à formação de compostos de MoS_2 cada vez menos cristalinos com o aumento da porcentagem de diluição. Quando a porcentagem de diluição atingiu o valor de 5%, estes dois picos não foram observados; enquanto picos de compostos amorfos de MoS_x ainda são visíveis.
- Os testes de longa duração com adições intermitentes de etanol mostraram que os efeitos adversos na resposta de atrito do MoDTC são reduzidos com o aumento da temperatura no contato, devido a uma taxa maior de evaporação do etanol. Isto foi concluído a partir dos testes realizados a 70°C, nos quais mostra-se um aumento do COF com a adição de etanol, caindo posteriormente para o valor de COF característico obtido sem a adição deste biocombustível. Por outro lado, as adições intermitentes de etanol na condição de 40°C mostram um efeito cumulativo e são observados, portanto, maiores COF no final do teste.
- As análises de XPS e XANES das amostras testadas com a mistura de PAO+MoDTC mostraram que as superfícies testadas com lubrificantes contendo etanol anidro e hidratado mostraram os mesmos produtos de decomposição da condição sem etanol diluído no lubrificante. No entanto, as quantidades destes produtos de decomposição

variam com a adição de etanol. Mostrou-se que adição de etanol levou a uma redução de produtos redutores de atrito e um aumento de sulfatos e óxidos de molibdênio, os quais ficam distribuídos preferencialmente nas camadas mais externas da superfície. Assim, conclui-se que a presença de etanol no meio interfacial favorece à oxidação das espécies de molibdênio e enxofre, formando desta forma compostos com baixa capacidade de redução de atrito (Figura 5-3). Nas análises realizadas não foram observadas diferenças significativas nos tribofilmes formados com etanol anidro e hidratado.

- Os mecanismos de decomposição presentes na literatura mostram algumas imprecisões devido ao uso de somente uma técnica de análise de superfícies (XPS e Raman). Neste trabalho mostrou-se que devido à complexidade dos tribofilmes de MoDTC é necessário o uso de técnicas complementares para identificar diferentes características do tribofilme, dadas as qualidades de cada uma das técnicas.

7 Trabalhos futuros

O presente trabalho mostrou que o etanol tem um efeito significativo na atuação do MoDTC como aditivo redutor de atrito, como foi constatado nos resultados obtidos de atrito e nas análises de espectroscopia realizados nos tribofilmes. No entanto, algumas questões foram deixadas em aberto e poderão ser usadas como foco em novas pesquisas.

1. Realizar análises de XPS e XANES para diferentes porcentagens de diluição para acompanhar assim a evolução dos tribofilmes formados.
2. Realizar mapas de espectroscopia Raman com o fim de identificar porcentagem de material recoberto por filmes redutores de atrito como o MoDTC.
3. Realizar análises de XPS e XANES de alguns dos compostos de referência encontrados neste trabalho. Este ponto é de particular importância nas análises de XANES, uma vez que este tipo de análises apresenta maior dificuldade.
4. Realizar análises de espectroscopia de raios X adaptado a uma fonte de clusters de íons de argônio, para analisar de melhor forma a distribuição de compostos ao longo da espessura do tribofilme.

8 Referências

- AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 33, n. 3, p. 233–271, jun. 2007. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128506000384>>.
- ASM HANDBOOK. *ASM Handbook, Vol. 18. Friction, lubrication and wear technology*. [S.l: s.n.], 1992.
- ASME. *ASME Wear Control Handbook*. [S.l: s.n.], 1980.
- BALARINI, R. *et al.* Comparison of unidirectional and reciprocating tribometers in tests with MoDTC-containing oils under boundary lubrication. *Tribology International*, v. 149, p. 105686, set. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301679X19301641>>.
- BANERJI, A. *et al.* Effect of bio-fuel (E85) addition on lubricated sliding wear mechanisms of a eutectic Al-Si alloy. *Wear*, v. 311, n. 1–2, p. 1–13, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2013.12.011>>.
- BENOIST, L. *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy characterization of amorphous molybdenum oxysulfide thin films. *Thin Solid Films*, v. 258, n. 1–2, p. 110–114, 1995.
- BHOWMICK, S.; BANERJI, A.; ALPAS, A. T. Tribological behavior and machining performance of non-hydrogenated diamond-like carbon coating tested against Ti-6Al-4V: Effect of surface passivation by ethanol. *Surface and Coatings Technology*, v. 260, p. 290–302, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.066>>.
- BHUSHAN, B. *Introduction to tribology*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, 2002.
- BLAU, P. J. *Friction Science and Technology*. [S.l.]: Taylor & Francis Group, 2009.
- BLAU, P. J. The significance and use of the friction coefficient. *Wear*, v. 34, n. 2001, p. 585–591, 2008.
- BOONS, M.; VAN DEN BULK, R.; KING, T. The impact of e85 use on lubricant performance. *SAE Technical Papers*, n. 724, 2008.
- BOWDEN, F. .; TABOR, D. *The friction and lubrication of solids*. [S.l.]: Oxford University Press, 1950.

CASOTTI, B. .; CASTRO, P. . Panorama do setor automotivo. Informe Setorial, n. 9, Área Industrial. *BNDES*, 2008.

CASTLE, R. C.; BOVINGTON, C. H. The Behaviour of Friction Modifiers under Boundary and Mixed EHD Conditions. *Lubrication Science*, v. 15, n. May, p. 253–263, 2003.

CEN, H. *et al.* Effect of water on ZDDP anti-wear performance and related tribochemistry in lubricated steel/steel pure sliding contacts. *Tribology International*, v. 56, p. 47–57, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2012.06.011>>.

CHOI, Y. H. *et al.* Mapping the electrocatalytic activity of MoS₂ across its amorphous to crystalline transition. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, n. 10, p. 5129–5141, 2017.

COLOMBAN, P.; CHERIFI, S.; DESPERT, G. Raman identification of corrosion products on automotive galvanized steel sheets. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2008.

COSTA, H.L; SPIKES, H. Effects of ethanol contamination on friction and elastohydrodynamic film thickness of engine oils. *Tribology Transactions*, v. 58, n. 1, p. 158–168, 2015.

COSTA, HENARA L.; SPIKES, H. Interactions of ethanol with friction modifiers in model engine lubricants. *Lubricants*, v. 7, n. 11, p. 1–17, 2019.

COSTA, HENARA L.; SPIKES, H. A. Impact of ethanol on the formation of antiwear tribofilms from engine lubricants. *Tribology International*, v. 93, p. 364–376, jan. 2016. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301679X15004235>>.

COUSSEAU, T.; RUIZ ACERO, J. S.; SINATORA, A. Tribological response of fresh and used engine oils: The effect of surface texturing, roughness and fuel type. *Tribology International*, p. 1–10, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2015.11.016>>.

DE BARROS'BOUCHET, M. I. *et al.* Boundary lubrication mechanisms of carbon coatings by MoDTC and ZDDP additives. *Tribology International*, v. 38, n. 3, p. 257–264, 2005.

DE BARROS BOUCHET, M. I. *et al.* Mechanisms of MoS₂ formation by MoDTC in presence of ZnDTP: Effect of oxidative degradation. *Wear*, v. 258, p. 1643–1650, 2005.

DE BARROS, M. I. *et al.* Friction reduction by metal sulfides in boundary lubrication studied by XPS and XANES analyses. *Wear*, v. 254, n. 9, p. 863–870, 2003.

DE FARIA, D. L. A.; VENÂNCIO SILVA, S.; DE OLIVEIRA, M. T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1997.

DE FEO, M.; MINFRAY, C.; DE BARROS BOUCHET, M. I.; *et al.* Ageing impact on tribological properties of MoDTC-containing base oil. *Tribology International*, v. 92, p. 126–135, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2015.04.014>>.

DE FEO, M.; MINFRAY, C.; BOUCHET, M. D. .; *et al.* Ageing impact on tribology properties of MoDTC-containing base oil. *Tribology International*, v. 92, p. 126–135, 2015.

DE SILVA, P. R. *et al.* Tribometer investigation of the frictional response of piston rings with lubricant contaminated with the gasoline engine biofuel ethanol and water. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, v. 225, n. 6, p. 347–358, 2011.

DESHPANDE, P. *et al.* Tribological behaviour of TiO₂ Atmospheric Plasma Spray (APS) coating under mixed and boundary lubrication conditions in presence of oil containing MoDTC. *Tribology International*, v. 118, n. September 2017, p. 273–286, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.10.003>>.

DORINSON, A.; LUDEMA, K. C. *Mechanics and chemistry in lubrication*. [S.l.]: Elsevier, 1985.

DOWSON, D. *History of tribology*. [S.l.]: Longman, 1979.

ERDEMIR, A. Review of engineered tribological interfaces for improved boundary lubrication. *Tribology International*, v. 38, p. 249–256, 2005.

FEO, M. DE *et al.* Tribology International Ageing impact on tribological properties of MoDTC-containing base oil. *Tribology International*, v. 92, p. 126–135, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2015.04.014>>.

FERRARESE, A. *et al.* Piston ring tribological challenges on the next generation of flex-fuel engines. *SAE Technical Papers*, v. 3, n. 2, p. 85–91, 2010.

GONG, Q. *et al.* Ultrathin MoS₂(1-x)Se_{2x} Alloy Nanoflakes for Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Catalysis*, v. 5, n. 4, p. 2213–2219, 2015.

GRAHAM, J.; SPIKES, H.; JENSEN, R. The Friction Reducing Properties of Molybdenum Dialkyldithiocarbamate Additives: Part II - Durability of Friction Reducing Capability. *Tribology Transactions*, v. 44, n. May 2012, p. 637–647, 2001.

GRAHAM, J.; SPIKES, H.; KORCEK, S. The Friction Reducing Properties of Molybdenum Dialkyldithiocarbamate Additives: Part I — Factors Influencing Friction Reduction. *Tribology Transactions*, v. 44, n. March 2015, p. 626–636, 2001.

GROSSIORD, C. *et al.* MoS₂ single sheet lubrication by molybdenum. *Tribology International*, v. 31, n. 12, p. 737–743, 1999.

HAMROCK, B.; SCHMID, S.; JACOBSON, B. *Fundamental of Fluid Film Lubrication*. [S.l.]: Marcel Dekker, 2004.

HOLMBERG, K.; ANDERSSON, P.; ERDEMIR, A. Global energy consumption due to friction in passenger cars. *Tribology International*, v. 47, p. 221–234, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2011.11.022>>.

HSU, S. M.; GATES, R. S. Boundary lubricating films: formation and lubrication mechanism. *Tribology International*, v. 38, n. 3, p. 305–312, mar. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X04001719>>. Acesso em: 9 jan. 2015.

HUI, Z. *et al.* Comparative studies of the tribological behaviors and tribo-chemical mechanisms for AlMgB₁₄-TiB₂ coatings and B₄C coatings lubricated with molybdenum dialkyldithiocarbamate. *Tribology International*, v. 138, n. October 2018, p. 47–58, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.05.033>>.

HUTCHINGS, I. . *Tribology, Friction and Wear of Engineering Materials*. [S.l.]: Butterworth Heinemann, 1992.

KHAEMBA, D. N. *et al.* The role of surface roughness and slide-roll ratio on the decomposition of MoDTC in tribological contacts. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 50, n. 8, 2017.

KHAEMBA, D. N.; NEVILLE, A.; MORINA, A. A methodology for Raman characterisation of MoDTC tribofilms and its application in investigating the influence of surface chemistry on friction performance of MoDTC lubricants. *Tribology Letters*, v. 59, n. 3, p. 38, jul. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11249-015-0566-6>>.

KHAEMBA, D. N.; NEVILLE, A.; MORINA, A. New insights on the decomposition mechanism of Molybdenum DialkylthioCarbamate (MoDTC): a Raman spectroscopic study. *RSC Advances*, v. 6, n. 45, p. 38637–38646, 2016. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA00652C>>.

KHUONG, L. S. *et al.* A review on the effect of bioethanol dilution on the properties and performance of automotive lubricants in gasoline engines. *RSC Advances*, v. 6, n. 71, p. 66847–66869, 2016. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA10003A>>.

KHUONG, L. S. *et al.* Effect of gasoline-bioethanol blends on the properties and lubrication characteristics of commercial engine oil. *RSC Advances*, v. 7, n. 25, p. 15005–15019, 2017.

KIM, D. E.; SUH, N. P. On microscopic mechanisms of friction and wear *. v. 149, p. 199–208, 1991.

LEE, C. *et al.* Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer MoS₂. *ACS Nano*, v. 4, n. 5, p. 2695–2700, 2010.

LI, H. *et al.* From bulk to monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering. *Advanced Functional Materials*, v. 22, p. 1385–1390, 2012.

LUDEMA, K. C. *Friction, wear, lubrication: a textbook in tribology*. [S.l.]: CRC Press, 1996.

LUO, Q. Tribofilms in Solid Lubricants. *Encyclopedia of Tribology*, p. 3760–3767, 2013.

LUO, X. *et al.* Anomalous frequency trends in MoS₂ thin films attributed to surface effects. *Physical Review B*, v. 88, n. 7, p. 075320, 28 ago. 2013. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.075320>>.

MAHROVA, M. *et al.* Critical Insight into Mechanochemical and Thermal Degradation of Imidazolium-Based Ionic Liquids with Alkyl and Monomethoxypoly(ethylene glycol) Side Chains. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 39, p. 22544–22552, 2 out. 2014. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp504946h>>.

MITCHELL, P. C. H. Oil-soluble MO-S compounds as lubricant additives. *Wear*, v. 100, p. 281–300, 1984.

MORINA, A. *et al.* *Additive/additive interactions in boundary lubrication — a study of film formation and tenacity*. [S.l.]: Elsevier Masson SAS, 2005. v. 48. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016789220580077X>>.

MORINA, A. *et al.* ZDDP and MoDTC interactions in boundary lubrication-The effect of temperature and ZDDP/MoDTC ratio. *Tribology International*, v. 39, n. 12, p. 1545–1557, 2006.

MORINA, A.; NEVILLE, A. Understanding the composition and low friction tribofilm formation/removal in boundary lubrication. *Tribology International*, v. 40, n. 10–12, p. 1696–1704, out. 2007. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301679X07000321>>.

MORINA, ARDIAN; ZHAO, H.; MOSSELMANS, J. F. W. In-situ reflection-XANES study of ZDDP and MoDTC lubricant films formed on steel and diamond like carbon (DLC) surfaces. *Applied Surface Science*, v. 297, p. 167–175, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.116>>.

MURASE, A.; MORI, H.; OHMORI, T. TOF-SIMS analysis of friction surfaces of hard coatings tested in engine oil. *Applied Surface Science*, v. 255, n. 4, p. 1494–1497, dez. 2008. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433208009999>>.

NASH, W. M.; SMYTHE, D. J.; WOOD, B. J. Compositional and temperature effects on sulfur speciation and solubility in silicate melts. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 507, n. February, p. 187–198, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.12.006>>.

NEVILLE, A. *et al.* Compatibility between tribological surfaces and lubricant additives-How friction and wear reduction can be controlled by surface/lube synergies. *Tribology International*, v. 40, p. 1680–1695, 2007.

NEWVILLE, M. Fundamentals of XAFS. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 78, p. 33–74, 2014.

NICHOLLS, M. *et al.* The contribution of XANES spectroscopy to tribology. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 85, n. 10, p. 816–830, 2007.

OLSSON, B. *et al.* A Model Study of Lubricant Additive Reactions in the Presence of Methanol. *Tribology Series*, v. 18, n. C, p. 429–437, 1991.

PARSAEIAN, P. *et al.* An experimental and analytical study of the effect of water and its tribochemistry on the tribocorrosive wear of boundary lubricated systems with ZDDP-

containing oil. *Wear*, v. 358–359, p. 23–31, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2016.03.017>>.

PARSAEIAN, P. *et al.* Study of the interfacial mechanism of ZDDP tribofilm in humid environment and its effect on tribochemical wear; Part I: Experimental. *Tribology International*, v. 107, p. 135–143, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2016.11.012>>.

PEREIRA, G. *et al.* Chemical and mechanical analysis of tribofilms from fully formulated oils Part 1 – Films on 52100 steel. *Tribology - Materials, Surfaces & Interfaces*, v. 1, n. 1, p. 48–61, 2007.

PLACIDI, M. *et al.* Multiwavelength excitation Raman scattering analysis of bulk and two-dimensional MoS₂: vibrational properties of atomically thin MoS₂ layers. *2D Materials*, v. 2, n. 3, p. 035006, 7 jul. 2015. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/2/3/035006>>.

PROFITO, F. *Modelagem unidimensional do regime misto de lubrificação aplicada a superfícies texturizadas*. 2010. Universidade de São Paulo, 2010.

RIBEIRO, E. S. *et al.* Princípios básicos de XAS e XPS. *Revista Chemkeys*, n. 2, p. 1–23, 2018.

RUIZ ACERO, J. S. *Influência do acabamento superficial no desempenho de lubrificantes de motor novos e usados em automóveis abastecidos com E22 e E100*. 2015. 103 f. Universidade de São Paulo, 2015.

RUIZ, J. . *Efeito da rugosidade no coeficiente de atrito em amostras de cilindro de ferro cinzento*. . [S.l: s.n.], 2014.

SAHOO, S. *et al.* Temperature-dependent Raman studies and thermal conductivity of few-layer MoS₂. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 17, p. 9042–9047, 2013.

SCHWARZE, H. *et al.* Effect of ethanol fuel E85 on lubricant degradation and wear in spark-ignition engines. *MTZ worldwide*, v. 71, n. 4, p. 56–61, 2010.

SEGUIN, L. *et al.* Infrared and Raman spectra of MoO₃ molybdenum trioxides and MoO₃ · xH₂O molybdenum trioxide hydrates. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1995.

- SEIREG, A. A. *Friction and Lubrication in Mechanical Design*. [S.l.]: Marcel Dekker, 1998.
- SEREDYCH, M. *et al.* Role of phosphorus in carbon matrix in desulfurization of diesel fuel using adsorption process. *Fuel*, v. 92, n. 1, p. 318–326, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.007>>.
- SGROI, M. *et al.* Friction Reduction Benefits in Valve-Train System Using IF-MoS₂ Added Engine Oil. *Tribology Transactions*, v. 58, n. 2, p. 207–214, 2015.
- SHOMALIAN, K.; BAGHERI-MOHAGHEGHI, M. M.; ARDYANIAN, M. Characterization and study of reduction and sulfurization processing in phase transition from molybdenum oxide (MoO₂) to molybdenum disulfide (MoS₂) chalcogenide semiconductor nanoparticles prepared by one-stage chemical reduction method. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 2017.
- SINATORA, A. *Tribologia : Um resgate histórico*. 2005. Universidade de São Paulo, 2005.
- SLOW, K. S. *et al.* XPS study of sulfur and phosphorus compounds with different oxidation states. *Sains Malaysiana*, v. 47, n. 8, p. 1913–1922, 2018.
- SMITH, E.; DENT, G. *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/0470011831>>.
- SPIKES, H. A. Boundary Lubrication and Boundary Films. *Tribology Series*, v. 25, p. 331–346, 1993.
- SPIKES, HUGH. Tribology research in the twenty-first century. v. 34, p. 789–799, 2001.
- STACHOWIAK, G. . *Engineering tribology*. [S.l.]: Butterworth Heinemann, 1993.
- STELLMACH, D. *et al.* Catalytic Behavior of Molybdenum Sulfide for the Hydrogen Evolution Reaction as a Function of Crystallinity and Particle Size Using Carbon Multiwall Nanotubes as Substrates. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 234, n. 5, p. 1021–1043, 2020.
- TANG, Z.; LI, S. A review of recent developments of friction modifiers for liquid lubricants (2007-present). *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 18, n. 3, p. 119–139, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cossms.2014.02.002>>.
- TERTULIANO, I. *Textura superficial: Efeito sobre o desempenho de óleos aditivados e não aditivados em ensaios alternados*. 2017. 93 f. Universidade de São Paulo, 2017.

TIETGE, U.; MOCK, P. CO₂ emissions from new passenger cars in the EU: Car manufacturers' performance in 2013. *ICCT*, 2015.

TOPOLOVEC MIKLOZIC, K.; GRAHAM, J.; SPIKES, H. Chemical and Physical Analysis of Reaction Films Formed by Molybdenum Dialkyl-Dithiocarbamate Friction Modifier Additive Using Raman and Atomic Force Microscopy. *Tribology Letters*, v. 11, n. 2, p. 71–81, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1023/A:1016655316322>>.

TRINDADE, E.; ZULETA, A.; SINATORA, A. Friction and wear performance of MoDTC-containing and ester-containing lubricants over steel surfaces under reciprocating conditions. *Lubrication Science*, 2014.

TSAI, H. M. *et al.* Anisotropic electronic structure in quasi-one-dimensional K_{0.3} Mo O₃: An angle-dependent x-ray absorption study. *Applied Physics Letters*, v. 91, n. 2, p. 138–141, 2007.

TSUNOOKA, T. *et al.* High concentration ethanol effect on si engine cold startability. *SAE Technical Papers*, 2007.

VICKERMAN, J. C.; GILMORE, I. S. *Surface Analysis - The Principal Techniques: Second Edition*. [S.l: s.n.], 2009.

WANG, C.; GOJZEWSKI, H.; SCHIPPER, D. J. A multi-technique characterization of the tribofilm formed by a fully formulated CVT fluid. *Tribology International*, v. 146, n. January, p. 106201, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106201>>.

WATTS, J. F.; WOLSTENHOLME, J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2003. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/0470867930>>.

WICKER, R. B. *et al.* Practical considerations for an e85-fueled vehicle conversion. *SAE Technical Papers*, n. 724, 1999.

WIETING, T. J. Long-wavelength lattice vibrations of MoS₂ and GaSe. *Solid State Communications*, v. 12, n. 9, p. 931–935, maio 1973. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0038109873901117>>.

WINDOM, B. C.; SAWYER, W. G.; HAHN, D. W. A raman spectroscopic study of MoS₂ and MoO₃: Applications to tribological systems. *Tribology Letters*, v. 42, n. 3, p. 301–310, 2011.

XU, D. *et al.* Understanding the Friction Reduction Mechanism Based on Molybdenum Disulfide Tribofilm Formation and Removal. *Langmuir*, v. 34, n. 45, p. 13523–13533, 2018.

YAMAMOTO, Y.; GONDO, S. Friction and wear characteristics of Molybdenum Dithiocarbamate and Molybdenum Dithiophosphate. *Tribology Transactions*, v. 32, n. 2, p. 251–257, 1989.

ZHOU, Y. *et al.* Impact of fuel contents on tribological performance of PAO base oil and ZDDP. *Lubricants*, v. 6, n. 3, 2018.

ZULETA DURANGO, D. A. *Influência da temperatura, velocidade e forña no desgaste e no coeficiente de atrito para válvulas e sedes de válvulas de motores Flex-Fuel*. 2016. 247 f. Universidade de São Paulo, 2016.

Apêndice A