UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

EDUARDO DOMINGUEZ TRINDADE

Efeito do tipo de óleo básico no desempenho tribológico
de dialquilditiocarbamato de molibdênio como aditivo
para lubrificantes automotivos

São Paulo

2014

EDUARDO DOMINGUEZ TRINDADE

Efeito do tipo de óleo básico no desempenho tribológico
de dialquilditiocarbamato de molibdênio como aditivo
para lubrificantes automotivos

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências

Área de concentração: Engenharia
Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Amilton Sinatora

São Paulo

2014

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.

FICHA CATALOGRÁFICA

Trindade, Eduardo Dominguez

Efeito do tipo de óleo básico no desempenho tribológico de dialquilditiocarbamato de molibdênio como aditivo para lubrificantes automotivos / E.D. Trindade. -- São Paulo, 2014.

152 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica.

1.Tribologia 2.Lubrificação 3.Atrito 4.Desgaste 5.Aditivo modificador de atrito I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecânica II.t.

Para Renata,
em quem descobri os sonhos que eu compartilhava e a força que me faltava

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe, Rejane, que primeiro me mostrou o caminho da curiosidade e das descobertas.

Aos meus irmãos, Jéssica e Tiago, cuja companhia (mesmo que passemos tempo, às vezes, mais distantes do que eu gostaria) me faz rir, sorrir e crescer.

Aos meus sobrinhos Nathalia, Lucas e Sabrina, que têm um jeito único de me fazer ver coisas novas.

A Vânia Periquito, que me contagiou com a paixão pelo estudo de lubrificantes e me incentivou imensamente, tornando possível essa dissertação.

A Luiz Fernando Lastres, amigo e colega sempre pronto a dar sugestões e conselhos.

A todos os colegas da LPE, especialmente os que acompanharam mais de perto esse trabalho e ajudaram a torná-lo realidade. Áurea, Cláudia, Daniele, Ivone, Jorge, Leandro, PC e Valéria, sem os quais seria impossível preparar e caracterizar tantas amostras. Charles e Noely, que me apoiaram, deram sugestões e entenderam tantas vezes a minha falta de tempo. Flávia e Jussara, por trás de cada uma das minhas viagens a São Paulo.

Ao professor Amilton Sinatora, meu orientador, inspirador e incentivador.

À professora Isabel Guedes, cuja disposição, ensinamentos e sugestões são parte integrante desse trabalho.

À professora Izabel Machado, modelo de profissionalismo e de bom-humor.

A todo o pessoal do LFS, onde, muito mais que colegas, fiz bons amigos. Em especial a Alexander, Ane, Erika, Franco, Jimmy, Renata Prata, Sebastián e Vanessa, que contribuíram imensamente com discussões técnicas e não técnicas, bem como com ensinamentos de todos os tipos — desde o uso do rugosímetro até a melhor forma de se preparar uma *arepa* colombiana.

Ao incansável Erich Policarpo que, durante seu período no LFS, foi meus braços direito e esquerdo.

Ao Francisco e ao Fábio, sem os quais o trabalho no laboratório não seria tão eficiente nem tão agradável.

We make our world significant by the courage of our questions and by the depth of our answers.

Carl Sagan

RESUMO

TRINDADE, E. D. **Efeito do tipo de óleo básico no desempenho tribológico de dialquilditiocarbamato de molibdênio como aditivo para lubrificantes automotivos**. 2014. 152 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

A otimização da formulação do óleo lubrificante empregado em motores de combustão interna é uma importante maneira de se reduzir o atrito e assim aumentar a eficiência energética. É também uma forma de assegurar proteção ao sistema, mantendo a taxa de desgaste em um nível adequado. O óleo de motor é uma mistura de óleos básicos selecionados com aditivos, entre os quais podem ser encontrados os modificadores de atrito, que são compostos com capacidade de aderir às superfícies metálicas, proporcionando melhoria da lubrificação em condições mista e limítrofe. O dialquilditiocarbamato de molibdênio (MoDTC) está entre os mais importantes redutores de atrito empregados em óleos lubrificantes. Ésteres sintéticos podem ser usados como óleos básicos em algumas formulações. Visto que ésteres são mais polares que hidrocarbonetos, essas moléculas podem atuar modificando propriedades do óleo na região próxima à superfície metálica. Podem também interferir com filmes adsorvidos, limitando sua efetividade. O objetivo do trabalho é a comparação dos efeitos do MoDTC em diferentes misturas contendo hidrocarboneto e éster. Para isso, formulações lubrificantes contendo uma polialfaolefina, um diéster e um aditivo à base de MoDTC foram preparadas, caracterizadas e ensaiadas em tribômetro oscilatório SRV usando configuração esfera-disco. Foram empregadas esferas de aço AISI 52100 e discos de aço AISI H13. Foi estudada a influência da variação da temperatura e da força normal aplicada. Empregando-se mistura de hidrocarboneto e éster como lubrificante, o aumento da temperatura causou leve aumento do coeficiente de atrito. Em ausência de MoDTC, a presença de éster aumentou a capacidade de suportação de carga das formulações. Os testes com óleos contendo MoDTC foram marcados pela ocorrência de dois fenômenos: ativação e depleção do aditivo. Estes fenômenos se mostraram dependentes da carga normal e da composição do óleo. O efeito de redução do atrito

pelo MoDTC tende a ser menos duradouro com óleos mais ricos em éster e em condições de carregamento mais severo. O comportamento tribológico do éster em mistura com polialfaolefina, medido através do coeficiente de atrito, seguiu a isoterma de adsorção de Frumkin, com alguma atração entre as moléculas do éster, e energia livre da ordem de -4 kJ/mol, típica de fisissorção. Óleos envelhecidos artificialmente foram testados e não apresentaram diferenças significativas com relação aos mesmos óleos novos. A adição de etanol aos óleos envelhecidos causou uma leve diminuição no coeficiente de atrito a 40 °C; tal efeito não foi perceptível em temperaturas mais altas, provavelmente devido à perda por evaporação do álcool.

Palavras-chave: lubrificação, atrito, desgaste, aditivo modificador de atrito, SRV, adsorção

ABSTRACT

TRINDADE, E. D. **Effect of the base oil on the tribological behaviour of molybdenum dialkyldithiocarbamate as automotive lubricants additive**. 2014. 152 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

The optimization of the lubricant oil formulation used in internal combustion engines is an important way of reducing friction, thus increasing energetic efficiency. It is also a way of protecting the system, maintaining wear rate in an adequate level. The engine oil is a blend of selected base oils with additives, amongst which are the friction modifiers — substances able to adhere to the metal surfaces, thus providing better lubrication at the mixed and boundary regimes. Molybdenum dialkyldithiocarbamate (MoDTC) is amongst the most important friction reducers used in lubricant oils. Synthetic esters may be employed as base oils in some formulations as well. Given that esters are more polar than hydrocarbons, these molecules can actuate by modifying oil properties in the near-surface region. They can also interfere with adsorbed films, preventing their effectiveness. The objective of this work is the comparison of the effects of MoDTC in different mixtures containing hydrocarbon and ester. With this aim, lubricating formulations containing a polyalphaolefin, a diester and a MoDTC-based additive were prepared, characterized and tested in a reciprocating SRV tribometer using ball-on-disc configuration. AISI 52100 steel balls and AISI H13 steel discs were employed. The influences of the temperature and of the normal load were both studied. Employing a mixture of hydrocarbon and ester as lubricant, a higher temperature caused a slightly higher coefficient of friction in the lubricant free of additive. In the absence of MoDTC, the ester increased the load-carrying capacity of the lubricant formulations. Tests with MoDTC-containing oils were characterized by two phenomena: activation and depletion of the additive. These phenomena showed to be dependent on the normal load and on the oil composition. The MoDTC friction reducing effect tends to be less sustainable with higher ester concentrations and at higher loads. The tribological behavior of the ester in the presence of polyalphaolefin, as measured by the coefficient of friction, followed the Frumkin adsorption isotherm, with some attraction between ester molecules, and free

energy in the order of -4 kJ/mol, typical of physisorption. Artificially aged oils were tested and did not show differences when compared with the results of the fresh oils. Adding ethanol to the aged oils caused a slightly reduction in the coefficient of friction at 40 °C, but this effect was not observed at higher temperatures, probably due to evaporation loss of the alcohol.

Keywords: lubrication, friction, wear, friction modifier additive, SRV, adsorption

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Registro da aspersão de lubrificante durante o transporte de um monumento egípcio – da tumba de Tehuti-Hetep, El-Bersheh, cerca de 1880 a.C.	25
Figura 2.2 – Variação do coeficiente de atrito em função da força normal para o deslizamento não-lubrificado de aço sobre alumínio em ar.....	26
Figura 2.3 – Interpenetração de asperezas das superfícies segundo Coulomb.....	26
Figura 2.4 – Ilustração de dois argumentos para a ocorrência de atrito estático: forças adesivas entre as superfícies e forças repulsivas entre asperezas.....	28
Figura 2.5 – Tipos de movimento relativo entre superfícies.....	28
Figura 2.6 – Condições de contato idealizadas	30
Figura 2.7 – Modelos de distribuição de asperezas	31
Figura 2.8 – Influência do tipo de relação entre tensão de cisalhamento e pressão média de contato no coeficiente de atrito.....	32
Figura 2.9 – Atrito e durabilidade da camada de ácido esteárico.....	38
Figura 2.10 – Uma representação da curva de Stribeck.....	40
Figura 2.11 – “Curvas de Stribeck” originais: coeficiente de atrito em função da velocidade para diferentes pressões de carregamento	41
Figura 2.12 – “Curvas de regime de atrito” publicadas por Martens	42
Figura 2.13 – Exemplo de um diagrama de transição de desgaste lubrificado	45
Figura 2.14 – Regimes de lubrificação e desgaste no deslizamento lubrificado de metais em função da rugosidade relativa	45
Figura 2.15 – Moléculas típicas encontradas em óleos básicos: (a) ditridecil adipato, um diéster; (b) uma polialfaolefina	48
Figura 2.16 – Influência do índice de viscosidade sobre o comportamento do óleo	49
Figura 2.17 – Tipos de hidrocarbonetos presentes em óleos básicos minerais.....	51
Figura 2.18 – Esquema de produção de lubrificantes e parafinas pela rota solvente	56
Figura 2.19 – Esquema típico do processo GTL	59
Figura 2.20 – Componentes comumente encontrados em óleos lubrificantes.....	61
Figura 2.21 – Estrutura típica de um dialquilditiocarbamato de molibdênio (MoDTC)	68
Figura 2.22 – Ativação da propriedade redutora de atrito de MoDTCs.....	69
Figura 2.23 – Medidas de atrito em regime limítrofe para formulações de éster e de óleo mineral com diferentes níveis de aditivação	71

Figura 3.1 – Fluxograma com o plano experimental.....	73
Figura 3.2 – Equipamento de vaso de pressão rotativo.....	75
Figura 3.3 – Tribômetro SRV-4 instalado no LFS	76
Figura 3.4 – Esquema da câmara de teste do tribômetro SRV-4.....	76
Figura 3.5 – Dados típicos de coeficiente de atrito ao longo do ciclo de ensaio.....	79
Figura 3.6 – Dados típicos de coeficiente de atrito em função da posição	80
Figura 4.1 – Coeficiente de atrito de diferentes misturas de PAO e éster a 80 °C e 50 N.....	86
Figura 4.2 – Coeficiente de atrito de diferentes misturas de PAO e éster a 80 °C e 150 N.....	87
Figura 4.3 – Coeficiente de atrito de diferentes misturas de PAO e éster a 120 °C e 150 N.....	88
Figura 4.4 – Carga máxima suportada por diferentes misturas de PAO e éster.....	88
Figura 4.5 – Testes tribológicos a 80°C com misturas de PAO (90%) e éster (10%)	90
Figura 4.7 – Coeficiente de atrito para diferentes formulações a 80 °C e 50 N	92
Figura 4.8 – Coeficiente de atrito para diferentes formulações a 120 °C e 50 N.....	92
Figura 4.9 – Taxa de desgaste como perda de massa do disco para misturas de PAO e éster.....	94
Figura 4.10 – Taxa de desgaste como perda de massa do disco para misturas contendo MoDTC	95
Figura 4.11 – Taxa de desgaste como profundidade combinada da cicatriz para misturas de PAO e éster	96
Figura 4.12 – Taxa de desgaste como profundidade combinada da cicatriz para misturas contendo MoDTC	96
Figura 4.13 – Topografia da superfície do disco após ensaio com óleo H90-E10-M0 a 80 °C e 50 N.....	98
Figura 4.14 – Topografia da superfície do disco após ensaio com óleo H99-E0-M1 a 80 °C e 50 N	98
Figura 4.15 – Topografia da superfície do disco após ensaio com óleo H90-E10-M0 a 80 °C e 150 N	99
Figura 4.16 – Topografia da superfície do disco após ensaio com óleo H99-E0-M1 a 80 °C e 150 N	99
Figura 4.17 – Trilha de desgaste típica observada no MEV após teste com o óleo H90-E10-M0 sob carga de 50 N.....	100
Figura 4.18 – Detalhe da trilha de desgaste observada no MEV após teste com o óleo H90-E10-M0 sob carga de 50 N.....	100
Figura 4.19 – Trilha de desgaste típica observada no MEV após teste com o óleo H99-E0-M1 sob carga de 50 N	100

Figura 4.20 – Detalhe da trilha de desgaste observada no MEV após teste com o óleo H99-E0-M1 sob carga de 50 N	101
Figura 4.21 – Trilha de desgaste típica observada no MEV após teste com o óleo H90-E10-M0 sob carga de 150 N.....	101
Figura 4.22 – Detalhe da trilha de desgaste observada no MEV após teste com o óleo H90-E10-M0 sob carga de 150 N	102
Figura 4.23 – Trilha de desgaste típica observada no MEV após teste com o óleo H99-E0-M1 sob carga de 150 N.....	102
Figura 4.24 – Detalhe da trilha de desgaste observada no MEV após teste com o óleo H99-E0-M1 sob carga de 150 N.....	103
Figura 4.25 – Curvas típicas de espectroscopia Raman da superfície dos discos após ensaios tribológicos.....	104
Figura 4.26 – Ajuste da isoterma de Frumkin para o comportamento do éster como adsorbato a 80 °C e 50 N.....	109
Figura 4.27 – Ajuste da isoterma de Frumkin para o comportamento do éster como adsorbato a 80 °C e 150 N.....	110
Figura 4.28 – Energia livre de Gibbs para a adsorção do éster em função do grau de cobertura a 80 °C	111
Figura 4.29 – Coeficiente de atrito em função da temperatura para para o óleo H90-E10-M0 em ensaios com carga de 50 N	112
Figura 4.30 – Coeficiente de atrito de diferentes misturas de PAO e éster sob movimento oscilatório com 5,0 mm de amplitude e 20 Hz de frequência	114
Figura 4.31 – Coeficiente de atrito de óleos envelhecidos, com e sem adição de etanol, a 40 °C e 50 N.....	115
Figura 4.32 – Coeficiente de atrito de óleos envelhecidos, com e sem adição de etanol, a 80 °C e 50 N.....	116
Figura 4.33 – Coeficiente de atrito de óleos envelhecidos, com e sem adição de etanol, a 120 °C e 50 N.....	117
Figura 4.34 – Coeficiente de atrito de óleos envelhecidos, com e sem adição de etanol, a 80 °C e 150 N.....	118
Figura 4.35 – Coeficiente de atrito de óleos envelhecidos, com e sem adição de etanol, a 120 °C e 150 N	118
Figura 4.36 – Taxa de desgaste de óleos envelhecidos, com e sem adição de etanol, expressa como perda de massa do disco.....	119
Figura 4.37 – Taxa de desgaste de óleos envelhecidos, com e sem adição de etanol, expressa como profundidade combinada da cicatriz.....	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Características de hidrocarbonetos presentes em óleos básicos	52
Tabela 2.2 – Classificação de óleos básicos	53
Tabela 2.3 – Características de óleos básicos típicos dos grupos I a VI com graus de viscosidade semelhantes	54
Tabela 3.1 – Perfil de rugosidade dos discos.....	82
Tabela 3.2 – Caracterização dos óleos básicos empregados no estudo	83
Tabela 3.3 – Lista de formulações	84
Tabela 4.1 – Distribuição de elementos na superfície dos discos, por EDX acoplado ao MEV, em percentual molar	105
Tabela 4.2 – Parâmetros e variáveis dos modelos de adsorção para a condição de 80 °C e 50 N.....	108
Tabela 4.3 – Variáveis dos modelos de adsorção para a condição de 80 °C e 150 N	108
Tabela 4.4 – Ajuste dos diferentes modelos de adsorção	109
Tabela 4.5 – Parâmetros obtidos através do ajuste pela isoterma de Frumkin	110
Tabela 4.6 – Valores de energia livre de adsorção reportados para diferentes tribossistemas.....	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	<i>atomic force microscopy</i> (microscopia de força atômica)
AISI	American Iron and Steel Institute
API	American Petroleum Institute
ASM	American Society for Metals
ATIEL	Association Technique de L'Industrie Europeene des Lubrifiants
AW	<i>antiwear</i> (antidesgaste)
DIN	Deutsches Institut für Normung
DLC	<i>diamond-like carbon</i> (carbono como diamante)
EDTA	<i>ethylenediaminetetraacetic acid</i> (ácido etilenodiaminotetraacético)
EDX	<i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> (espectroscopia de raios X por energia dispersiva)
EHL	<i>elastohydrodynamic lubrication</i> (lubrificação elastohidrodinâmica)
EP	extrema pressão
FTBO	<i>Fischer-Tropsch base oil</i> (óleo básico de Fischer-Tropsch)
GLP	gás liquefeito de petróleo
GTL	<i>gas-to-liquids</i> (gás para líquidos)
HCC	<i>hydrocracking</i> (hidrocraqueamento)
HDW	<i>hydrodewaxing</i> (hidrodesparafinação)
HIDW	<i>hydroisodewaxing</i> (hidroisodesparafinação)
IRG	International Research Group on Wear of Engineering Materials
IV	índice de viscosidade
LFS	Laboratório de Fenômenos de Superfície
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MoDTC	<i>molybdenum dialkyldithiocarbamate</i> (dialquilditiocarbamato de molibdênio)
MoDTP	<i>molybdenum dialkyldithiophosphate</i> (dialquilditiofosfato de molibdênio)
PAO	polialfaolefina
PIO	<i>poly-internal-olefin</i> (poliolefina interna)
SFA	<i>surface forces apparatus</i> (aparato de forças superficiais)
SRV	<i>Schwingung Reibung Verschleiß</i> (atrito e desgaste oscilatório)

XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> (espectroscopia de fotoelétrons por raios X)
ZDDP	<i>zinc dialkyldithiophosphate</i> (dialquilditiofosfato de zinco)

LISTA DE SÍMBOLOS

a	semieixo de contato na direção transversal
b	semieixo de contato na direção do movimento
C	fração molar
E	módulo de Young reduzido
F_N	força normal
F_T	força de atrito
g	força da gravidade
g_a	coeficiente de interação lateral
H	dureza Vickers
h	folga radial
$h_{\min}$	espessura mínima do filme lubrificante
K	coeficiente de desgaste adimensional
K_{ads}	constante de equilíbrio de adsorção
k	parâmetro de elipticidade
N	número de asperezas por unidade de área
P	carga suportada por unidade de comprimento do mancal
p	carga suportada por unidade de área
Q	taxa de desgaste
R	constante universal dos gases
r	raio de curvatura
R^2	coeficiente de determinação do modelo
R_a	rugosidade média
R_q	rugosidade média quadrática
R_t	profundidade da rugosidade
R_z	rugosidade média parcial
S	número de Sommerfeld
T	temperatura
U	velocidade de deslocamento
x	moléculas de solvente substituídas por cada molécula de adsorbato

W	força normal aplicada
α	coeficiente de pressão-viscosidade
ΔG_0	energia livre de Gibbs primária
ΔG_{ads}	energia livre de Gibbs da adsorção
ΔH	entalpia da adsorção
η	viscosidade dinâmica
η_0	viscosidade dinâmica a pressão atmosférica
θ	grau de cobertura da superfície
λ	espessura relativa do filme lubrificante
μ	coeficiente de atrito
μ_a	coeficiente de atrito proporcionado pelo adsorbato
μ_b	coeficiente de atrito proporcionado pelo óleo base
σ	rugosidade média quadrática combinada das superfícies
ω	velocidade angular

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1 CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA	24
2.2 ATRITO	27
2.3 DESGASTE	31
2.4 LUBRIFICAÇÃO.....	34
2.4.1 Regimes de lubrificação.....	35
2.4.1.1 Lubrificação hidrodinâmica	35
2.4.1.2 Lubrificação elastohidrodinâmica.....	35
2.4.1.3 Lubrificação limítrofe	36
2.4.1.4 Lubrificação mista	38
2.4.1.5 Curva de Stribeck.....	39
2.4.2 Desgaste por deslizamento lubrificado	43
2.5 ÓLEOS LUBRIFICANTES.....	46
2.5.1 Óleos básicos lubrificantes.....	46
2.5.1.1 Propriedades físicas, químicas e de desempenho	48
2.5.1.2 Composição e classificação.....	51
2.5.1.3 Processos de produção.....	54
2.5.2 Aditivos.....	60
2.5.2.1 Detergentes e dispersantes	61
2.5.2.2 Inibidores de oxidação	62
2.5.2.3 Melhoradores de índice de viscosidade	65
2.5.2.4 Abaixadores de ponto de fluidez.....	65
2.5.2.5 Antiespumantes	65
2.5.2.6 Inibidores de corrosão	66
2.5.2.7 Aditivos antidesgaste e de extrema pressão.....	66
2.5.2.8 Modificadores de atrito.....	67
2.6 CONSOLIDAÇÃO DA REVISÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO	72
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	73
3.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS E ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO	73
3.2 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS.....	75
3.3 MATERIAIS EMPREGADOS	81
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	85
4.1 RESULTADOS DE ATRITO	85
4.2 RESULTADOS DE DESGASTE	93

4.3 ANÁLISES DE SUPERFÍCIE.....	97
4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E ANÁLISE TERMODINÂMICA	105
4.5 ENSAIOS COMPLEMENTARES COM ÓLEOS NOVOS	113
4.6 ENSAIOS COM ÓLEOS ENVELHECIDOS.....	114
5 CONCLUSÕES.....	121
6 POSSIBILIDADES DE TRABALHOS FUTUROS	123
REFERÊNCIAS.....	125
APÊNDICE A – ENSAIOS TRIBOLÓGICOS REALIZADOS	132
APÊNDICE B – FRICTION AND WEAR PERFORMANCE OF MODTC- AND ESTER- CONTAINING LUBRICANTS OVER STEEL SURFACES UNDER RECIPROCATING CONDITIONS.....	140
APÊNDICE C – THE ROLE OF INTERFACIAL MEDIA COMPOSITION AND APPLIED NORMAL FORCE ON MODTC FRICTION REDUCTION EFFECTIVENESS.....	145

1 INTRODUÇÃO

Questões relacionadas ao atrito e ao desgaste têm sido uma preocupação da humanidade desde o desenvolvimento das primeiras civilizações. Da invenção da roda e do uso dos primeiros lubrificantes aos estudos de recobrimento e de microtexturização de superfícies, um significativo esforço tem sido investido em inovações que possibilitem vencer a resistência ao movimento (DOWSON, 1998, p. 1-3). Dados consolidados por Holmberg, Andersson e Erdemir (2012, p. 223-225) mostram que, num automóvel de passeio, em média, cerca de um terço do consumo total de energia se deve às perdas por atrito. Dessas perdas, um terço ocorre no sistema do motor. Diversos outros estudos foram realizados no sentido de quantificar os ganhos econômicos possíveis de se obter com a aplicação de princípios tribológicos, merecendo destaque entre esses o trabalho pioneiro de Jost (1966). O desgaste de peças e equipamentos é considerado uma das principais causas de perdas de materiais e de desempenho mecânico, e qualquer redução no desgaste pode ser acompanhada diretamente por diminuição de custos.

A tribologia engloba o estudo de fenômenos de atrito, desgaste e lubrificação. A visão clássica de atrito entre metais é relativamente simples. Quando se tem duas superfícies metálicas em contato, elas tendem a sofrer deformação plástica na área real de contato. Segundo esta visão, se as superfícies estiverem livres, ou seja, em contato não mediado por filmes de óxido ou por lubrificantes, ocorrerá uma forte adesão em todas as fases do processo de deslizamento. Desta forma irá ocorrer deformação plástica e ruptura das junções e, em consequência disso, desgaste e atrito significativos. (HUTCHINGS, 1992, p. 1-2)

Praticamente todas as máquinas modernas requerem o uso de lubrificantes. A geração de energia nestes equipamentos é obtida pelo uso de motores que, em sua maior parte, contêm peças metálicas em movimento relativo entre si. Nesta situação, pode ocorrer contato metal-a-metal levando à liberação de calor e à ocorrência de atrito e desgaste, o que resulta em perda de rendimento e limitação da vida útil.

A lubrificação de máquinas e equipamentos é uma forma eficiente de controlar desgaste e reduzir o atrito. Mais especificamente, num motor automotivo, a utilização de

lubrificantes para diminuição controlada do atrito entre partes móveis leva a um aumento de rendimento que pode se traduzir em ganho de potência ou otimização do consumo de combustível. Assim, esse raciocínio contribui para o entendimento de que o óleo lubrificante é parte integrante do sistema mecânico no qual está inserido e responsável direto pelo seu adequado funcionamento.

Dessa forma, a elaboração de um óleo lubrificante e o desempenho (durabilidade, potência e eficiência energética) do equipamento em que ele é utilizado estão intimamente ligados ao conhecimento dos fenômenos superficiais que ocorrem nas partes metálicas sujeitas a movimento relativo entre si.

A formação de um filme (líquido ou sólido) entre qualquer par de objetos que deslizam um sobre o outro é um fenômeno natural que pode ocorrer sem a intervenção humana. Entender, projetar e controlar a formação de filmes lubrificantes é um dos principais objetivos da tribologia.

O óleo de motor é uma mistura de óleos básicos selecionados (principalmente hidrocarbonetos) com aditivos, entre os quais podem ser encontrados os modificadores de atrito, que são compostos com capacidade de aderir às superfícies metálicas, proporcionando melhoria da lubrificação em condições mista e limítrofe. Outros compostos também apresentam influência nesse fenômeno, seja interagindo diretamente com o metal, reagindo com o aditivo no seio do óleo ou interferindo na formação do filme protetivo.

O objetivo do presente trabalho é o entendimento do comportamento tribológico de formulações lubrificantes compostas por dois diferentes óleos básicos (um hidrocarboneto e um éster sintéticos) e um aditivo à base de dialquilditiocarbamato de molibdênio em condições de movimento alternado, como o que ocorre no deslizamento entre os anéis do pistão e a camisa do cilindro, entre outras partes de um motor a combustão.

O trabalho tem como objetivos específicos a quantificação do atrito e do desgaste num sistema composto por uma esfera de aço em contato com um plano também de aço, entre os quais é interposto o óleo lubrificante. As variáveis independentes estudadas foram a composição do lubrificante, a temperatura do sistema e a magnitude da força normal aplicada.

As etapas do desenvolvimento experimental englobaram:

- formulação e caracterização (em termos de propriedades físicas e químicas) de óleos lubrificantes: etapa realizada em laboratórios do Centro de Pesquisas da Petrobras S.A.;
- testes tribológicos em equipamento Optimol SRV-4: etapa realizada no Laboratório de Fenômenos de Superfície da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo;
- caracterização superficial de corpos de prova antes e após os testes tribológicos, empregando medidas de dureza e de rugosidade, espectroscopia Raman, interferometria óptica e microscopia eletrônica de varredura: etapa realizada no Laboratório de Fenômenos de Superfície da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tribologia é a ciência que estuda os fenômenos de atrito, desgaste e lubrificação que ocorrem em interfaces de superfícies em movimento relativo entre si. Comparado com outros ramos da engenharia, trata-se de um campo relativamente novo, tendo sido definido de forma sistemática pela primeira vez em 1967 (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2014, p. 2). Apesar disso, a preocupação com os fenômenos tribológicos é bastante antiga, havendo inúmeros exemplos bem documentados de como a humanidade, desde o início da civilização, tem buscado formas de controlar atrito e desgaste (DOWSON, 1998, p. 21-46).

2.1 CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA

A preocupação com o atrito e temas relacionados a ele existe desde o surgimento das primeiras civilizações humanas, conforme documentado de forma abrangente por Dowson (1998). Uma das primeiras ocorrências do emprego de fenômenos tribológicos pelo homem foi talvez a geração de fogo, no Paleolítico, através do atritamento de pedaços de madeira uns contra os outros e da percussão de pedras de sílex. Desde então, podem ser relacionados inúmeros exemplos de participação da tribologia na evolução humana. Muitos desses exemplos têm como base a redução de atrito no transporte de pessoas e objetos (figura 2.1), incluindo a utilização de esquis, do rolamento sobre troncos de árvores e, posteriormente, a invenção da roda. Outros estão ligados à capacidade de furar, polir e cortar, ou seja, de trabalhar madeira e outros materiais por civilizações como a do Egito Antigo.

Os primeiros estudos documentados que se conhece sobre o atrito entre duas superfícies sólidas em contato foram realizados no século XVI por Leonardo da Vinci (DOWSON, 1998, p. 100-113). Nesses estudos, ele identificou a proporcionalidade entre

a força de atrito e a força normal aplicada. Identificou ainda que a força de atrito não dependia da área aparente de contato. (DOWSON, 1998, p. 103) Também destacou que a deformação plástica das asperezas exercia papel no fenômeno de atrito. Mais tarde, em 1699, Guillaume Amontons redescobriu essas duas leis — proporcionalidade entre força de atrito e força normal e independência entre força de atrito e área de contato aparente. Os experimentos de Amontons foram realizados com metais e madeira lubrificadas com gordura animal. (DOWSON, 1998, p. 160-165) A primeira lei, entretanto, também é seguida quando os contatos são não lubrificados, conforme ilustrado na figura 2.2. Nela, pode-se observar que o coeficiente de atrito permanece constante com a variação da força, isto é, ele é independente da força normal numa faixa de forças que varia com um fator de 10^6 (BOWDEN; TABOR, 1950, p. 99). O conjunto destas leis é comumente referido como Leis do Atrito de Amontons, de Amontons-Coulomb ou ainda Amontons-Da Vinci (SINATORA; TANAKA, 2007, p. 34-35).

Figura 2.1 – Registro da aspersão de lubrificante durante o transporte de um monumento egípcio – da tumba de Tehuti-Hetep, El-Bersheh, cerca de 1880 a.C. (DOWSON, 1998, p. 38)

Posteriormente, na França, Coulomb confirmou as duas primeiras leis do atrito e postulou uma terceira, determinando a independência entre a força de atrito e a velocidade de deslizamento. Coulomb sugeriu que o tempo de contato entre corpos, a deformação plástica, a adesão e a topografia (figura 2.3) fossem fatores importantes na determinação do coeficiente de atrito. (COULOMB, 1821; HUTCHINGS, 1992, p. 25-26)

Figura 2.2 – Variação do coeficiente de atrito em função da força normal para o deslizamento não-lubrificado de aço sobre alumínio em ar (traduzido de Bowden e Tabor, 1950, p. 99)

Figura 2.3 – Interpenetração de asperezas das superfícies segundo Coulomb (1821, pl. II)

Bowden e Tabor (1950) recuperaram as ideias de Amontons e Coulomb, sintetizando-as na forma de um modelo no qual o coeficiente de atrito é a soma do coeficiente de atrito por efeito da adesão e do coeficiente de atrito por efeito da deformação. Os autores também mostraram que as leis nem sempre são obedecidas. Como sugerido pela primeira lei de Amontons, Bowden e Tabor colocam que a variação da força implica diretamente na mudança da área real de contato, pois o aumento da força aplicada faz com que mais asperezas da superfície entrem em contato. Dessa

forma, o aumento da força aplicada, ao ser suportado por uma área maior, não teria efeito no coeficiente de atrito. Porém, fatores como deformação plástica na superfície podem fazer com que a alteração na área real de contato não seja proporcional à alteração na força normal, causando assim alteração no coeficiente de atrito.

Ainda hoje as leis postuladas por Amontons e Coulomb são aceitas no estudo da tribologia devido a estas abordagens desenvolvidas por Bowden e Tabor, com o entendimento dos mecanismos de adesão e deformação plástica.

2.2 ATRITO

O termo “atrito” é genericamente utilizado para descrever a dissipação de energia em diversas situações envolvendo o contato entre corpos ou substâncias com tendência ao movimento. Uma forma bastante comum para a classificação do atrito entre sólidos está relacionada com a ocorrência ou não do movimento relativo das superfícies. Neste caso, define-se o atrito estático como sendo a força (associada à energia dissipada) necessária para iniciar o movimento relativo das superfícies, e o atrito dinâmico como sendo a força resistente (também associada à energia dissipada) atuante ao longo de um movimento já existente (ASM HANDBOOK, 1992).

O atrito estático historicamente é relacionado à adesão e à quebra de ligações entre átomos de superfícies opostas. Tal fenômeno, porém, pode não ser sempre o caso, abrindo espaço para a proposição alternativa de que o atrito estático se dá pela repulsão entre asperezas que se interpenetram em ambas as superfícies envolvidas. Estas duas possíveis explicações para a ocorrência do atrito estático estão ilustradas na figura 2.4. (BLAU, 2009, p. 132)

Por outro lado, de acordo com o tipo do movimento relativo das superfícies em contato, o atrito dinâmico pode também ser dividido em duas classes, ilustradas na figura 2.5: atrito de deslizamento e atrito de rolamento, sendo que os níveis de atrito de rolamento são frequentemente muito menores do que os de deslizamento.

Figura 2.4 – Ilustração de dois argumentos para a ocorrência de atrito estático: forças adesivas entre as superfícies e forças repulsivas entre asperezas (traduzido de BLAU, 2009, p. 132)

Figura 2.5 – Tipos de movimento relativo entre superfícies: (a) rolamento e (b) deslizamento (PROFITO, 2010, p. 44)

Um dos mais clássicos modelos para o atrito foi desenvolvido por Bowden e Tabor (1950), que dividiram a força que se opõe ao movimento em um componente devido à adesão e outro devido à deformação. Tal modelo considera, no seu desenvolvimento, a existência de uma área real de contato entre as superfícies e propõe uma explicação para

a ocorrência da dissipação de energia devida ao atrito.

Greenwood e Williamson (1966) empregaram modelo estatístico para descrever a topografia da superfície (altura dos picos) e, assim, descrever a área real de contato entre superfícies. Tal abordagem permitiu que se explicasse a primeira lei do atrito a partir do aumento da área real de contato proporcionalmente ao aumento da força aplicada.

O atrito costuma ser apresentado em termos do coeficiente de atrito (μ), o qual é a razão entre a força tangencial (força de atrito, F_T) e a força normal (F_N):

$$\mu = \frac{F_T}{F_N}$$

A energia de atrito é gerada pela força de atrito que se opõe ao movimento durante o deslizamento. Também pode ser vista como o trabalho que deve ser realizado para manter o deslizamento entre as superfícies. A energia de atrito é relacionada com a dissipação da energia, que ocorre em parte como geração de calor e ruído.

Outra forma de dissipação ocorre quando o material armazena a energia de atrito na forma de deformação plástica, deformação elástica e trincas (STOLARSKI, 1990). O desgaste por deslizamento das superfícies está diretamente relacionado aos fenômenos tribológicos que ocorrem na interface — como o atrito e a remoção de material — causados pela interação das asperezas. No desgaste por deslizamento, uma parte da energia é dissipada na forma de calor, outra resulta no desgaste das superfícies de deslizamento e outra parte ainda é acumulada por meio de deformação subsuperficial.

É interessante notar que, na literatura (ASM HANDBOOK, 1992; HUTCHINGS, 1992; WILLIAMS, 1995; STACHOWIAK; BATCHELOR, 2014), são encontradas definições de atrito que diferem ligeiramente entre si, ora dando ênfase ao seu comportamento como uma força, ora dando ênfase ao seu comportamento como uma forma de energia.

Blencoe e Williams (1997) ao realizarem uma abordagem teórica do atrito, salientaram que, conforme apontado por Archard (1957), a grande maioria dos contatos tribológicos é solicitada não uma única vez mas milhares de vezes e, embora seja razoável supor contato plástico nos primeiros ciclos, não há motivo para supor que este comportamento continue indefinidamente, podendo ocorrer mudança para contato elástico. Citam o estudo de contato entre superfícies como as estudadas por Greenwood

e Williamson (1966) e ilustradas na figura 2.6 para tecer considerações sobre o comportamento do coeficiente de atrito em função de propriedades do sistema tribológico. Um dos pontos a notar é que, embora se possa esperar uma distribuição gaussiana para o conjunto das asperezas como um todo, é razoável modelar as asperezas mais proeminentes por uma distribuição exponencial. Neste caso, e somente neste caso, a área real de contato aumenta com o aumento da carga de forma a manter constante o coeficiente de atrito. Em situações mais genéricas, porém, tal pode não ocorrer: com o aumento da carga, aumentam os pontos de contato e aumenta a diferença entre as distribuições exponencial e real de asperezas (figura 2.7).

Figura 2.6 – Condições de contato idealizadas. Na figura, para efeito de análise, todas as asperezas foram concentradas na superfície superior. Além disso, ambas as superfícies são apresentadas revestidas por uma camada limítrofe de lubrificante. (traduzido de Blencoe e Williams, 1997, p. 723)

Outro aspecto considerado por Blencoe e Williams (1997) é a relação entre a tensão de cisalhamento e a pressão média de contato. Uma forma simples de quantificar o coeficiente de atrito é justamente através da razão entre a tensão de cisalhamento e a pressão média de contato. Diante do exposto, pode-se deduzir que a relação entre essas variáveis precisa ser linear para que o coeficiente de atrito seja constante. Tal linearidade é encontrada em muitos sistemas, mas absolutamente não em todos, e os autores citam o exemplo do ácido esteárico, cuja relação entre a tensão de cisalhamento e a pressão de contato é modelada por uma equação quadrática, levando a uma variação do atrito com a carga (figura 2.8). Finalmente, os autores lançam mão de soluções

coloidais para exemplificar situações em que este tipo de não-linearidade é encontrado, levando a variações no coeficiente de atrito do sistema: quando a relação entre a tensão de cisalhamento e a pressão de contato não é linear, o coeficiente de atrito é dependente da pressão de contato. Dessa forma, Blencoe e Williams fornecem um embasamento teórico para a não-constância do coeficiente de atrito, principalmente em solicitações cíclicas e com cargas elevadas como as encontradas na lubrificação limítrofe, em função de aspectos topográficos e reológicos, e demonstram a ocorrência desse fenômeno na prática.

Figura 2.7 – Modelos de distribuição de asperezas (adaptado de Blencoe e Williams, 1997, p. 724)

2.3 DESGASTE

O desgaste pode ser definido como o dano sofrido pelo material, muitas vezes envolvendo perda progressiva de massa ou de volume, devido ao movimento relativo de superfícies que se encontram em contato (HUTCHINGS, 1992, p. 1).

Figura 2.8 – Influência do tipo de relação entre tensão de cisalhamento e pressão média de contato no coeficiente de atrito. Curva A: relação linear; curva B: relação quadrática. (traduzido de Blencoe e Williams, 1997, p. 726)

Qualquer equipamento que tenha partes móveis está sujeito a desgaste. Entre as condições que podem levar ao desgaste, tem-se o contato direto entre as superfícies (adesão), o contato da superfície por abrasão e erosão devido a ataque corrosivo. Além desses modos, pode-se citar ainda o desgaste por fadiga de contato, em que as partes estão sujeitas a ciclos sucessivos de solicitação por longos períodos. (RIZVI, 2009, p. 158)

Durante o processo de desgaste, alguns fenômenos podem ocorrer, seja separadamente ou combinados:

- abrasão: remoção de material por sulcamento e corte ocasionados por partículas duras de desgaste;
- adesão: formação e posterior rompimento de ligações adesivas interfaciais ou transferência de material de uma superfície para outra;
- fadiga: fadiga mecânica e posterior formação de trincas em regiões da superfície e tensões cíclicas, que resultam na separação do material;
- deformação plástica: ocasionada pela interação entre as asperezas das superfícies em contato, sob influência das variáveis tribológicas do sistema (força aplicada, rugosidade, velocidade de deslizamento etc.);
- reações triboquímicas: formação de produtos de reações químicas nas interfaces como resultado da interação entre os elementos do tribossistema.

A falha do componente ou do material pode ocorrer devido à deformação plástica, à formação e propagação de trincas, ao desgaste e também à corrosão do material. Esses modos de falha podem ser afetados por fenômenos tribológicos que ocorrem durante o deslizamento, sendo que o dano ocasionado na superfície ocorre devido à operação destas formas de desgaste. Apesar de vários fatores atuarem simultaneamente, frequentemente um deles ocorre de forma predominante durante o desgaste. É comum a classificação do tipo de desgaste em função do mecanismo: assim, tem-se o desgaste adesivo, caracterizado pela ocorrência predominante (mas não necessariamente exclusiva) do mecanismo de adesão, e o desgaste abrasivo, caracterizado pela ocorrência predominante (mas também não necessariamente exclusiva) do mecanismo de abrasão.

Entre as formas de se quantificar o desgaste por deslizamento, podem ser citadas a variação do volume ou da massa do corpo em função do tempo de deslizamento ou da distância deslizada.

No campo de modelagem do fenômeno de desgaste, merece destaque o trabalho de Archard (1957) que, através do estudo do deslizamento entre superfícies planas (no nível macroscópico), postulou a seguinte relação para a taxa de desgaste:

$$Q = \frac{K \cdot W}{H}$$

onde Q é a taxa de desgaste (volume desgastado por distância deslizada), K é o coeficiente de desgaste adimensional, W é a força normal aplicada e H é a dureza Vickers da superfície mais mole. Note-se, na equação, a introdução do coeficiente K , o qual pode ser empregado para comparar a severidade do desgaste em diferentes sistemas ou condições. O coeficiente pode ser interpretado como a fração total dos contatos entre as superfícies que resulta em desgaste.

2.4 LUBRIFICAÇÃO

O problema do controle de atrito e desgaste em sistemas sujeitos ao contato entre partes móveis pode ser abordado de diferentes maneiras, incluindo: o projeto de peças com dimensões e materiais robustos o suficiente para fazer frente às perdas por desgaste; o emprego de superfícies que, seja por sua composição, recobrimento ou acabamento, propiciem melhor desempenho tribológico; o emprego de lubrificantes. Muitas vezes, mais de uma dessas abordagens é feita simultaneamente, como demonstrado no trabalho de Neville et al. (2007), que explora a existência de sinergias entre superfícies com diferentes formas de recobrimento e a utilização de lubrificantes.

Lubrificantes são substâncias, fluidas ou sólidas, que, quando interpostas entre duas superfícies em movimento relativo entre si, têm como função principal proporcionar a diminuição do atrito e do desgaste. A esse efeito se dá o nome de lubrificação. A lubrificação pode ser entendida como uma forma de distribuição das cargas que atuam sobre o tribossistema, de forma que as forças existentes não sejam suportadas exclusivamente pelo contato direto entre as asperezas presentes na interface de contato. Também pode ser entendida como uma forma de redução da tensão de cisalhamento atuante na superfície (HUTCHINGS, 1992, p. 33; BLENCOE; WILLIAMS, 1997, p. 724).

De acordo com as condições do sistema tribológico, diferentes regimes de lubrificação costumam ser definidos, conforme detalhado na seção 2.4.1 a seguir.

2.4.1 Regimes de lubrificação

As condições de lubrificação de qualquer tribossistema dependem essencialmente do carregamento, da velocidade, das propriedades do lubrificante, da geometria de contato e da rugosidade das superfícies consideradas (PROFITO, 2010, p. 47). De acordo com essas propriedades, o sistema tribológico pode desenvolver um entre quatro regimes de lubrificação classicamente definidos (HAMROCK; SCHIMID; JACOBSON, 2004): hidrodinâmico, elastohidrodinâmico, limítrofe e misto.

2.4.1.1 Lubrificação hidrodinâmica

O regime de lubrificação hidrodinâmica é caracterizado por uma espessura do filme lubrificante suficientemente elevada para evitar o contato direto entre asperezas. Dessa forma, todo o carregamento externo atuante no sistema é suportado pelo campo de pressões hidrodinâmicas desenvolvidas pelo fluido. A magnitude das pressões geradas nesse regime de lubrificação é geralmente insuficiente para causar deformações elásticas significativas nas superfícies. (HAMROCK; SCHIMID; JACOBSON, 2004) Assim, admite-se que as superfícies têm um comportamento rígido e se desprezam os efeitos da pressão na viscosidade do lubrificante.

A modelagem de sistemas hidrodinâmicos pode ser feita empregando princípios de mecânica dos fluidos (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2014, p. 105). Dentre as propriedades do fluido, a viscosidade é aquela com maior importância nesse regime de lubrificação.

Ao regime de lubrificação hidrodinâmica costumam estar associados os níveis mais baixos de desgaste, bem como baixos níveis de atrito. Não obstante, se o regime hidrodinâmico for obtido com a utilização de um fluido de viscosidade demasiadamente elevada, isso pode acarretar em elevadas perdas de energia por arrasto hidrodinâmico.

2.4.1.2 Lubrificação elastohidrodinâmica

O regime de lubrificação elastohidrodinâmica (EHL) é caracterizado por deformações elásticas significativas em pelo menos uma das superfícies. Na lubrificação

elastohidrodinâmica ideal, apesar de haver deformação, não ocorre contato direto entre asperezas. Este regime é mais comumente desenvolvido em sistemas com contato não-conforme e pode ser entendido como um caso limite da lubrificação hidrodinâmica em que a superfície não pode mais ser considerada rígida e, além disso, ocorre aumento local da viscosidade do fluido em decorrência da maior pressão de contato. (SPIKES, 2014)

2.4.1.3 Lubrificação limítrofe

O regime de lubrificação limítrofe é caracterizado pela ausência de filme lubrificante espesso entre as superfícies, que ficam separadas entre si apenas pela presença de alguma camada tribológica de dimensão molecular aderida nas interfaces. Dessa forma, todo o carregamento externo atuante no sistema é suportado pela interação das moléculas que compõem o tribofilme ou, na eventual ausência dessas, pelo contato direto entre asperezas. Os valores de coeficiente de atrito característicos desse regime são geralmente maiores do que os observados no regime hidrodinâmico, apesar de ainda inferiores aos relacionados com sistemas não lubrificados. (HSU; GATES, 2005)

No regime limítrofe, o atrito é independente da viscosidade do fluido lubrificante empregado e depende basicamente das propriedades físico-químicas do filme molecular, o qual pode se originar principalmente da presença de aditivos e da formação de óxidos nas superfícies de contato. A lubrificação limítrofe é o mais empírico dos regimes, existindo poucos modelos matemáticos para ela, os quais servem apenas como orientação qualitativa em projetos de engenharia.

Uma abrangente revisão dos fenômenos de lubrificação limítrofe, e particularmente do mecanismo e da natureza de filmes limítrofes redutores de atrito, foi feita por Spikes (1993). O autor baseia seu trabalho no conceito de lubrificação limítrofe como aquela encontrada em um sistema com lubrificação líquida em que a carga é suportada principalmente não por ação hidrodinâmica, mas por filmes limítrofes (*boundary films*) formados por interação física ou química entre os sólidos e o líquido. Embora o artigo tenha foco na lubrificação idealmente limítrofe, Spikes (1993, p. 332) salienta que, na prática, é mais comum a ocorrência de um regime misto (conforme item 2.4.1.4 a seguir), em que parte da carga é suportada pelos filmes limítrofes e parte por pressão hidrodinâmica.

O estudo e o reconhecimento da importância da lubrificação limítrofe historicamente dependeram da definição de modelos e conceitos de formação de películas lubrificantes. Tais modelos surgiram a partir da década de 1920 envolvendo conceitos como o de oleosidade (*oiliness*). As décadas seguintes passaram a explorar o efeito de fenômenos de adsorção na lubrificação e levantaram a questão, entre outras, de que os filmes lubrificantes seriam adsorvidos em monocamadas ou multicamadas. Na década de 1940 iniciaram-se estudos que levaram à atual divisão de aditivos para lubrificação limítrofe em três classes: modificadores (ou redutores) de atrito, agentes antidesgaste (AW) e agentes de extrema pressão (EP). Nesta mesma época, iniciaram-se os estudos de aditivos para redução de desgaste. (SPIKES, 1993, p. 332-333) Estes e outros aditivos tipicamente empregados em lubrificantes são assunto da seção 2.5.2 do presente trabalho.

As décadas seguintes presenciaram uma evolução do entendimento de mecanismos superficiais propiciada, em grande parte, pelo desenvolvimento de novas técnicas analíticas e pela evolução de técnicas já existentes (SPIKES, 1993, p. 334). Como exemplo dessas técnicas, podem ser citados o aparato de forças superficiais (*surface forces apparatus*, SFA), a microscopia de força atômica (*atomic force microscopy*, AFM), a microscopia por tunelamento, a interferometria ótica e a elipsometria. A isso, somou-se o desenvolvimento de experimentos com análises *in situ* em que, numa configuração típica, um dos corpos do par tribológico é um plano transparente através do qual a zona de contato pode ser observada durante a realização do ensaio. Todas essas técnicas permitiram conhecer características antes inexploradas de filmes tribológicos, e particularmente facilitaram o estudo da evolução desses filmes ao longo do tempo e de diferentes condições de contato.

Mais além, o trabalho de revisão realizado por Spikes (1993, p. 334-342) aponta três principais mecanismos de oleosidade, sendo possível relacionar cada um deles a um mecanismo proposto de lubrificação limítrofe:

- adsorção em monocamada (modelo de Hardy);
- modificação de viscosidade em múltiplas camadas próximas à superfície (modelo de Kingsbury);
- camada viscosa ou pastosa formada por produtos de reação (modelo de Deeley).

Há indícios de que cada um destes mecanismos desempenha um papel relevante em sistemas práticos, sendo a importância relativa deles dependente do sistema e das condições de contato. Um resultado interessante reportado por Bowden e Tabor (1950, p. 185-187) para o ácido esteárico sugere que, estando presente um filme do lubrificante, uma única camada é suficiente para propiciar o efeito de redução do atrito, mas que camadas adicionais conferem uma maior persistência do filme e, portanto, da característica tribológica (figura 2.9). Nesse caso, o ácido esteárico foi depositado de maneira controlada na superfície através do método de Langmuir-Blodgett, que consiste em imersões e retiradas consecutivas do substrato numa subfase contendo uma monocamada sobrenadante da substância de interesse (PETERSON, 1990, p. 379-380).

Figura 2.9 – Atrito e durabilidade da camada de ácido esteárico (traduzido de BOWDEN e TABOR, 1950, p. 187)

2.4.1.4 Lubrificação mista

O regime de lubrificação mista é caracterizado por espessuras de filme lubrificante insuficientes para garantir a separação completa entre as superfícies. Dessa forma, o carregamento exercido sobre o sistema é suportado em parte pelo lubrificante e

em parte pelo contato entre o filme limítrofe que recobre as asperezas. Assim, pode-se dizer que há uma combinação de efeitos inerentes aos regimes tanto hidrodinâmico quanto limítrofe, podendo a lubrificação mista ser considerada uma condição intermediária entre ambas.

É interessante notar que, como lembrado por Spikes (1993, p. 332) e por Stachowiak e Batchelor (2014, p. 334), na prática a ocorrência de lubrificação limítrofe ou de lubrificação elastohidrodinâmica ideais é difícil, pois as superfícies reais apresentam rugosidades em suas superfícies que acarretam uma variabilidade dos contatos ao longo do movimento. Dessa forma, em lugar dos regimes limítrofe ou elastohidrodinâmico, seria mais comum a ocorrência da lubrificação mista. Isso posto, porém, não invalida o estudo independente de cada regime de lubrificação, apoiado no entendimento de cada condição tribológica levará à predominância de um tipo de regime.

2.4.1.5 Curva de Stribeck

A curva de Stribeck (figura 2.10) é uma forma gráfica de ilustrar e de identificar os diferentes regimes de lubrificação. Suas características exatas dependem das condições do sistema e, particularmente, do tipo de contato (conforme ou não-conforme). Este tipo de curva característica deve seu nome a Richard Stribeck, professor alemão que realizou uma série de experimentos envolvendo rolamentos entre o final do século XIX e o início do século XX (JACOBSON, 2003, p. 781; DOWSON, 1998, p. 344-345).

Em seu trabalho clássico, Stribeck¹ (1902 apud JACOBSON, 2003, p. 785-787) publicou um gráfico com diversas curvas de coeficiente de atrito em rolamentos lubrificados em função da velocidade de rotação, cada curva correspondendo a uma pressão de carregamento, o qual pode ser visto na figura 2.11. Foi apenas mais tarde que outro pesquisador, Ludwig Gümbel, analisando os dados de Stribeck, observou que as diferentes curvas deste podiam ser resumidas numa única ao se colocar a grandeza adequada no eixo das abcissas. Gümbel propôs a grandeza $\eta \cdot \omega / p$, onde η é a viscosidade dinâmica do lubrificante, ω é a velocidade angular e p é a carga aplicada por

¹ STRIBECK, R., Die wesentlichen Eigenschaften der Gleit- und Rollenlager. **Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure**, v. 46, p. 1341-1348 (parte I), p. 1432-1438 (parte II), p. 1463-1470 (parte III). 1902.

unidade de área. (DOWSON, 1998, p. 345)

Figura 2.10 – Uma representação da curva de Stribeck (traduzido de Hamrock, Schmid e Jacobson, 2004)

É válido notar que, apesar de terem se consagrado com o nome de “curvas de Stribeck”, esse pesquisador não foi o único e tampouco o primeiro a realizar estudos nesse sentido. Alguns anos antes, outro alemão, Adolf Martens, já publicara as “curvas de regime de atrito” ilustradas na figura 2.12, em que o coeficiente de atrito em rolamentos é apresentado como função da pressão de carga. (MARTENS, 1899, p. 17)

Curvas de Stribeck (ou curvas tipo Stribeck) mais atuais apresentam, nas ordenadas, o coeficiente de atrito em condição de regime permanente, enquanto que diferentes parâmetros podem ser colocados nas abscissas, sendo dois dos mais usuais:

- $\eta \cdot U/W$, onde η é a viscosidade dinâmica do lubrificante, U é a velocidade do deslocamento e W é a força normal aplicada (uma definição similar à do parâmetro de Gumbel acima);
- $\lambda = h_{min}/\sigma$, onde h_{min} é a menor espessura do filme lubrificante, σ é a rugosidade média quadrática combinada das duas superfícies e λ é um parâmetro adimensional que mede a espessura relativa do filme.

Figura 2.11 – “Curvas de Stribeck” originais: coeficiente de atrito em função da velocidade para diferentes pressões de carregamento

Figura 2.12 – “Curvas de regime de atrito” publicadas por Martens (1899, p. 17)

Outro parâmetro eventualmente encontrado na abscissa de uma curva de Stribeck é o número de Sommerfeld, grandeza adimensional que encontra aplicação no cálculo de mancais. Sua definição mais comum é através da equação:

$$S = \left(\frac{h^2}{r^2} \right) \cdot \frac{P}{\eta \cdot U}$$

onde S é o número de Sommerfeld, r é o raio do eixo do mancal, h é a folga radial, P é a carga suportada por unidade de comprimento do mancal, η é a viscosidade dinâmica do lubrificante, U é a velocidade periférica de deslocamento (HUTCHINGS, 1992, p. 64-65; STACHOWIAK; BATCHELOR, 2014, p. 158-159). O número de Sommerfeld é um parâmetro de projeto, relacionado com as dimensões do mancal e a excentricidade do seu eixo, e empregado como indicativo da carga que pode ser suportada pelo mancal.

O parâmetro λ definido acima pode ser considerado um indicador do tipo de regime de lubrificação desenvolvido: valores menores que a unidade para esse parâmetro correspondem ao regime limítrofe, enquanto que a região hidrodinâmica predomina para valores maiores do que três. Para valores de λ entre um e três, o regime pode ser admitido como misto. Interferometria de filmes ultrafinos tem sido utilizada em laboratório para a medição da espessura do filme lubrificante e, conseqüentemente, do parâmetro λ (GUANGTENG; SPIKES, 1997, p. 462). Em casos onde essa medição direta não é possível, o parâmetro λ pode ser estimado a partir de modelo empírico de forma a permitir ao menos a determinação do regime de lubrificação esperada em uma determinada condição. Nesse sentido, tem aplicação a equação de Hamrock-Dowson para lubrificação elastohidrodinâmica, dada por:

$$\lambda = \frac{h_{min}}{\sigma} = 3,63 \cdot \left(\frac{U \cdot \eta_0}{E \cdot r} \right)^{0,68} \cdot (\alpha \cdot E)^{0,49} \cdot \left(\frac{W}{E \cdot r^2} \right)^{-0,073} \cdot (1 - e^{-0,68 \cdot k})$$

onde: h_{min} é a espessura mínima do filme (m); U é a velocidade do arrasto (m/s), igual à média da velocidade dos dois corpos; η_0 é a viscosidade dinâmica do fluido a pressão atmosférica (Pa.s); E é o módulo de Young reduzido (Pa); r é o raio de curvatura reduzido (m); α é o coeficiente de pressão-viscosidade (m²/N), W é a carga de contato (N); e k é o parâmetro de elipticidade, definido como $k = a/b$, onde a é o semieixo de contato na direção transversal e b é o semieixo de contato na direção do movimento. (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2014, p. 324).

A equação de Hamrock-Dowson, tendo sido desenvolvida para lubrificação elastohidrodinâmica, pode ser empregada para, dados os parâmetros do sistema, determinar qual o regime desenvolvido em condição permanente, pois permite calcular em que faixa de valores se situa o parâmetro λ .

2.4.2 Desgaste por deslizamento lubrificado

Conforme exposto no item 2.4.1, a espessura relativa do filme (parâmetro λ) determina o regime de lubrificação. Em condições de regime hidrodinâmico ou elastohidrodinâmico, há separação completa entre as superfícies, evitando o contato entre as asperezas, e assim a taxa de desgaste tende a ser bastante baixa. À medida que λ

assume valores menores que três, porém, algum contato entre asperezas pode ocorrer, caracterizando o regime de lubrificação mista. Nesse caso, a taxa de desgaste será inevitavelmente maior que a existente em condições hidrodinâmicas. As taxas de desgaste tendem a ser ainda maiores para valores de λ menores que a unidade (regime limítrofe); nessa situação, o papel dos aditivos antidesgaste e de extrema-pressão (ver item 2.5.2.7) assume maior importância na mitigação do desgaste. (HUTCHINGS, 1992, p. 105-106)

Embora valores reais de taxa de desgaste e de coeficiente de desgaste variem consideravelmente em função do sistema, pode-se identificar, como tendência geral, uma relação inversamente proporcional entre o coeficiente de desgaste K (capítulo 2.3) e o parâmetro λ (HUTCHINGS, 1992, p. 106).

Uma forma de representação de dados de desgaste lubrificado é através do chamado diagrama de transição IRG, desenvolvido pelo International Research Group on Wear of Engineering Materials, que apresenta a disposição de regimes de desgaste num gráfico com coordenadas de carga normal e velocidade de deslizamento. (SCHIPPER; GEE, 1995, p. 28-30). A figura 2.13 mostra o exemplo de um desses diagramas para um par consistindo de aço sobre aço (GEE; BEGELINGER; SALOMON, 1984, p. 108). O diagrama esquemático da figura 2.14, ao mostrar uma curva de Stribeck juntamente com um gráfico de coeficiente de desgaste, também permite uma análise interessante do problema. Embora atrito e desgaste não estejam relacionados *a priori*, observa-se, para superfícies em contato íntimo (regimes limítrofe e elastohidrodinâmico) uma tendência à diminuição tanto do atrito quanto do desgaste com o aumento da espessura relativa do filme (diminuição do contato direto entre as asperezas). Tal tendência, porém, não pode ser extrapolada para o regime hidrodinâmico, em que outros fenômenos adquirem importância: o desgaste passa a ser mais dependente da fadiga do material e o atrito, da viscosidade do fluido lubrificante.

Figura 2.13 – Exemplo de um diagrama de transição de desgaste lubrificado (traduzido de Gee, Begelinger e Salomon, 1984, p. 108)

Figura 2.14 – Regimes de lubrificação e desgaste no deslizamento lubrificado de metais em função da rugosidade relativa (traduzido de Czichos e Habig, 1984, p. 137)

2.5 ÓLEOS LUBRIFICANTES

Conforme exposto na seção 2.4, lubrificantes são substâncias que atuam para a redução de atrito e desgaste através da sua interposição entre superfícies em movimento relativo entre si, separando-as. Dessa forma, evidencia-se a relação primordial entre o lubrificante e as propriedades tribológicas do sistema. Outros aspectos importantes do lubrificante são sua resistência à degradação (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2014, p. 11), sua capacidade de transferência de calor e de controle da corrosão.

Óleos lubrificantes utilizados em sistemas automotivos são compostos por uma mistura de óleos básicos e aditivos. O tipo e a concentração exata dos componentes são característicos de cada formulação específica e estão relacionados com o nível de desempenho desejado.

2.5.1 Óleos básicos lubrificantes

Na indústria de lubrificantes para aplicações automotivas e industriais, óleos básicos são os componentes que, misturados com aditivos, vão gerar os lubrificantes acabados. São os constituintes de maior proporção na formulação dos óleos lubrificantes (cerca de 60 a 100%, dependendo da aplicação) e são obtidos, na maioria dos casos, através do processamento de petróleos. Eles podem ser classificados, primariamente, em óleos minerais ou sintéticos, em função da fonte ou do processo pelo qual são produzidos.

Os óleos básicos minerais são obtidos através da destilação e do refino do petróleo, representando cerca de 2% do total dos derivados. Diferem da maioria dos demais produtos de petróleo pois não são queimados ou destruídos em curto prazo, devendo se manter estáveis por longos períodos, garantindo o funcionamento adequado do equipamento. São misturas complexas de hidrocarbonetos parafínicos (alcanos lineares ou ramificados), naftênicos (cicloalcanos com cadeias laterais) e aromáticos (principalmente alquil-benzenos), contendo geralmente quinze ou mais átomos de carbono por molécula. Hidrocarbonetos menores normalmente não são encontrados em

óleos básicos, pois a sua presença acarretaria alta volatilidade, baixo ponto de fulgor e baixa viscosidade. Tipicamente, os óleos básicos se originam de frações de destilação a vácuo e de óleos desasfaltados, obtidas a partir de petróleos selecionados e submetidas a processos de refino que visam à remoção ou à transformação de compostos indesejáveis. A composição dos óleos básicos tem influência direta sobre o desempenho dos lubrificantes formulados. (FARAH, 2012, p. 230)

Os óleos básicos minerais podem ser classificados pelo tipo de processo de obtenção. Dentre esses, o mais tradicional é a extração por solventes, chamado de rota convencional, onde compostos indesejáveis como aromáticos, naftênicos e nitrogenados são removidos, aumentando-se o índice de viscosidade e melhorando-se a estabilidade dos produtos. Este processo também inclui etapas de desparafinação e de hidroacabamento, pois somente a extração por solvente não é suficiente para remover todos os produtos indesejáveis. Outros processos são chamados de não-convencionais e entre estes estão incluídos os processos que se baseiam em etapas mais severas de hidrogenação, onde as moléculas de hidrocarbonetos são craqueadas e saturadas, obtendo-se produtos de elevados índice de viscosidade e estabilidade. (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006, p. 27)

Os óleos básicos sintéticos são produzidos principalmente nas indústrias petroquímicas e oleoquímicas através de reações químicas, onde se busca obter produtos com propriedades adequadas às funções lubrificantes. Dentre os básicos sintéticos empregados, os de maior uso são as polialfaolefinas, isoparafinas (alcanos ramificados) obtidas a partir da oligomerização de hidrocarbonetos de cadeias curtas. Em geral, as polialfaolefinas sintéticas têm como vantagens sobre os básicos minerais a maior estabilidade térmica e à oxidação, melhores propriedades a baixas temperaturas e menor volatilidade. Em contrapartida, os básicos minerais são muito mais baratos do que os sintéticos e apresentam melhor poder de solvência. Outra classe de óleos básicos que tem encontrado crescente utilização é a dos ésteres, que engloba moléculas obtidas a partir de diferentes matérias-primas (tanto renováveis quanto não-renováveis) e processos produtivos. (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006, p. 19-27) A figura 2.15 ilustra moléculas típicas representativas de uma polialfaolefina e de um éster sintético.

Figura 2.15 – Moléculas típicas encontradas em óleos básicos: (a) ditridecil adipato, um diéster; (b) uma polialfaolefina

2.5.1.1 Propriedades físicas, químicas e de desempenho

Para o bom desempenho das funções do lubrificante e para a garantia da segurança no manuseio, os óleos básicos devem apresentar determinadas características de qualidade (LANSDOWN, 1996, p. 29; FARAH, 2012, p. 231-232), algumas das quais são discutidas brevemente a seguir.

Aparência. Ligada à homogeneidade do produto. A aparência límpida, isenta de material em suspensão, indica a ausência de parafinas cristalizadas e de contaminantes grosseiros no óleo.

Cor. Embora em geral não seja diretamente determinante do desempenho do produto, essa característica visual é utilizada na padronização da produção e na indicação do estado de oxidação do óleo lubrificante. A cor está relacionada com o grau de refino do produto. Sua alteração em relação à cor típica esperada pode indicar contaminação ou degradação do óleo.

Ponto de fulgor. É a menor temperatura na qual uma amostra de óleo desprende vapor em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar quando se aproxima uma pequena chama de sua superfície, sob condições padronizadas de ensaio. Sendo uma medida da inflamabilidade do óleo, é um parâmetro importante para o manuseio e a utilização do produto com segurança.

Viscosidade. É uma das características mais importantes no que diz respeito ao efeito lubrificante do óleo quando em regime hidrodinâmico. Representa a resistência que o fluido oferece ao escoamento ou a resistência interna oferecida pelas moléculas de um fluido quando expostas a uma tensão de cisalhamento. A manutenção de um filme

lubrificante entre duas peças em movimento relativo reduz o atrito e minimiza o desgaste das peças.

Índice de viscosidade. É uma medida, baseada numa escala arbitrária, da variação da viscosidade com a temperatura. Quanto maior o valor do índice de viscosidade (IV), menor é essa variação. Isto pode ser visualizado no gráfico da figura 2.16. A utilização de um óleo com elevado índice de viscosidade favorece a manutenção de uma espessura adequada do filme lubrificante quando sujeito a variações na temperatura, o que é importante em motores automotivos, bem como em outras aplicações de solicitação intermitente ou onde o sistema está sujeito a diferentes condições de operação. Assim, um óleo com elevado índice de viscosidade propicia uma faixa de temperatura de operação mais ampla, além de uma maior economia de combustível. Cabe notar, por outro lado, que o índice de viscosidade por si só não fornece informação alguma sobre as características da lubrificação em sistema isotérmico — caso em que se está interessado no valor da viscosidade e não na sua taxa de variação com a temperatura.

Figura 2.16 – Influência do índice de viscosidade sobre o comportamento do óleo

Resíduo de carbono. Indica a tendência do óleo à formação de coque, a qual está relacionada com a presença de depósitos em partes do motor.

Ponto de fluidez. É a menor temperatura em que o óleo flui por ação da gravidade sob condições padronizadas de ensaio. Indica a tendência à solidificação do óleo. O ponto de fluidez é uma propriedade crítica na aplicação de óleos lubrificantes em climas frios ou em aplicações a baixa temperatura, uma vez que, para que ocorra o processo de lubrificação, espera-se que o óleo esteja fluido.

Teor de cinza. É uma medida dos materiais não-combustíveis, os seja, dos constituintes inorgânicos presentes no óleo. No caso de um óleo básico, a presença de cinza pode indicar arraste de catalisadores do processo ou contaminação em etapas de transferência e estocagem (por exemplo, por produtos de corrosão em linhas). No caso de lubrificantes acabados, indica também a presença de aditivos à base de elementos não-combustíveis.

Índice de acidez total. Medido por titulometria, indica a quantidade de substâncias com características ácidas presentes no óleo. Estas substâncias, em geral, são decorrentes de degradação oxidativa do óleo, o que no óleo novo ocorre possivelmente por condições inadequadas de armazenamento (exposição a alta temperatura). O índice de acidez é uma característica usada no acompanhamento de testes de oxidação e do estado de óleos em uso, visando à determinação do momento em que se torna necessária a troca do inventário de lubrificante de um sistema.

Teor de água. A presença de água é indesejada por tornar o óleo turvo e estimular processos de corrosão e de degradação.

Corrosividade. O óleo deve estar ausente de compostos potencialmente corrosivos, entre os quais se incluem mercaptanos e ácido sulfídrico. Em óleos lubrificantes, o grau de corrosividade é determinado por inspeção visual de uma lâmina de cobre submetida ao contato com o óleo durante um período pré-determinado.

Ponto de anilina. Temperatura mínima em que o óleo é miscível com anilina, determinada sob condições padronizadas. É uma medida do grau de solvência do produto: em geral, quanto menor o ponto de anilina, maior o grau de solvência e maior a aromaticidade do óleo.

Perdas por evaporação (teste Noack). Indica a presença de frações leves no óleo lubrificante. As perdas por evaporação estão diretamente relacionadas com a faixa de destilação do óleo básico, não podendo ser corrigidas com aditivos. A volatilidade influencia o consumo do óleo em serviço e as emissões atmosféricas de óleos de motor.

A alta volatilidade, ao acarretar diminuição do inventário de óleo no sistema, favorece também a formação de depósitos, principalmente nos pistões.

Demulsibilidade. Indica a capacidade do óleo de se separar rapidamente da água. Esta separação é influenciada pela viscosidade e pela polaridade do óleo. Óleos menos viscosos e mais severamente refinados tendem a se separar mais facilmente da água. À medida que aumenta a oxidação (degradação) de um óleo, ele se torna mais polar e tem maior dificuldade de separação da água. Esta característica é importante quando se considera que, em várias situações (como no caso de turbinas e de sistemas hidráulicos), o óleo pode entrar em contato direto com a água e, neste caso, uma rápida separação é um fator preponderante para a lubrificação. A demulsibilidade é uma característica intrínseca do óleo básico. Embora normalmente seja medida a demulsibilidade de óleo misturado com água, esta propriedade também possui relação com o grau de dispersão de etanol no óleo.

2.5.1.2 Composição e classificação

Os óleos básicos minerais são compostos por hidrocarbonetos de três tipos principais: parafínicos normais ou ramificados (alcanos alifáticos), naftênicos (cicloalcanos) e aromáticos. Exemplos das três estruturas típicas são apresentados na figura 2.17. Os óleos básicos podem conter, ainda, uma pequena fração de moléculas sulfuradas, nitrogenadas e oxigenadas. Essa fração, embora pequena, é quimicamente ativa e sua natureza polar tem influência significativa no desempenho dos óleos lubrificantes. (FARAH, 2012, p. 230)

Parafínicos
Naftênicos
Aromáticos

Figura 2.17 – Tipos de hidrocarbonetos presentes em óleos básicos minerais

Os óleos básicos minerais são classificados em parafínicos e naftênicos, dependendo da distribuição de hidrocarbonetos em sua composição, que, por sua vez, depende do tipo de petróleo processado. O refino de óleos parafínicos inclui uma etapa de desparafinação em que são removidos alcanos lineares (moléculas sólidas à temperatura ambiente) para assim enquadrar o ponto de fluidez do básico final ao nível requerido. Óleos naftênicos, por não possuírem moléculas parafínicas em proporção apreciável, dispensam a etapa de desparafinação.

Os óleos básicos parafínicos representam a maior parte (cerca de 92 %, segundo dados de Lubes 'n' Greases, 2012) da produção mundial de básicos e são preferencialmente usados para formular a maioria dos lubrificantes automotivos e industriais, incluindo óleos de motor, de transmissão e de engrenagens, devido a apresentarem alto índice de viscosidade, boa estabilidade à oxidação e baixa volatilidade quando comparados com básicos naftênicos. Estes, por apresentarem baixos pontos de fluidez e melhores características de solvência, são particularmente usados em aplicações a baixas temperaturas, em alguns fluidos hidráulicos e óleos de refrigeração, óleos para processamento de borracha, fluidos de corte para trabalho com metais (*metalworking*), óleos isolantes para transformadores e graxas lubrificantes. Óleos predominantemente aromáticos em geral não são adequados a aplicações de lubrificação devido a características como baixa estabilidade e baixo índice de viscosidade.

Na tabela 2.1, os tipos de hidrocarbonetos normalmente presentes em óleos básicos minerais são comparados quanto a algumas características relevantes para o desempenho como óleo lubrificante.

Tabela 2.1 – Características de hidrocarbonetos presentes em óleos básicos – elaboração própria de acordo com informações de Rizvi (2009, p. 33-46) e Farah (2012)

Tipo de hidrocarboneto	Índice de viscosidade		Ponto de fluidez		Estabilidade à oxidação dos óleos aditivados		Solvência	
Parafinas lineares	muito alto	↑	alto	↑	boa	↑	baixa	↓
Parafinas com cadeia lateral ramificada	alto		baixo		boa		regular	
Monoaromáticos ou mononaftênicos altamente alquilados (cadeias longas)	médio		baixo		regular		alta	
Poliaromáticos	baixo		baixo		ruim		alta	

Em 1990, o American Petroleum Institute (API) estabeleceu um sistema de classificação de óleos básicos com o objetivo de uniformizar os produtos empregados em formulações e o grau de equivalência entre produtos alternativos no caso de mudança de fórmulas, conhecido como intercambiabilidade (API 1509). Trata-se de sistema amplamente difundido na indústria de lubrificantes automotivos. A Association Technique de L'Industrie Europeene des Lubrifiants (ATIEL) adotou a mesma classificação, apenas com a inclusão de uma sexta classe de produtos. Esta classificação é apresentada na tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Classificação de óleos básicos – elaboração própria de acordo com API 1509 e Rizvi (2009, p. 41)

Categoria	Enxofre (% m/m)		Saturados (% m/m)		Índice de viscosidade
Grupo I	> 0,03	e/ou	< 90	e	80 a 120
Grupo II	≤ 0,03	e	≥ 90	e	80 a 120
Grupo III	≤ 0,03	e	≥ 90	e	≥ 120
Grupo IV	poli-alfa-olefinas (PAOs)				
Grupo V	todos não incluídos nos Grupos I, II, III, IV ou VI				
Grupo VI	poly-interna-olefins (PIOs)				

Os óleos básicos do grupo I são tipicamente produzidos pela rota convencional (esquema tradicional de refino de óleos lubrificantes) e são os que predominam no mercado, embora estejam gradativamente perdendo espaço para óleos mais avançados. (LUBES 'N' GREASES, 2012)

Os básicos do grupo II são produzidos pela rota de hidrocessamento, o que faz com que apresentem, com relação aos do grupo I, maior teor de compostos saturados e menores teores de heteroátomos. Estes óleos têm ganhado espaço rapidamente, principalmente devido à evolução das especificações de óleos de motor, que têm exigido melhor desempenho dos lubrificantes.

Os básicos do grupo III também podem ser produzidos por hidrocessamento, porém em condições tais que permitam atingir um índice de viscosidade maior do que o apresentado por óleos dos grupos I e II. Nesta categoria se incluem ainda os óleos básicos produzidos pela tecnologia *gas-to-liquids* (GTL), também hidrorrefinados. Os óleos básicos do grupo III têm tido um aumento significativo de participação no mercado

de óleos para motores e transmissão automática, mas ainda representam uma fração relativamente pequena da produção mundial. (LUBES 'N' GREASES, 2012)

No grupo IV estão as polialfaolefinas (PAOs), básicos sintéticos de elevado desempenho quando utilizados em formulações automotivas.

No grupo V estão os demais tipos de óleos básicos, incluindo os naftênicos, os parafínicos de menor índice de viscosidade e óleos sintéticos como poliglicóis, ésteres e silicões. Nesta categoria também se incluem muitos óleos de origem vegetal. Embora a classificação introduzida pelo API tenha como foco aplicações em motores automotivos, nem todos os óleos classificados como grupo V são adequados a formulações automotivas.

O grupo VI foi introduzido pela ATIEL e engloba as poliolefinas internas (*poly-internal-olefins*, PIOs), de origem sintética e desempenho lubrificante similar às PAOs.

O API se baseia nesta classificação para estabelecer o guia de intercambiabilidade de básicos em óleo de motor.

Para exemplificar a diferença existente entre os diferentes tipos de básicos, alguns dados típicos de óleos com mesmo grau de viscosidade estão colocados na tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Características de óleos básicos típicos dos grupos I a VI com graus de viscosidade semelhantes – dados de análises no Centro de Pesquisas da Petrobras S.A.

	Grupo I	Grupo II	Grupo III	Grupo IV	Grupo V		Grupo VI
					Naftênico	Éster	
Cor (escala ASTM)	L1,0	L0,5	L0,5	L0,5	L0,5	L1,0	L0,5
Viscosidade a 40°C, mm ² /s	29	25	21	18	21	20	20
Viscosidade a 100°C, mm ² /s	5,0	4,8	4,4	4,0	3,6	4,4	4,3
Índice de viscosidade	102	110	125	125	2	140	122
Ponto de fulgor, °C	220	220	224	222	160	250	220
Ponto de fluidez, °C	-6	-21	-21	-60	-39	-51	-51
Teor de aromáticos, % m/m	25	0	0	0	23	0	0
Teor de enxofre, mg/kg	6000	<5	<5	0	90	0	0
Teor de nitrogênio, mg/kg	110	<2	<2	0	50	0	0
Estabilidade à oxidação (óleo aditivado), min	150	300	360	360	120	200	360
Volatilidade (teste Noack), % m/m	15	15	13	14	>20	11	12

2.5.1.3 Processos de produção

De maneira geral, os processos de produção de óleos básicos têm a finalidade de gerar produtos com as seguintes características:

- faixa determinada de viscosidade e ponto de fulgor especificado, de forma que, sendo empregados puros ou em misturas, seja possível atender às demandas das diversas aplicações desejadas;
- ausência de frações asfálticas, as quais tendem a formar resíduos quando submetidas a altas temperaturas, especialmente em aplicações automotivas;
- alto índice de viscosidade, para operação em diferentes faixas de temperatura;
- baixo ponto de fluidez, de modo a permitir o escoamento para as partes a serem lubrificadas, principalmente nas condições de partida do equipamento;
- ausência de impurezas responsáveis por corrosividade, escurecimento, odor, baixa estabilidade (relacionada com a vida útil do óleo em serviço) e toxidez (compostos policíclicos aromáticos, que apresentam potencial carcinogênico);
- composição e desempenho uniformes.

O processo ou a combinação de processos a serem empregados depende da matéria-prima disponível e dos requisitos de qualidade específicos dos óleos básicos.

O mais tradicional dos processos de fabricação de óleos básicos lubrificantes é o conhecido como rota solvente. Também chamado de processo convencional, esta rota tornou-se comercial na década de 1930 e é ainda muito utilizada para a produção de básicos parafínicos de grupo I. No entanto, com o advento de rotas alternativas mais avançadas, não têm surgido projetos novos de plantas que operem com a rota solvente; o interesse atual se resume à otimização e à continuidade operacional das plantas já existentes. (RIZVI, 2009, p. 32-34) As principais etapas do processo convencional estão ilustradas na figura 2.18 e descritas a seguir (FARAH, 2012, p. 79-81).

Destilação. É o processo que consiste na separação de produtos com base no seu ponto de ebulição. No caso da produção de lubrificantes, emprega-se a destilação a vácuo tendo como papel principal produzir frações destiladas (cortes) com viscosidade e ponto de fulgor definidos de tal forma que, ao final do processamento, sejam obtidos óleos básicos especificados nestas propriedades. A qualidade do fracionamento dos cortes também é importante, uma vez que, quanto mais ampla a faixa de destilação, maior a dificuldade de processamento nas unidades subsequentes. Além disso, o fracionamento entre os cortes mais leves é crítico, pois a incorporação de frações mais leves aumenta as perdas por evaporação (teste Noack).

Desasfaltação. O resíduo de vácuo, que é o corte mais pesado proveniente da destilação, apresenta frações lubrificantes, as quais são separadas pelo processo de extração com propano. Nesta etapa, são controladas a viscosidade e o resíduo de carbono do óleo desasfaltado obtido como resultado do processo.

Figura 2.18 – Esquema de produção de lubrificantes e parafinas pela rota solvente (FARAH, 2012, p. 80)

Extração com solvente ou desaromatização. Cada uma das frações destiladas a vácuo, bem como o óleo desasfaltado, são misturados com o solvente apropriado (sendo furfural, fenol e n-metil-pirrolidona os mais usuais), que solubiliza uma fração da carga rica em compostos aromáticos, indesejáveis ao óleo por apresentarem baixo índice de viscosidade e instabilidade à oxidação. Assim, obtém-se uma corrente, chamada de refinado, com menor concentração de compostos aromáticos. Na etapa de extração com solvente, ocorre também uma significativa remoção de compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados.

Desparafinação a solvente. Faz-se a remoção de parafinas lineares ou pouco ramificadas, de alto peso molecular, que prejudicam o escoamento (ponto de fluidez) do óleo a baixas temperaturas, uma vez que tais parafinas tendem a ser sólidas a temperatura ambiente. Em sua versão mais difundida, o processo consiste na diluição da carga a ser desparafinada com solvente (metil-isobutil-cetona ou outro), seguindo-se o resfriamento da mistura. A baixas temperaturas, ocorre então a cristalização das parafinas, que são separadas da fração oleosa por filtração.

Hidroacabamento. É normalmente a etapa final do processamento de óleos básicos. Utiliza pressões relativamente baixas (tipicamente da ordem de 40 kgf/cm² ou 4 MPa) e temperaturas da ordem de 300°C e tem por finalidade a redução ou remoção de compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados que conferem ao óleo corrosividade, instabilidade de cor e à oxidação. Embora normalmente não se verifique alteração significativa no teor de aromáticos dos óleos com o hidroacabamento, costuma ocorrer certa redução nos teores de compostos di, tri e poliaromáticos.

Nem todos os petróleos são adequados ao refino para produção de lubrificantes. O petróleo utilizado na rota solvente deve gerar cortes de vácuo e óleos desasfaltados com qualidades e rendimentos tais que garantam a viabilidade econômica do processo. Na produção de óleos básicos lubrificantes, as frações do petróleo devem ter um certo índice de viscosidade mínimo para que seu processamento seja economicamente viável, pois o rendimento durante a etapa de desaromatização tende a ser tão mais baixo quanto maior for o aumento necessário no índice de viscosidade para obtenção de produto com essa característica especificada.

Outra operação eventualmente empregada no refino de óleos lubrificantes é o tratamento com adsorventes. A adsorção é um processo eficiente na remoção de compostos nitrogenados, sem alteração significativa no teor de sulfurados, o que pode ser interessante em termos de estabilidade à oxidação de óleos lubrificantes, uma vez que alguns compostos de enxofre são inibidores naturais de oxidação enquanto que os nitrogenados são, em geral, indesejados. A adsorção com argilas também melhora propriedades relacionadas com a polaridade do óleo, com a demulsibilidade e a rigidez dielétrica (importante no caso de óleos isolantes para aplicações elétricas). Apesar disso, a adsorção é um processo em desuso, em vista de problemas ambientais relacionados ao descarte dos adsorventes usados e devido ao desenvolvimento dos processos de hidrorrefino, muito mais eficientes na remoção de nitrogenados e na melhoria da

estabilidade dos produtos. O emprego deste processo atualmente está quase que limitado ao rerrefino de óleos usados e ao processo de secagem de óleos isolantes, podendo também ser eventualmente empregado para melhorar a cor de alguns óleos ou parafinas. (FARAH, 2012, p. 81)

O hidrorrefino ou hidroprocessamento, que teve sua grande expansão a nível industrial a partir da década de 1990, está se tornando a mais importante rota de produção de óleos básicos, principalmente nos Estados Unidos (LUBES 'N' GREASES, 2012). No hidrorrefino, diferentes configurações de processo envolvem a substituição das etapas tradicionais da produção de óleos básicos por processos catalíticos de reação com hidrogênio. Esta rota permite que se tenha mais flexibilidade quanto à escolha do petróleo que será empregado como carga. Nas primeiras unidades de hidroprocessamento, tinha-se a substituição da etapa de desaromatização pelo hidrotratamento, onde as principais reações que ocorriam eram as de saturação de aromáticos, dessulfurização e desnitrogenação. As reações de craqueamento ocorriam em baixa intensidade. Esta rota difere da convencional por transformar os compostos de baixo índice de viscosidade em outros de maior índice de viscosidade através da saturação dos compostos aromáticos. As alterações provocadas nas características dos óleos são mais ou menos significativas dependendo da severidade (temperatura, pressão e velocidade espacial ou tempo de residência) e do catalisador empregado. (FARAH, 2012, p. 76-77)

O processo de desparafinação a solvente também teve a sua substituição pelo processo de hidrodessparafinação (HDW), em que parafinas lineares são seletivamente hidrocraqueadas. A hidrodessparafinação evoluiu para a hidroisomerização de parafinas (HIDW), que tem a vantagem de produzir óleos básicos com índices de viscosidade mais elevados.

O hidrocraqueamento (HCC), combinado com a hidroisomerização, permite a produção de óleos de alto índice de viscosidade e baixo ponto de fluidez, os quais apresentam desempenho comparável aos fluidos de base sintética. Combustíveis obtidos como subprodutos deste processo também apresentam menores teores de contaminantes e, em consequência disso, maior valor comercial. No entanto, ao contrário do processamento por solvente, a rota de hidrorrefino normalmente não permite a produção de parafinas, as quais são derivados de alto valor agregado que contribuiriam para a rentabilidade da planta.

A tecnologia *Gas-to-Liquids* (GTL) se baseia na conversão de gás natural em derivados sintéticos de petróleo, entre estes parafinas e óleos lubrificantes, através da rota química conhecida como Fischer-Tropsch — uma síntese em que hidrocarbonetos com tamanho de cadeia variável são gerados a partir da combinação de moléculas menores. Os óleos básicos assim produzidos normalmente se enquadram como grupo III e são muitas vezes chamados de *Fischer-Tropsch base oils* (FTBOs). Um esquema genérico do processo GTL está apresentado na figura 2.19. Os óleos básicos de GTL apresentam características semelhantes ou superiores aos básicos de grupo III hidrorrefinados e às PAOs. A participação destes óleos no mercado ainda é baixa devido ao elevado custo de investimento das plantas e à grande demanda de gás natural como matéria-prima. (TEIXEIRA, GUIMARÃES e TRINDADE, 2013)

Figura 2.19 – Esquema típico do processo GTL (TEIXEIRA, GUIMARÃES e TRINDADE, 2013, p. 6)

Rerrefino é o termo genérico para os processos que, partindo de óleos lubrificantes usados, fornecem óleos básicos como produtos principais através de etapas de separação e purificação. No Brasil, a legislação estabelece que os produtores e importadores devem se responsabilizar pela coleta e destinação adequada de parte dos óleos usados disponíveis para recolhimento. O rerrefino é considerado a destinação prioritária destes óleos. O processo clássico de rerrefino de lubrificantes usados envolve um tratamento com ácido (para precipitação de contaminantes) seguido de purificação em uma unidade de tratamento com argila. Atualmente o emprego desta rota tem sido desencorajado devido ao passivo ambiental (borra ácida) gerado. (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006, p. 481) Processos mais modernos de rerrefino envolvem, com algumas variações, as seguintes etapas:

- separação de água e destilados leves (solventes e combustíveis) por destilação *flash*;
- separação de impurezas, metais (provenientes de aditivos do óleo usado) e produtos da degradação do óleo por desasfaltação, que pode ser térmica ou uma extração por solvente, ou ainda por uma evaporação em película;
- hidroacabamento (ou alternativamente um processo de adsorção por argila) para ajuste final de características do óleo, com remoção de insaturados e alguns compostos indesejáveis;
- separação do produto por destilação, gerando correntes com graus de viscosidade especificados.

2.5.2 Aditivos

Juntamente com os óleos básicos, o emprego de aditivos é fundamental para a obtenção de lubrificantes com o nível de desempenho desejado. Nenhuma formulação lubrificante moderna para motores consegue prescindir de aditivos. Utilizam-se diversas espécies químicas, voltadas cada uma para a melhoria de determinada de certa propriedade desejada. Há ainda algumas espécies de caráter multifuncional, que combinam numa única molécula efeitos tão diferentes quanto a redução do atrito e a melhoria da estabilidade do óleo.

É interessante notar que os aditivos para óleos lubrificantes podem ser divididos em dois grandes grupos:

- aditivos cuja atuação se dá principalmente enquanto dispersos ou dissolvidos no seio do óleo (*bulk*): são aditivos geralmente associados a fenômenos como escoamento hidrodinâmico, reações de oxidação, cristalização ou empacotamento de cadeias parafínicas e formação de micelas;
- aditivos cuja atuação se dá principalmente nas interfaces com as superfícies sólidas: em geral, têm como função a redução do atrito e do desgaste e a proteção contra fenômenos indesejados, como a corrosão metálica.

Na figura 2.20 estão representados alguns dos principais componentes de óleos lubrificantes de acordo com essa proposta de classificação. Desses aditivos se falará a seguir.

Figura 2.20 – Componentes comumente encontrados em óleos lubrificantes

2.5.2.1 Detergentes e dispersantes

Numa formulação lubrificante, os detergentes têm a dupla função de neutralizar produtos ácidos (resultantes do processo de queima do combustível e da oxidação do próprio lubrificante) e de evitar a precipitação de contaminantes, mantendo-os em suspensão. Isso diminui a formação de depósitos nas partes do equipamento. O material particulado suspenso é então removido do meio quando o óleo é trocado. O balanceamento correto de detergentes e dispersantes em formulações de óleos lubrificantes é crítico pois, devido a suas características químicas, eles podem interferir

com outros aditivos, reduzindo o efeito de modificadores de atrito e compostos antidesgaste.

Sais metálicos de ácidos orgânicos são comumente empregados como detergentes, enquanto que alguns derivados de poliisobuteno estão entre os dispersantes mais empregados. (RIZVI, 2009, p. 21)

2.5.2.2 Inibidores de oxidação

Inibidores de oxidação, também chamados de antioxidantes, são aditivos empregados para prevenir a degradação oxidativa do óleo. Este tipo de aditivo é particularmente importante pois se deseja que o lubrificante, ao contrário de outros produtos de petróleo que são totalmente consumidos (sofrem combustão) num período limitado de tempo, mantenha suas características tão estáveis quanto possível. (RIZVI, 2009, p. 110)

A oxidação do óleo pode levar à degradação de propriedades como a viscosidade e a demulsibilidade e à formação de produtos ácidos, de compostos polares e de depósitos. Tais produtos de oxidação podem interferir no mecanismo de funcionamento de aditivos. Assim, a ocorrência de oxidação limita o desempenho de um lubrificante no que se refere ao seu tempo de uso e à sua capacidade de suportar as condições de serviço. A característica de estabilidade à oxidação é influenciada pela adição de antioxidantes artificiais, porém o óleo básico puro deve possuir uma certa resistência à oxidação inerente à sua composição e uma boa resposta aos aditivos.

Existem diversos ensaios de laboratório estabelecidos para avaliar a estabilidade à oxidação de óleos. Dois dos mais empregados são descritos nos métodos ASTM D943 e ASTM D2272. No primeiro desses, o óleo a ser testado é colocado em um tubo de vidro juntamente com uma quantidade pré-determinada de água e com espirais metálicas (a intenção é que o metal atue como catalisador de reações de oxidação, favorecendo-as e assim promovendo o envelhecimento acelerado do óleo). O conjunto é submetido à temperatura de 95 °C e ao borbulhamento com oxigênio. O ensaio é acompanhado periodicamente através da determinação do índice de acidez total do óleo e interrompido quando este atinge o nível de 2,0 mg KOH/g; o período transcorrido é dito tempo de indução e reportado como resultado do teste. Já segundo o método ASTM D2272, a estabilidade à oxidação é determinada com a colocação do óleo, de certa

quantidade de água e de uma espiral metálica num vaso selado rotativo, o qual é referido como bomba rotatória. O sistema é pressurizado com oxigênio e aquecido a 150 °C. O tempo para determinada queda de pressão (relacionada com o consumo de oxigênio pelas reações no óleo) é reportado ao final do ensaio.

A degradação oxidativa do óleo lubrificante é decorrente de interações químicas do óleo básico e dos aditivos com o ambiente em que o óleo está sendo usado (calor, oxigênio, superfícies metálicas catalíticas, contaminações etc.). Considera-se que a degradação dos óleos ocorre obedecendo às seguintes etapas (BLAINE; SAVAGE, 1991; FOX; STACHOWIAK, 2007):

- iniciação:

- propagação:

- ramificação:

- terminação:

Como se observa nos mecanismos acima, os processos de oxidação do óleo seguem caminhos essencialmente radicalares (os radicais são representados pelos pontos nas equações químicas). Na etapa de iniciação ocorre a formação de radicais livres que, ao reagirem com o oxigênio, dão origem a radicais peróxido.

No estágio de propagação, o inibidor de oxidação originalmente presente já foi consumido, sendo as moléculas de hidrocarbonetos do óleo básico atacadas pelos radicais formados, gerando assim hidroperóxidos e novos radicais. Ocorre um aumento na taxa de reação, com a formação de uma grande variedade de compostos de oxidação.

Características do óleo tais como viscosidade e índice de acidez aumentam rapidamente. (BLAINE; SAVAGE, 1991)

A etapa de ramificação é característica da oxidação em alta temperatura (acima de 100 °C). Nela ocorre a decomposição de hidroperóxidos formando novos radicais que propagam a oxidação mais rapidamente. Nesta etapa, formam-se também álcoois, aldeídos e cetonas.

No estágio final (terminação), a taxa de oxidação é reduzida devido à dificuldade de difusão do oxigênio provocada pelo aumento da viscosidade do meio, à desativação do catalisador e ao acúmulo de produtos de oxidação fenólicos que agem como antioxidantes. Radicais diversos reagem entre si, originando compostos mais estáveis, como ácidos, ésteres e produtos de condensação molecular. (BLAINE; SAVAGE, 1991)

Na faixa de temperatura desenvolvida em motores, diz-se que a taxa de oxidação aproximadamente dobra a cada aumento de 10°C na temperatura (FARAH, 2012), sendo que pode chegar a triplicar com esse mesmo aumento de 10 °C (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2014, p. 38-39).

Estudos de estabilidade à oxidação indicam que, com relação a óleos minerais (FARAH, 2012, p. 118; STACHOWIAK; BATCHELOR, 2014, p. 38-39):

- quanto maior o teor de saturados, melhor a estabilidade à oxidação do óleo;
- dentre os compostos aromáticos, os alquilbenzenos são os mais estáveis;
- compostos aromáticos do tipo nafteno-aromáticos e policíclicos aromáticos são mais suscetíveis à oxidação;
- compostos nitrogenados reduzem a estabilidade do produto;
- compostos sulfurados podem atuar como inibidores naturais de oxidação, conferindo estabilidade ao óleo.

Os inibidores de oxidação são tradicionalmente divididos em três classes, de acordo com seu mecanismo principal de atuação: decompositores de hidroperóxidos, capturadores de radicais livres e apassivadores de metais. Compostos organossulfurados e organofosforados são decompositores de hidroperóxidos típicos. Entre os aditivos capturadores de radicais se encontram dialquilditiofosfatos de zinco (ZDDPs), derivados de fenol e aminas alquiladas. Já os apassivadores de metais se distinguem das outras classes de inibidores pelo seu mecanismo de complexação de espécies metálicas as quais, de outra forma, poderiam atuar como catalisadoras de oxidação. O ácido

etilenodiaminotetraacético (EDTA) e outras moléculas polifuncionais são exemplos de apassivadores de metais. (RIZVI, 2009, p. 21)

2.5.2.3 Melhoradores de índice de viscosidade

A viscosidade de líquidos decresce com o aumento da temperatura. Conforme comentado na seção 2.5.1.1, na maioria das aplicações práticas é desejável que esta queda seja a menor possível, garantindo assim uma menor variação da viscosidade ao longo da faixa de operação do óleo lubrificante. Modificadores de atrito são polímeros que interferem na capacidade de escoamento do óleo: alteram sua viscosidade tanto a alta temperatura quanto a baixa temperatura, porém em diferentes graus. Polimetacrilatos estão entre os melhoradores de índice de viscosidade mais comuns (RIZVI, 2009, p. 22).

2.5.2.4 Abaixadores de ponto de fluidez

Óleos lubrificantes derivados de petróleo normalmente contêm moléculas de parafinas, as quais tendem a cristalizar em temperaturas baixas, formando assim estruturas sólidas que restringem o fluxo de óleo. Abaixadores de ponto de fluidez são componentes, como polimetacrilatos e copolímeros de éster-estireno, que dificultam a formação das estruturas cristalinas e assim garantem a fluidez do óleo a baixas temperaturas. (RIZVI, 2009, p. 22)

2.5.2.5 Antiespumantes

Na maioria das aplicações lubrificantes, a formação de espuma é indesejável, pois ela impede ou dificulta a lubrificação efetiva, além de promover a oxidação do óleo, obstruir passagens estreitas e dificultar a troca térmica (reduzindo assim a remoção de calor do meio). Antioxidantes típicos são os polissiloxanos e outros compostos de limitada solubilidade no óleo, que atuam diminuindo a tensão superficial das bolhas de espuma. (RIZVI, 2009, p. 22)

2.5.2.6 Inibidores de corrosão

Protegem as superfícies metálicas contra o ataque de oxigênio, água, ácidos, bases e sais. São tipicamente aditivos com atividade superficial, que se adsorvem na superfície metálica através de um grupo funcional polar, ao mesmo tempo em que possuem uma cadeia apolar com afinidade pelo óleo básico. Este tipo de aditivo atua formando uma barreira física entre a superfície sólida e o ambiente. (RIZVI, 2009, p. 21)

A teoria de adsorção, que investiga a forma pela qual se dá a retenção de certa substância de interesse (no caso, o inibidor de corrosão) sobre uma dada superfície, é de aplicação bastante usual nos estudos de inibição de corrosão. De acordo com a força da interação entre a espécie adsorvida e a superfície (substrato), a interação pode ser classificada com fisissorção (interação relativamente fraca) ou quimissorção (interação mais forte). São propostos diferentes modelos de adsorção, cada qual com diferentes premissas iniciais e diferentes equacionamentos. Uma dos mais conhecidos modelos de isoterma de adsorção é o de Langmuir, que considera que as moléculas são adsorvidas em sítios localizados com formação de monocamada e sem interações laterais entre as moléculas; outros modelos, com diferentes premissas, também estão descritos na literatura. (SANYAL, 1981, 172-179)

2.5.2.7 Aditivos antidesgaste e de extrema pressão

Entre os aditivos cuja ação depende de atividade superficial, podem ser citados os chamados agentes antidesgaste e de extrema pressão (EP).

Embora atrito e desgaste muitas vezes tenham origem nos mesmos fenômenos, não há, a princípio, relação direta entre eles. Com efeito, se por um lado há casos em que a redução de atrito ocorre concomitantemente com a redução do desgaste (por exemplo, pela interposição de um filme de baixa taxa de cisalhamento que diminui a energia de interação nas superfícies), há casos em que a redução do atrito se deve à ocorrência de desgaste (por exemplo, com a ocorrência de ataques superficiais que geram partículas de desgaste modificadas por oxidação ou reação com aditivos e que agem como promotoras de redução de atrito).

Dessa forma, em sistemas complexos como o de motores automotivos, muitas vezes é desejável uma ação conjunta de aditivos que controlem tanto o atrito quanto a

ocorrência de desgaste. Enquanto o desgaste abrasivo pode ser minimizado com a instalação de mecanismos de filtração para remoção de partículas, o desgaste adesivo costuma ser controlado com a interposição de filmes protetivos — formados através de aditivos antidesgaste e de extrema pressão, sendo estes últimos destinados a solicitações mais severas que aqueles. O mecanismo típico de funcionamento destes aditivos envolve a sua adsorção na superfície, formando um filme protetivo de sacrifício que fica sujeito ao desgaste mecânico mas impede a exposição direta do metal. (RIZVI, 2009, p. 158-159).

Os agentes antidesgaste mais difundidos são os dialquilditiofosfatos de zinco (ZDDPs) e os diarilditiofosfatos de zinco, os quais atuam não só como antidesgaste, mas também como inibidores de oxidação e de corrosão. Os ZDDPs fizeram sua aparição em lubrificantes automotivos no ano de 1941 e se mantêm em uso contínuo desde então. (SPIKES, 2004, p. 471) Além do seu desempenho inato, diversos trabalhos relatam a existência de comportamento sinérgico entre ZDDPs e aditivos modificadores de atrito (MURAKI; YANAGI; SAKAGUCHI, 1997, p. 73-74; MORINA et al., 2005, p. 765; NEVILLE et al., 2007, p. 1692-1693).

2.5.2.8 Modificadores de atrito

Trata-se de aditivos que normalmente reduzem o atrito. Assim como no caso de inibidores de corrosão e de aditivos antidesgaste, o seu mecanismo de atuação está ligado à formação de um filme protetivo através de interação com a superfície. Modificadores de atrito atuam principalmente nas condições de regime limítrofe de lubrificação, descrito na seção 2.4.1 (RIZVI, 2009, p. 21).

A tendência da indústria automobilística, acentuada nas últimas décadas, tem sido a utilização de óleos lubrificantes de viscosidade cada vez mais baixa como forma de minimizar as perdas de energia nas regiões de regime hidrodinâmico do motor; uma evidência disso é a criação de graus de viscosidade cada vez mais leves para óleos de motor (SAE J300). Ora, tal diminuição da viscosidade implica em uma menor espessura do filme lubrificante, como se pode verificar pela análise da equação de Hamrock e Dowson apresentada no item 2.4.1.5. Assim, a diminuição da viscosidade do lubrificante aumenta a contribuição dos fenômenos ligados ao regime limítrofe no balanço global de energia do motor. Tudo isso leva ao aumento da importância da utilização de agentes

modificadores de atrito, pois são eles os principais responsáveis por manter o desempenho tribológico do sistema em nível aceitável na ausência de lubrificação efetiva.

Diversas classes de compostos químicos podem ser empregadas como modificadores de atrito, algumas das quais puramente orgânicas e outras organometálicas. Dialquilditiocarbamatos de molibdênio (MoDTCs, cuja estrutura típica está representada na figura 2.21) estão entre os modificadores de atrito mais empregados em lubrificantes automotivos. Yamamoto e Gondo (1989) empreenderam um estudo da eficiência dessa classe de compostos comparativamente a outro composto de molibdênio como redutores de atrito e desgaste. No seu trabalho, o MoDTC se mostrou mais eficiente que um ditiofosfato de molibdênio (MoDTP) em condição de movimento oscilatório. Mais interessante ainda, identificaram a presença de bissulfeto de molibdênio nas superfícies ensaiadas que apresentavam redução de atrito, sugerindo uma correlação entre a presença desse composto e o efeito de redução do atrito.

Figura 2.21 – Estrutura típica de um dialquilditiocarbamato de molibdênio (MoDTC)

Graham, Spikes e Korcek (2001) fizeram uma análise do uso de MoDTCs como redutores de atrito em óleos lubrificantes. As moléculas deste tipo de substância contêm um núcleo composto por átomos de molibdênio e enxofre e uma parte apolar composta por cadeias hidrocarbônicas. Enquanto estas últimas são responsáveis por conferir solubilidade ao produto, o núcleo de Mo-S é responsável, em última análise, por redução de atrito quando em regime limítrofe. Estas características — atuação como redutor de atrito e solubilidade em óleo —, além de uma relativa estabilidade térmica, conferem aos MoDTCs a sua grande aplicabilidade em formulações de lubrificantes para motores.

Diferentes técnicas de análise superficial (infravermelho, difração de elétrons, Raman, XPS) coincidem ao relatar a presença de bissulfeto de molibdênio, MoS₂, como

estando presente em superfícies atritadas na presença de MoDTC. Parece claro que a redução do atrito quando se usa óleos contendo MoDTC se dá pela decomposição deste formando MoS_2 , o qual se deposita na superfície, embora, segundo os autores, o mecanismo químico e as condições precisas em que isso ocorre são, em grande parte, ainda desconhecidos. (MITCHELL, 1984; GRAHAM; SPIKES; KORCEK, 2001; DE BARROS BOUCHET et al., 2005; KOSARIEH et al., 2013)

Em seu trabalho, Graham, Spikes e Korcek (2001) utilizam experimentos tribológicos com configuração oscilatória para demonstrar a redução de atrito quando se adiciona MoDTC em certa concentração crítica a um óleo básico mineral a 100 °C, mas salientam a existência de um breve período inicial de atrito ainda alto. Isto foi atribuído à existência de um período de indução em que o MoDTC reage superficialmente formando depósitos de MoS_2 ; esta ativação depende da temperatura, da pressão de contato e da concentração do aditivo. Este tipo de fenômeno é ilustrado na figura 2.22. O estudo das superfícies de contato por espectroscopia Raman mostrou uma concentração variável de MoS_2 depositado, com máximos no centro da cicatriz e imediatamente fora dela. Além disso, os autores identificaram uma correlação entre o coeficiente de atrito e o percentual da superfície recoberto por MoS_2 , com o coeficiente de atrito diminuindo à medida que aumenta o depósito de MoS_2 .

Figura 2.22 – Ativação da propriedade redutora de atrito de MoDTCs: (a) em ensaio a 80 °C, comparando dois diferentes MoDTCs e um óleo básico puro; (b) em ensaio a 160 °C, mostrando a influência da rugosidade da superfície (traduzido de Graham, Spikes e Korcek, 2001, p. 631)

Morina et al. (2005) investigaram o efeito de aditivos representativos das duas principais famílias de aditivos com atividade superficial — MoDTC e dialquilditiofosfato de zinco (ZDDP) — em presença de polialfaolefina (PAO) usando ensaios oscilatórios (*reciprocating*) com configuração pino-disco em regime limítrofe. Os ensaios identificam a redução de atrito ao se empregar o MoDTC. Quando o ZDDP é empregado

conjuntamente com o MoDTC, o mesmo patamar de atrito é atingido, porém mais rapidamente, ou seja, com um menor período de *running-in*. Entre as possíveis explicações, os autores citam as hipóteses de o ZDDP atuar reduzindo a taxa de remoção do MoS₂ da superfície, ao mesmo tempo em que atua como fonte de enxofre que favorece o equilíbrio da formação de MoS₂.

No trabalho de Morina et al. (2005, p. 765-766), ensaios realizados após a troca do lubrificante evidenciaram o caráter superficial dos fenômenos envolvidos, pois foi encontrado zinco residual na superfície mesmo após a troca do óleo por outro sem ZDDP. Os autores sugerem que este tipo de metodologia pode ser útil para a investigação de tribofilmes.

Estudos como os aqui citados tiveram foco no emprego de óleo lubrificante de base hidrocarbônica, seja mineral ou sintética, o que se justifica pelo fato de a grande maioria dos óleos lubrificantes empregados em aplicações reais terem essa mesma base. Apesar disso, não pode ser negligenciada a existência de outros tipos de óleos básicos, dentre os quais podem ser destacados diferentes ésteres. Seja por envolver um tema de aplicação mais restrita e de interesse mais recente, ou devido ao próprio caráter confidencial do desenvolvimento de formulações lubrificantes, estudos de aditivação em base éster são relativamente raros na literatura. Ainda assim, pode-se citar o trabalho de Waara et al. (2001) que, através de ensaios tribológicos com movimento alternado (*reciprocating tests*), testaram o desempenho de óleos lubrificantes “ambientalmente adaptados” que se caracterizam, entre outras coisas, pela presença de éster sintético como óleo básico. O estudo incluiu a comparação destes lubrificantes com uma referência à base de óleo mineral. Os autores empregaram uma configuração de esfera sobre plano em que corpo e contracorpo eram constituídos de aço de mesma dureza. Os testes foram conduzidos nos regimes de lubrificação limítrofe e mista.

Segundo Waara et al. (2001, p. 555), o uso do óleo à base de éster resultou em desgaste muito maior do que o observado no uso do óleo mineral com os mesmos aditivos. Por outro lado, dentre todos os óleos testados em regime limítrofe, o éster sintético puro proporcionou o menor coeficiente de atrito (figura 2.23). Combinações do éster com aditivos também apresentaram coeficiente de atrito inferior ao de formulações equivalentes do óleo mineral com os mesmos aditivos. O resultado com éster puro pode ser explicado pela maior polaridade deste, conferindo-lhe certa afinidade com a superfície e evitando o aumento desmesurado da tensão de cisalhamento que ocorreria com o contato direto entre superfícies na ausência de aditivos. Na presença de aditivos, ocorre interferência destes e o efeito se torna menos

perceptível. Salienta-se que, de forma geral, os aditivos testados não permitiram bons resultados nem de atrito nem de desgaste. Porém, o efeito do uso do éster puro comparativamente com o óleo mineral não foi mais aprofundado no artigo e não há muitos dados que permitam conjecturas a esse respeito.

Figura 2.23 – Medidas de atrito em regime limítrofe para formulações de éster e de óleo mineral com diferentes níveis de aditivização (traduzido de Waara et al., 2001)

Jahanmir e Beltzer (1986) estudaram a aplicabilidade de isothermas de adsorção a sistemas bicomponente (óleo básico e aditivo modificador de atrito orgânico) sob lubrificação limítrofe. Dessa forma, propuseram um modelo relacionando o coeficiente de atrito a parâmetros de adsorção de uma isoterma de Temkin, a qual tem como premissa a hipótese de que a exotermicidade do processo de adsorção varia linearmente com o aumento da cobertura da superfície.

Mais recentemente, Kurth et al. (2007) desenvolveram um trabalho de aplicação de diferentes modelos de adsorção a sistemas com lubrificação limítrofe. Em seu estudo, investigaram o efeito redutor de atrito de diferentes ésteres graxos dissolvidos em

hidrocarboneto e a relação desse efeito com fenômenos de adsorção das moléculas nas superfícies de aço.

2.6 CONSOLIDAÇÃO DA REVISÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO

Conforme foi apresentado, a lubrificação por óleo é fundamental para garantir a manutenção do desgaste e do consumo energético de uma série de sistemas mecânicos em níveis aceitáveis. Esta lubrificação é obtida tipicamente com o emprego de formulações que compreendem um ou mais óleos básicos (na maioria dos casos, hidrocarbonetos) misturados a diferentes tipos de aditivos. Os MoDTCs são uma classe bem conhecida de aditivos para óleos lubrificantes e têm sido empregados com sucesso para promover a redução do atrito em motores automotivos. A literatura documenta de forma consistente a utilização de MoDTCs em hidrocarbonetos e seu desempenho tribológico em diferentes condições, com ou sem a presença de outros aditivos. Também há menções na literatura ao emprego de diferentes ésteres (incluindo um crescente interesse por ésteres derivados de fontes renováveis) como óleos básicos em formulações lubrificantes. Entretanto, os possíveis efeitos da interação entre esse tipo de óleo básico e o MoDTC não estão tão bem documentados.

Dessa forma, o presente trabalho de mestrado investiga o comportamento de um aditivo à base de MoDTC em óleos lubrificantes contendo diferentes proporções de hidrocarboneto e de éster. Como objetivos específicos, tem-se a quantificação do atrito e do desgaste num sistema de movimento oscilatório lubrificado, em regime limítrofe, com formulações contendo MoDTC, hidrocarboneto e éster, possibilitando em cada caso verificar se existem e como ocorrem a ativação (indução) e a depleção (esgotamento) do aditivo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Na figura 3.1 está apresentado o fluxograma básico do planejamento experimental realizado. Nos itens seguintes desse capítulo, é feito o detalhamento do plano, com a descrição e justificativa das condições experimentais empregadas.

Figura 3.1 – Fluxograma com o plano experimental

3.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS E ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

A formulação e a caracterização dos óleos empregados no presente estudo foram realizadas nos laboratórios de Lubrificantes e Produtos Especiais do Centro de Pesquisas da Petrobras S.A. Os ensaios de caracterização foram realizados empregando-se os

seguintes métodos normatizados:

- densidade relativa: ASTM D4052;
- viscosidades cinemática e dinâmica: ASTM D445;
- índice de viscosidade: ASTM D2270;
- índice de acidez total: ASTM D3339.

Para simular o efeito da oxidação do óleo sobre o seu desempenho tribológico, algumas amostras foram submetidas a envelhecimento acelerado em um equipamento de vaso de pressão rotativo (bomba rotatória) de fabricação Tannas, ilustrado na figura 3.2. O procedimento de envelhecimento adotado foi conforme segue:

- colocação de 50 mL da amostra a ser oxidada na câmara do equipamento e fechamento (vedação) da mesma;
- pressurização com 620 kPa a 20 °C;
- elevação da temperatura para 140 °C e manutenção dessa condição durante 90 min;
- após o envelhecimento, procede-se à determinação o índice de acidez total do óleo como forma de quantificar seu grau de oxidação. O óleo envelhecido é então separado em duas alíquotas, uma das quais será ensaiada *per se*, enquanto a outra recebe a adição de 10 % em massa de etanol P.A. (pureza mínima de 95 %) como forma de simular contaminação do óleo com etanol combustível, a qual tem sido uma preocupação da indústria automobilística (TUNG e GAO, 2003, p. 1276).

A caracterização das espécies metálicas foi realizada no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS), na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), empregando um rugosímetro mecânico de apalpamento e um durômetro manual. Também foram realizados ensaios de análise superficial em um espectrômetro Raman Horiba XploRA; em um rugosímetro 3D de interferometria Taylor Hobson CCI MP; e em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol JSM-6010MA. Embora a interferometria 3D seja uma técnica promissora para a determinação de perda de volume devida ao desgaste, essa determinação não foi feita de forma quantitativa e sistemática devido ao fato de que o equipamento não esteve disponível durante todo o período de realização do trabalho experimental, mas apenas no final do projeto.

Figura 3.2 – Equipamento de vaso de pressão rotativo

3.2 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS

Os ensaios tribológicos foram realizados utilizando a geometria de esfera contra plano em uma máquina SRV-4 de fabricação da Optimol, instalada no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS), na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). Trata-se de um tribômetro movimento oscilatório (*reciprocating*). O equipamento é mostrado na figura 3.3, enquanto que um esquema da câmara de teste pode ser visto na figura 3.4. Este tipo de equipamento tem tido crescente aplicação na literatura para a realização de ensaios lubrificados. O tribômetro é abordado em diferentes métodos de teste normatizados do ASTM International e do Deutsches Institut für Normung (DIN) para óleos (ASTM D6425, ASTM D7421, DIN 51834) e graxas (ASTM D5706, ASTM D5707).

Figura 3.3 – Tribômetro SRV-4 instalado no LFS

Figura 3.4 – Esquema da câmara de teste do tribômetro SRV-4: (1) bloco de suporte; (2) sistema piezoelétrico de medição; (3) suporte do disco de teste; (4) resistência elétrica para aquecimento; (5) termopar; (6) braço de oscilação; (7) suporte da esfera; (8) braço de carregamento; (9) disco de teste; (10) esfera de teste (ASTM D7421)

Os testes realizados no presente trabalho foram baseados, com algumas modificações, nas condições do método ASTM D6425. Foram empregadas condições de frequência e amplitude de deslocamento constantes e iguais a 50 Hz (3000 rpm) e 2,0 mm, respectivamente. Essas condições correspondem a uma velocidade máxima de aproximadamente 0,31 m/s. A frequência de oscilação se aproxima dos valores tipicamente obtidos em pistões de motores de ciclo Otto, apesar de estes possuírem um curso mais longo e, conseqüentemente, uma maior velocidade de deslocamento. A utilização, nos testes em laboratório, de velocidades mais baixas favorece o desenvolvimento do regime de lubrificação de interesse, o regime limítrofe. Também foram realizados alguns testes com 20 Hz e 5,0 mm (mantendo as mesmas velocidades média e máxima) para verificar a sensibilidade dos resultados a mudanças nas condições do movimento.

Os testes relatados na literatura podem ser divididos entre aqueles em que a lubrificação foi feita por imersão total (GUANGTENG; SPIKES, 1997; WAARA et al., 2001; GRAHAM; SPIKES; KORCEK, 2001; MORINA et al., 2005) e aqueles em que a lubrificação foi feita aplicando uma quantidade reduzida de óleo, de até cerca de 2,5 mL, à superfície (YAMAMOTO; GONDO, 1989; NEVILLE et al., 2007, KLIEN et al., 2013). Além disso, os métodos ASTM e DIN citados acima estabelecem que a lubrificação seja feita com cerca de 0,3 mL. Para o desenho experimental do presente trabalho, considerou-se que, uma vez que não haja falta de óleo (*starvation*), a quantidade de lubrificante não deve ter influência direta na formação do filme limítrofe (a qual é determinada pelos fatores discutidos no item 2.4.1) e sim em fatores indiretos como a remoção de debris, a oxidação do óleo e o balanço entre moléculas de aditivo no seio do óleo e na interface. Considerou-se também que a realização de ensaios imersos implicaria em acrescentar outras variáveis ao sistema, como a quantidade de óleo, a geometria e as condições do reservatório. Assim, por simplicidade, escolheu-se trabalhar sem reservatório, com a aplicação de uma quantidade reduzida de óleo, seguindo as indicações do método ASTM D6425.

Portanto, a lubrificação foi feita com a colocação de duas gotas do óleo a ser testado sobre a superfície do corpo de prova, durante a montagem do sistema. Todos os ensaios foram realizados a temperatura constante e com aplicação de força normal também constante, ressalvada a observância de um período de 300 s para estabilização

da temperatura antes do início de cada teste. Cada teste foi iniciado com a aplicação de uma pré-carga de 50 N durante 30 s, após o qual a carga de teste era aplicada e mantida durante 80 min.

Foram escolhidos dois patamares para avaliação da influência da temperatura nos resultados tribológicos. Tinha-se como desejável a utilização de níveis de temperatura próximos aos encontrados no sistema real do motor automotivo, porém tomou-se o cuidado de evitar temperaturas tão altas que acarretassem degradação exagerada do óleo ou risco à segurança pelo atingimento do ponto de fulgor das amostras. Dessa forma, foram realizados testes com temperatura (medida na base de suporte do corpo de prova inferior) de 80 e 120 °C — valores inferiores aos atingidos em contatos reais de motores e ao ponto de fulgor dos óleos, porém aproximadamente compatíveis com a temperatura típica do lubrificante em cárter de automóvel de ciclo Otto. Além disso, foram realizados alguns ensaios a 40 °C com o objetivo de se investigar parâmetros termodinâmicos, conforme detalhado na seção 4.4, bem como com o objetivo de investigar óleos envelhecidos e a influência da presença de etanol (seção 4.6).

As condições de carga empregadas variaram de 50 a 500 N. Como se verá adiante, esses níveis de carga, em conjunto com demais parâmetros do sistema, acarretam uma pressão de contato inicial superior à típica de anéis de pistão durante uso normal, a qual é da ordem de 1 MPa segundo Andersson, Tamminen e Sandström (2002, p. 37). Dessa forma, mesmo para o menor carregamento empregado no presente trabalho, tinha-se uma condição mais severa que a real com o objetivo de contribuir para que fosse atingido o regime limítrofe de lubrificação. A força máxima empregada foi função do sistema, tendo em vista que o trabalho incluiu a realização de testes de carga máxima suportada.

As condições empregadas correspondem a uma pressão de Hertz inicial entre 1730 e 3720 MPa. Embora o equipamento trabalhe com velocidade variável ao longo do ciclo, e portanto o ponto exato na curva de Stribeck seja também variável, as condições são suficientemente severas para corresponderem ao regime de lubrificação limítrofe. O parâmetro adimensional λ , definido na seção 2.4.1.5 e correspondente à razão entre a espessura mínima do filme e a rugosidade combinada das superfícies, foi calculado pela equação de Hamrock-Dowson como inferior a 0,02 em todas as condições iniciais, o que apoia a hipótese de regime limítrofe.

Além disso, o gráfico da figura 3.5, onde são mostrados dados tomados ao longo de alguns ciclos de um ensaio típico, aponta para valores de coeficiente de atrito razoavelmente independentes da variação da posição relativa dos corpos de prova — ou seja, razoavelmente independentes da velocidade de deslizamento. Isso parece válido mesmo que não se possa dizer que o coeficiente de atrito seja constante (com efeito, seus valores oscilam entre 0,095 e 0,143 ao longo dos ciclos de movimento representados na figura 3.5). Essa hipótese é apoiada pela análise da figura 3.6a, que contém os mesmos dados da figura 3.5 colocados como coeficiente de atrito em função da posição, e pela análise da figura 3.6b, que apresenta dados equivalentes de um outro ensaio. Em ambas, estão colocados dados de cerca de dez ciclos de movimento, com coeficiente de atrito bastante repetitivo — as curvas dos ciclos sucessivos encontram-se perfeitamente sobrepostas nos gráficos. Lembrando que as posições mais extremas estão associadas às menores velocidades, observa-se que não há variação significativa do coeficiente de atrito em função da velocidade. Em vez disso, as oscilações do coeficiente de atrito estão altamente associadas ao perfil de posição e se mostram aproximadamente simétricas (o movimento de “ida” é equivalente ao movimento de “vinda”). Além disso, as oscilações tendem a ser mais significativas nos extremos, quando a velocidade se aproxima de zero.

Figura 3.5 – Dados típicos de coeficiente de atrito ao longo do ciclo de ensaio

Figura 3.6 – Dados típicos de coeficiente de atrito em função da posição: (a) para o ensaio representado na figura 3.3; (b) para um segundo ensaio

O coeficiente de atrito e a taxa de desgaste foram medidos para determinar o desempenho tribológico do sistema. Duas diferentes grandezas foram empregadas como forma de quantificação do desgaste: a perda de massa, medida por pesagem dos corpos de prova em balança analítica antes e depois de cada ensaio, e a profundidade combinada da cicatriz no disco e na esfera, medida pelo deslocamento vertical do braço de carregamento do tribômetro.

3.3 MATERIAIS EMPREGADOS

A literatura relata o emprego de diferentes pares em ensaios tribológicos lubrificados com movimento oscilatório, entre eles:

- corpo e contracorpo de aço carbono-cromo de mesma dureza (YAMAMOTO; GONDO, 1989, p. 251-252);
- corpo e contracorpo de aço (tipo não especificado) de mesma dureza (WAARA et al., 2001, p. 549);
- corpo e contracorpo de aço AISI 52100 de mesma dureza (GRAHAM; SPIKES; KORCEK, 2001, p. 627-630; MORINA et al., 2005, p. 759; ASTM D6425; ASTM D7421);
- esfera de aço AISI 52100 contra disco de vidro (GUANGTENG; SPIKES, 1997, p. 463) — o vidro é empregado para permitir o acompanhamento *in situ* da espessura do lubrificante.
- esfera de cobre com 105 HV₃₀ de dureza contra cilindro de cobre com 115 HV₃₀ de dureza (JAHANMIR; BELTZER, 1986, p. 425);
- materiais diversos: ferro fundido, aço-cromo, liga de Al-Si e dois tipos de recobrimento de *diamond-like carbon* (DLC) foram empregados por Neville et al. (2007, p. 1691-1692).

Dentre esses trabalhos, o de Neville et al. (2007) é o único a discorrer sobre a possível influência dos materiais do par no comportamento tribológico do lubrificante. Tais considerações, entretanto, não serão objeto de análise do presente estudo de mestrado, em que foram empregadas esferas de aço AISI 52100 com dureza média de 700 HV₃₀ e discos de aço AISI H13 com dureza média de 610 HV₃₀. O emprego de esferas um pouco mais duras que os discos está de acordo com o tipicamente encontrado em motores automotivos, onde os anéis do pistão são normalmente mais duros que a camisa (ANDERSSON; TAMMINEN; SANDSTRÖM, 2002).

Nem todos os trabalhos citados acima especificam a rugosidade das superfícies mas, dentre aqueles que o fazem, ora são citadas rugosidades aproximadamente da ordem de 0,01 μm (GUANGTENG; SPIKES, 1997, p. 463; WAARA et al., 2001, p. 549;

GRAHAM; SPIKES; KORCEK, 2001, p. 630; ASTM D6425; ASTM D7421), ora da ordem de $0,2 \mu\text{m}$ (GRAHAM; SPIKES; KORCEK, 2001, p. 630; MORINA et al., 2005, p. 759). Graham, Spikes e Korcek (2001, p. 630) realizaram testes com duas diferentes rugosidades e concluíram que superfícies mais rugosas favorecem a ativação do MoDTC e a observação do seu efeito tribológico. Assim, visto que o presente trabalho de mestrado visa a observação dos efeitos do MoDTC e que, além disso, buscou-se estabelecer uma lubrificação limítrofe (a qual é favorecida pelo aumento na rugosidade, conforme equação de Hamrock-Dowson, no item 2.4.1.5), trabalhou-se com discos de rugosidade relativamente elevada.

O perfil de rugosidade dos discos foi determinado em laboratório e está apresentado na tabela 3.1. As esferas utilizadas nos testes são idênticas a esferas normalmente empregadas em rolamentos e possuem rugosidade média R_a inferior a $0,050 \mu\text{m}$.

Tabela 3.1 – Perfil de rugosidade dos discos

Rugosidade média (R_a), μm	$0,73 \pm 0,16$
Rugosidade média parcial (R_z), μm	$5,29 \pm 1,64$
Rugosidade média quadrática (R_q), μm	$0,99 \pm 0,25$
Profundidade da rugosidade (R_t), μm	$6,23 \pm 2,06$

As formulações lubrificantes empregadas foram preparadas a partir de dois óleos básicos diferentes (uma polialfaolefina e um éster sintético) e um modificador de atrito à base de MoDTC. A escolha, para este trabalho, de uma polialfaolefina em detrimento de um óleo mineral teve como objetivo simplificar o sistema em análise, pois dessa maneira se evitaria a presença de impurezas (moléculas sulfuradas e nitrogenadas, entre outras) que poderiam interferir na análise. Além disso, os óleos básicos foram intencionalmente selecionados para terem viscosidades semelhantes, de forma a minimizar a influência dessa variável.

Uma caracterização simplificada dos óleos básicos constituintes das misturas, incluindo seus valores de viscosidade cinemática e dinâmica, está apresentada na tabela 3.2. Nota-se que foram empregados óleos básicos um pouco mais viscosos que aqueles apresentados na tabela 2.3; ainda assim, trata-se de valores perfeitamente de acordo

com os encontrados em óleos típicos para motores automotivos.

Tabela 3.2 – Caracterização dos óleos básicos empregados no estudo

		PAO	Éster
Densidade	20°C	0,830	0,915
	80°C	0,788	0,879
	120°C	0,760	0,855
Viscosidade cinemática, mm ² /s	40°C	30,93	26,73
	80°C	9,245	8,079
	100°C	5,987	5,331
	120°C	4,213	3,764
Viscosidade dinâmica, mPa.s	80°C	7,285	7,101
	120°C	3,202	3,218
Índice de viscosidade		143	137
Índice de acidez total, mgKOH/g		0,00	0,02
Estabilidade à oxidação a 120 °C (ASTM D2272 modificado), min		169	119

Diferentes formulações foram realizadas, obtendo-se amostras com e sem MoDTC e com concentrações variáveis de cada um dos óleos básicos de interesse. As formulações foram estabelecidas com base nos objetivos propostos para o trabalho — estudar o comportamento do MoDTC como redutor de atrito e a influência dos dois tipos de óleos básicos nesse comportamento. Uma lista com todas as formulações de óleo empregadas no presente trabalho está apresentada na tabela 3.3, onde também se pode ver a codificação utilizada para identificação de cada fórmula: HXX-EYY-MZZ, onde XX representa o percentual em massa de hidrocarboneto (PAO), YY o percentual em massa de éster e ZZ o percentual em massa de aditivo.

Tabela 3.3 – Lista de formulações

Identificação	PAO (% m/m)	Éster (% m/m)	MoDTC (% m/m)
H100-E0-M0	100,0	0,0	0,0
H97-E3-M0	97,0	3,0	0,0
H95,5-E4,5-M0	95,5	4,5	0,0
H94-E6-M0	94,0	6,0	0,0
H90-E10-M0	90,0	10,0	0,0
H80-E20-M0	80,0	20,0	0,0
H70-E30-M0	70,0	30,0	0,0
H0-E100-M0	0,0	100,0	0,0
H99-E0-M1	99,0	0,0	1,0
H94,2-E4,8-M1	94,2	4,8	1,0
H89,5-E9,5-M1	89,5	9,5	1,0

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No apêndice A estão listados todos os ensaios tribológicos realizados com suas respectivas condições de teste e resultados resumidos de atrito e de desgaste.

Esses resultados são apresentados e discutidos de forma sistemática no presente capítulo, o qual é dividido da seguinte forma: primeiramente são focados os resultados de coeficiente de atrito; no item seguinte se detalham os resultados relacionados ao desgaste; o terceiro item apresenta dados de análises superficiais; o quarto item apresenta uma proposta de tratamento de dados e de modelagem com base em isotermas de adsorção; o quinto, ensaios adicionais para verificação da sensibilidade às condições do movimento; e, finalmente, o sexto item apresenta resultados obtidos com óleos envelhecidos em laboratório.

4.1 RESULTADOS DE ATRITO

Ao menos cinco repetições foram feitas em cada condição de teste, com exceção dos testes de suportaço de carga, dos quais se falar adiante e onde foram feitas trs repeties em cada condio. O desvio padro do coeficiente de atrito mdio medido foi de 0,005 para leos sem MoDTC e 0,010 para leos contendo MoDTC.

Resultados tpicos de coeficiente de atrito para diferentes misturas de PAO e ster sob carga de 50 N e temperatura de 80 C esto apresentados na figura 4.1. O coeficiente de atrito obtido com hidrocarboneto puro foi da ordem de 0,165, caindo para menos de 0,150 com 10 % e 20 % de ster. O mesmo efeito de queda do coeficiente de atrito na presena de ster foi encontrado em ensaios sob carga de 150 N, como apresentado nas figuras 4.2 (80 C) e 4.3 (120 C). Os resultados de coeficiente de atrito foram ligeiramente maiores na temperatura mais alta, mas a mesma tendncia foi seguida tanto a 80 C quanto a 120 C. O coeficiente de atrito atingido com hidrocarboneto puro

foi da ordem de 0,15, enquanto que nas misturas de hidrocarboneto com 10 % e 20 % de éster o coeficiente de atrito apresentou valores médios da ordem de 0,13. Assim, pode-se dizer que, nos níveis de 10 % e 20 %, o éster propiciou um coeficiente de atrito menor do que o apresentado pelo hidrocarboneto puro: explica-se tal resultado pela presença do grupo funcional carboxilado nas moléculas de éster, o que as torna mais polares e, assim, um pouco mais efetivas como lubrificante em regime limítrofe.

Figura 4.1 – Coeficiente de atrito de diferentes misturas de PAO e éster a 80 °C e 50 N

Apesar disso, nos casos em que foi empregado éster puro, foram obtidas curvas de coeficiente de atrito com valores maiores que os obtidos com as misturas de PAO e éster. O atrito proporcionado pelo éster puro também é menos estável que o dos demais casos, tendendo a crescer com o tempo, principalmente para a condição de temperatura mais elevada (valores de coeficiente de atrito entre 0,14 e 0,17 a 80 °C e entre 0,14 e 0,19 a 120 °C). O aumento do coeficiente de atrito com o tempo pode ser explicado pela estabilidade termo-oxidativa relativamente baixa do éster quando comparado à PAO: em testes de estabilidade no equipamento de bomba rotatória segundo o método ASTM D2272 (resumido no item 2.5.2.3) com temperatura modificada para 120 °C, a PAO apresentou durabilidade de 168 min e o éster apresentou durabilidade de 119 min. De

fato, ao final dos testes tribológicos com éster puro, o lubrificante apresentava coloração mais escura que a inicial e odor característico. Amostras desse óleo ao final do ensaio foram tomadas para a determinação do índice de acidez total e o resultado, superior a 1,0 mg KOH/g (em contraste com o valor próximo a zero da tabela 3.2), evidencia a sua degradação durante o ensaio.

Figura 4.2 – Coeficiente de atrito de diferentes misturas de PAO e éster a 80 °C e 150 N

A figura 4.4 ilustra a carga máxima suportada por misturas de PAO e éster. Para a construção desse último gráfico, foram realizadas séries de ensaios independentes com cargas sucessivamente crescentes, em intervalos de 50 N (três ensaios para cada valor de carga), e verificou-se a ocorrência ou não de falha na lubrificação. Assim, a carga máxima suportada pode ser entendida como o limite em que ocorre a transição do regime II para o regime III, para o sistema em questão, num diagrama como o da figura 2.13. Considerou-se como falha um aumento repentino no coeficiente de atrito de mais de 0,2 durante mais de 20 s, conforme critério sugerido pelo ASTM D7421. Não houve variabilidade (por exemplo, o óleo H100-E0-M0 suportou a carga de 150 N em todos os ensaios e falhou em todos os ensaios a 200 N), por esse motivo o gráfico da figura 4.3 não apresenta barras de intervalos de confiança para os resultados. Observou-se que a

presença do éster aumentou a capacidade de suportaço de carga das formulaes, elevando o limite em que ocorre a falha. Este resultado pode ser de interesse prtico para formulaes voltadas a condies de extrema presso.

Figura 4.3 – Coeficiente de atrito de diferentes misturas de PAO e éster a 120 °C e 150 N

Figura 4.4 – Carga máxima suportada por diferentes misturas de PAO e éster

O próximo passo consistiu no teste de formulações contendo aditivo à base de MoDTC. Resultados de coeficiente de atrito obtidos com o uso desse aditivo sob diferentes cargas são mostrados nas figuras 4.5 (ensaios a 80 °C) e 4.6 (ensaios a 120 °C). Os testes com MoDTC foram, em geral, caracterizados por dois fenômenos: a ativação e a depleção do aditivo. Conforme reportado por Graham, Spikes e Jensen (2001), a ativação é devida à decomposição de moléculas do MoDTC, resultando em bissulfeto de molibdênio, o qual age como redutor de atrito. A depleção ocorre após um período de teste variável e pode estar relacionada, segundo os autores, à degradação oxidativa do MoDTC no seio do óleo e a um efeito mecânico relacionado ao esfregamento repetitivo da superfície de contato.

Nos testes apresentados na figura 4.5, observa-se que, sob carga de 50 N, o coeficiente de atrito do lubrificante sem aditivo se mantém aproximadamente constante em valores próximos a 0,15. A adição de 1 % de MoDTC provoca uma queda rápida do coeficiente de atrito até cerca de 0,10, seguida de aumento gradual, chegando a se aproximar do valor obtido sem o aditivo. Ao se realizar testes com cargas mais elevadas, observa-se que a queda no coeficiente de atrito é cada vez menos significativa e os valores tendem todos a se aproximarem de 0,15.

O mesmo tipo de comportamento é observado a 120 °C (figura 4.6): o coeficiente de atrito sob carga de 50 N é da ordem de 0,155 e cai para valores entre 0,07 e 0,10 quando se adiciona 1 % de MoDTC. Porém, à medida que se aumenta a carga de teste, o coeficiente de atrito do óleo aditivado também aumenta (entre 0,09 e 0,14 a 100 N, entre 0,09 e 0,15 a 150 N, entre 0,13 e 0,15 a 250 N), aproximando-se do coeficiente de atrito do lubrificante não aditivado. Salienta-se que esse comportamento é diferente do apresentado pelo próprio lubrificante não aditivado, o qual apresentou valores semelhantes para o coeficiente de atrito a 50 N (figura 4.6) e a 150 N (figura 4.3).

O mecanismo pelo qual o aumento da carga causa perda de eficiência do modificador de atrito não está claro, mas podem ser formuladas algumas hipóteses, como: remoção mecânica do aditivo, condicionamento da superfície (diminuindo sua rugosidade e assim dificultando a quebra do MoDTC e formação do MoS₂) ou um fenômeno térmico localizado (deslocando o equilíbrio das reações triboquímicas).

Figura 4.5 – Testes tribológicos a 80°C com misturas de PAO (90 %) e éster (10 %)

Figura 4.6 – Testes tribológicos a 120°C com misturas de PAO (90 %) e éster (10 %)

Nas condições testadas no presente trabalho, observa-se um coeficiente de atrito razoavelmente estável na ausência do MoDTC. Quando o ensaio é realizado na presença de óleo com 1 % do aditivo, verifica-se a ativação através de uma sensível queda no

coeficiente de atrito. Pode-se dizer que o nível baixo de coeficiente de atrito assim obtido é tão mais duradouro quanto menor a carga aplicada. Embora a variação da carga aplicada implique na variação do trabalho realizado sobre o sistema, os ensaios foram realizados em condição de temperatura controlada por aquecimento externo, na tentativa de isolar os efeitos de fenômenos mecânicos (figuras 4.5 e 4.6) e de fenômenos térmicos. O efeito mecânico relacionado ao esfregamento da superfície parece estar claro nos gráficos tanto da figura 4.5 quanto da figura 4.6, em que o coeficiente de atrito das formulações com MoDTC aumenta à medida que aumenta a carga aplicada. É provável que não se trate apenas de uma remoção mecânica do filme (o que implicaria em um equilíbrio entre moléculas redutoras de atrito na superfície e no seio do fluido), mas também de um efeito de condicionamento da superfície, que com a aplicação de força mais intensa pode estar mais propensa à formação de óxidos que interferem na adsorção do aditivo de molibdênio.

As figuras 4.7 (80 °C) e 4.8 (120 °C) apresentam o coeficiente de atrito obtido com óleos contendo o aditivo MoDTC e diferentes percentuais de éster. A análise dos gráficos destas figuras permite avaliar o efeito da presença de éster sobre a capacidade de redução de atrito do aditivo. Enquanto na ausência do éster o MoDTC se mostra efetivo durante todo o período de teste (coeficiente de atrito de cerca de 0,07), a condição de baixo atrito se mostra não sustentável quando se adiciona a partir de 4,8 % de éster. Com essa concentração, um gradual aumento do coeficiente de atrito ao longo do tempo de ensaio é observado. Além disso, o aumento do coeficiente de atrito (depleção do aditivo) ocorre tão mais rapidamente quanto maior a concentração de éster presente. É interessante notar que, enquanto a ativação do MoDTC é um fenômeno rápido (notem-se as quedas de até 0,10 no coeficiente de atrito em poucos segundos nos testes ilustrados nas figuras 4.6, 4.7 e 4.8), a depleção do aditivo ocorre de forma mais moderada, principalmente para cargas baixas e para baixas concentrações de éster (nas figuras 4.7 e 4.8, o coeficiente de atrito leva uma hora para sofrer aumento de menos de 0,10). Pelo fato de a depleção ocorrer de forma relativamente lenta e gradual, é difícil quantificar a duração do efeito de redução de atrito, embora os fenômenos estejam registrados nos gráficos e possam ser observados de forma semiquantitativa.

Figura 4.7 – Coeficiente de atrito para diferentes formulações a 80 °C e 50 N

Figura 4.8 – Coeficiente de atrito para diferentes formulações a 120 °C e 50 N

O mesmo comportamento do atrito dos óleos aditivados em função do percentual de éster pôde ser observado tanto a 80 °C quanto a 120 °C.

As polialfaolefinas, sendo moléculas apolares que portanto realizam apenas interações químicas fracas com a superfície e com os filmes interfaciais, não

demonstraram ter efeito significativo nos mecanismos de lubrificação limítrofe. Por outro lado, acredita-se que o éster, sendo mais polar que as PAOs, possui maior tendência a se concentrar nas proximidades das superfícies metálicas. Tal fenômeno foi observado por Guangteng e Spikes (1997, p. 468) para o regime elastohidrodinâmico. No estudo desses autores, foi verificada a migração do éster presente em uma mistura com hidrocarboneto para as proximidades da superfície metálica através de alterações pontuais na viscosidade; Guangteng e Spikes empregaram viscosidades diferentes para o hidrocarboneto e para o éster, conseguindo assim associar o atrito em regime elastohidrodinâmico à composição do óleo. Nesse caso, a utilização de uma mistura com um éster mais viscoso poderia melhorar a lubrificação elastohidrodinâmica sem prejudicar significativamente o desempenho do sistema quando ele operasse em regime hidrodinâmico. Já os resultados do presente trabalho parecem demonstrar que a migração do éster também ocorre no regime limítrofe, verificando-se aqui uma diminuição do atrito relacionada não à viscosidade do fluido mas unicamente à capacidade do éster de se manter na interface.

Por outro lado, quando há a presença de MoDTC, o mesmo fenômeno de concentração do éster descrito acima interfere na formação do filme pelo aditivo, prejudicando o desempenho tribológico. Além disso, é sabido que as moléculas do éster são menos estáveis que as de polialfaolefinas, conforme apontado por Rizvi (2009, p. 79) e verificado no presente trabalho. Os produtos de degradação do éster, que incluem hidroperóxidos e ácidos carboxílicos, tendem a ser ainda mais polares que a estrutura original (FOX; STACHOWIAK, 2007, p. 1037-1041), e assim é razoável supor que tais moléculas também contribuam para limitar a efetividade do aditivo.

4.2 RESULTADOS DE DESGASTE

Assim como o coeficiente de atrito, a taxa de desgaste também foi investigada. A figura 4.9 mostra a taxa de desgaste como taxa de perda de massa média do teste para quatro formulações de PAO e éster. A figura 4.10 mostra resultados similares para

formulações contendo MoDTC. De forma geral, as taxas de desgaste foram pequenas, com perdas de massa medidas frequentemente na mesma ordem de grandeza da precisão da balança analítica empregada (10^{-5} g). Assim, os resultados também ficaram próximos do desvio-padrão das determinações. Nos ensaios com éster puro foram observadas as maiores taxas de desgaste, bem como a maior variabilidade da taxa de desgaste, o que se acredita estar associado ao efeito da degradação do lubrificante, citado na seção 4.1. A perda de massa tende a ser menor para as formulações que contêm MoDTC que para aquelas elaboradas unicamente com os óleos básicos, porém outros efeitos não puderam ser determinados como significativos.

Figura 4.9 – Taxa de desgaste como perda de massa do disco para misturas de PAO e éster

A média do coeficiente de desgaste adimensional de Archard (descrito na seção 2.3) foi calculada como sendo igual a $9,2 \cdot 10^{-8}$ para os óleos sem MoDTC e $2,5 \cdot 10^{-8}$ para os óleos que contêm MoDTC. Estes valores estão de acordo com a faixa típica reportada por Childs (1993, p. 55) para desgaste moderado sob lubrificação limítrofe, bem como estão dentro da faixa que Hutchings (1992, p. 203) classifica como desgaste em lubrificação limítrofe. Estão, também, compatíveis com o coeficiente de desgaste de 10^{-8} obtido por Jisheng e Gawne (1997) para ensaios pino-disco com carga de 250 N e

lubrificados em regime limítrofe por um óleo formulado comercial. Já no trabalho de Kuo, Chiou e Lee (1996), empregando um equipamento de quatro esferas (movimento de translação circular e contato pontual) e óleo parafínico, foram obtidos valores consideravelmente mais elevados de coeficiente de desgaste para regime limítrofe, na ordem de 10^{-5} .

Figura 4.10 – Taxa de desgaste como perda de massa do disco para misturas contendo MoDTC

Nas figuras 4.11 e 4.12 a taxa de desgaste das mesmas formulações citadas acima está apresentada em termos da profundidade combinada da cicatriz nos corpos de prova. Salienta-se que, ao contrário dos dados de perda de massa mostrados anteriormente (correspondentes à duração completa de cada teste), esses dados de profundidade da cicatriz se referem apenas à última hora de teste (20 a 80 min), portanto não levando em conta os efeitos da pré-carga e de *running-in*.

Da mesma forma que com as medidas de perda de massa, estes valores de desgaste também podem ser considerados muito baixos. O efeito das variações de carga e de temperatura, nas faixas testadas, a rigor não pode ser considerado estatisticamente significativo. Apesar disso, o éster puro parece levar a um desgaste maior quando as condições de carga e de temperatura são mais severas, o que se justifica pelo já citado

efeito de degradação do óleo básico.

Figura 4.11 – Taxa de desgaste como profundidade combinada da cicatriz para misturas de PAO e éster

Figura 4.12 – Taxa de desgaste como profundidade combinada da cicatriz para misturas contendo MoDTC

A comparação dos dados das figuras 4.11 e 4.12 não permite identificar diferenças estatisticamente significativas entre as formulações com e sem MoDTC. Porém, conforme discutido na seção 4.1, os óleos com MoDTC apresentaram um comportamento variável ao longo do tempo, com a ocorrência de ativação e depleção do aditivo. Os dados da figura 4.10 são apenas uma média ao longo do ensaio. Acredita-se que, no período de tempo em que o MoDTC se manteve ativo, o desgaste, assim como o atrito, pode ter sido menor.

4.3 ANÁLISES DE SUPERFÍCIE

A superfície de discos considerados representativos dos ensaios de desgaste realizados foi analisada em rugosímetro 3D de interferometria óptica. Nas figuras 4.13 e 4.14 pode-se comparar, de forma ilustrativa, as trilhas de desgaste obtidas na superfície dos discos com um óleo não aditivado (H90-E10-M0) e com um óleo contendo MoDTC (H99-E0-M1) após ensaios a 80 °C e 50 N. Observa-se que, empregando-se o óleo aditivado, a superfície sofre um desgaste relativamente brando nos picos das asperezas (figura 4.14). Na ausência do aditivo, forma-se uma trilha de desgaste mais pronunciada (figura 4.13).

O comportamento dos mesmos óleos sujeitos a uma carga mais elevada, de 150 N, pode ser comparado nas figuras 4.15 e 4.16. O efeito do aumento da carga na situação de óleo aditivado é pouco significativo: a trilha mostrada na figura 4.16 indica a ocorrência de um leve desgaste, semelhante ao que se observa com a aplicação da carga mais baixa. Por outro lado, no ensaio com carga mais elevada e sem a presença do aditivo (figura 4.15), a superfície apresenta sulco bem mais pronunciado, indicativo de desgaste mais intenso.

Os mesmos discos foram analisados também em microscópio eletrônico de varredura (MEV), tendo sido tomadas imagens das trilhas de desgaste com magnificação de 100 vezes. Buscando uma visualização melhor de detalhes da superfície, também foram registradas imagens com magnificação de 500 vezes.

Figura 4.13 – Topografia da superfície do disco após ensaio com óleo H90-E10-M0 a 80 °C e 50 N

Figura 4.14 – Topografia da superfície do disco após ensaio com óleo H99-E0-M1 a 80 °C e 50 N

Na figura 4.17 se observa a trilha na superfície após ensaio com óleo não aditivado a 50 N. Na figura 4.18, obtida do mesmo disco, fica visível a existência de um sulco, no centro da imagem, suficiente para apagar as marcas de acabamento superficial (as quais, em contraste, são visíveis nas partes de cima e de baixo da imagem).

Na figura 4.19, imagem tomada após ensaio com óleo aditivado a 50 N evidencia que a superfície, nesse caso, sofre apenas um leve arranhamento. A figura 4.20 ilustra como, nesse caso, as marcas de acabamento superficial não chegam a ser totalmente

suprimidas pela trilha de desgaste.

Figura 4.15 – Topografia da superfície do disco após ensaio com óleo H90-E10-M0 a 80 °C e 150 N

Figura 4.16 – Topografia da superfície do disco após ensaio com óleo H99-E0-M1 a 80 °C e 150 N

Situação oposta pode ser visualizada na figura 4.21, em que, após o emprego de óleo não aditivado e carga de 150 N, ficam evidentes a trilha mais larga e as marcas de desgaste mais intenso. A figura 4.22 ilustra esse desgaste, com remoção de material, no interior da trilha.

Figura 4.17 – Trilha de desgaste típica observada no MEV após teste com o óleo H90-E10-M0 sob carga de 50 N

Figura 4.18 – Detalhe da trilha de desgaste observada no MEV após teste com o óleo H90-E10-M0 sob carga de 50 N

Figura 4.19 – Trilha de desgaste típica observada no MEV após teste com o óleo H99-E0-M1 sob carga de 50 N

Figura 4.20 – Detalhe da trilha de desgaste observada no MEV após teste com o óleo H99-E0-M1 sob carga de 50 N

Figura 4.21 – Trilha de desgaste típica observada no MEV após teste com o óleo H90-E10-M0 sob carga de 150 N

Finalmente, na figura 4.23, observa-se que o óleo aditivado, sob carga de 150 N, oferece um nível de proteção contra desgaste aproximadamente semelhante ao observado sob carga de 50 N (figura 4.19). As marcas iniciais do acabamento superficial ficam parcialmente, mas não totalmente, encobertas pela trilha de desgaste, conforme se pode ver na figura 4.24.

Figura 4.22 – Detalhe da trilha de desgaste observada no MEV após teste com o óleo H90-E10-M0 sob carga de 150 N

Figura 4.23 – Trilha de desgaste típica observada no MEV após teste com o óleo H99-E0-M1 sob carga de 150 N

Alguns corpos de prova oriundos dos ensaios tribológicos foram submetidos a espectroscopia Raman empregando um feixe de *laser* de 532 nm. Objetivou-se, com o uso dessa técnica, uma investigação qualitativa da composição dos tribofilmes presentes. Na figura 4.25, podem ser observadas as curvas de Raman obtidas, em pontos dentro e fora das respectivas trilhas de desgaste nos discos, após ensaios com dois óleos diferentes. Ambos os óleos possuem a mesma aditivação com 1 % de MoDTC, porém um deles proporcionou baixo coeficiente de atrito (cerca de 0,08 ao final do teste) enquanto

que, com o outro óleo, o coeficiente de atrito era da ordem de 0,14 quando o ensaio foi interrompido. A diferença de comportamento é atribuída à presença do éster nesse último caso: conforme discutido na seção 4.1, parece haver antagonismo entre os efeitos do éster e do MoDTC que dificulta a manutenção do coeficiente de atrito nos níveis mais baixos.

Figura 4.24 – Detalhe da trilha de desgaste observada no MEV após teste com o óleo H99-E0-M1 sob carga de 150 N

Li et al. (2012, p. 1388) explicam que picos de Raman conjugados nos comprimentos de onda de aproximadamente 383 cm^{-1} e 408 cm^{-1} são representativos da presença de bissulfeto de molibdênio (MoS_2), podendo haver algum deslocamento nesses comprimentos de onda dependendo do número de camadas depositadas da substância. De fato, na análise por Raman mostrada na figura 4.25 para o interior da trilha no caso de baixo atrito, são observados picos precisamente nos comprimentos de onda citados por aqueles autores. Tais picos não são observados no caso de elevado atrito nem em situação alguma fora da trilha de desgaste. Esses resultados sugerem que o bissulfeto de molibdênio é formado pela quebra das moléculas de MoDTC através de algum mecanismo ligado ao movimento do corpo contra o contracorpo — possivelmente relacionado à energia dissipada na região de contato. Sugerem também que o MoS_2 está

relacionado à ocorrência do baixo coeficiente de atrito (inferior a 0,10). Salienta-se que, mesmo com a presença do MoDTC, não foi encontrado MoS_2 nos casos em que havia presença de éster e o coeficiente de atrito se encontrava em patamar relativamente elevado.

Figura 4.25 – Curvas típicas de espectroscopia Raman da superfície dos discos após ensaios tribológicos

Também foram realizadas análises químicas semiquantitativas nas superfícies dos discos por EDX acoplado ao MEV. A tabela 4.1 apresenta os resultados dessas análises para o interior da trilha dos mesmos discos apresentados na figura 4.25, bem como uma análise comparativa de um disco virgem de aço H13. Ressalvadas as limitações da precisão do método, é notável o aumento da concentração de molibdênio e o aparecimento de enxofre na superfície exposta ao óleo H99-E0-M1, corroborando a hipótese de formação de MoS_2 . Além disso, a maior concentração de carbono nos discos após o ensaio permite supor alguma retenção de material orgânico, embora a possível origem ou estrutura química desse material não esteja clara. Note-se que todas as análises de MEV foram realizadas após lavagem dos discos com etanol em banho ultrassônico e subsequente secagem. O material encontrado está ligado ao substrato

com força suficiente para resistir a essa lavagem.

Tabela 4.1 – Distribuição de elementos na superfície dos discos, por EDX acoplado ao MEV, em percentual molar

	H99-E0-M1, 50 N	H89,5-E9,5-M1, 50 N	Aço H13 (matriz)
Carbono	3,1	5,7	1,9
Oxigênio	-	1,1	0,7
Flúor	1,3	-	-
Silício	0,6	1,1	1,8
Enxofre	0,9	-	-
Vanádio	1,2	0,9	1,1
Cromo	5,0	4,8	5,4
Manganês	-	-	0,4
Ferro	81,7	85,4	87,7
Molibdênio	6,1	1,1	1,0
Total	100,0	100,0	100,0

4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E ANÁLISE TERMODINÂMICA

A obtenção de dados para misturas com diferentes composições permite que seja feito um estudo da aplicação de modelos de adsorção ao desempenho dos óleos em termos de coeficiente de atrito. Nesse sentido, foram abordadas duas condições de carga distintas, tendo sido estudados quatro diferentes modelos para o fenômeno de adsorção.

Um dos mais conhecidos modelos de isoterma de adsorção é o de Langmuir, que considera que as moléculas são adsorvidas em sítios localizados com formação de monocamada e sem interações laterais entre as moléculas. Do trabalho de Granero et al. (2009, p. 1202), tem-se que esta isoterma pode ser modelada por

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K_{ads} \cdot C$$

o que também pode ser escrito na forma alternativa de

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C$$

onde C é a concentração do adsorbato expressa em termos de fração molar, θ é o grau de cobertura do adsorbato na superfície e K_{ads} é a constante de equilíbrio da adsorção.

A isoterma de Frumkin (SHREIR, 1976, p. 9:27; GUEDES, 1996, p. 20-22), também chamada de Frumkin-Fowler-Guggenheim (BUTT; GRAF; KAPPL, 2006, p. 199), assume as hipóteses de que existe interação lateral entre as moléculas adsorvidas e de que, em consequência disso, a energia livre de adsorção é função linear do grau de cobertura. Nesse caso, a isoterma de Frumkin pode ser modelada por (GUEDES, 1996, p. 22)

$$\ln \left[\frac{\theta}{(1 - \theta) \cdot C} \right] = \ln K_{ads} + g_a \cdot \theta$$

Nessa equação, g_a é o coeficiente de interação lateral; um valor positivo para esse coeficiente indica atração entre moléculas, enquanto que um valor negativo indica repulsão (GUEDES, 1996, p. 22). Alguns equacionamentos alternativos encontrados na literatura apresentam coeficiente de interação similar a esse, porém com sinal invertido (BIRESAW; ADHVARYU; ERHAN, 2003, p. 700; VOLKOVA-GUGESHASHVILI; VOLKOV; MARKIN, 2006, p. 1076).

A isoterma de Temkin pressupõe a existência de mais de uma camada, com a condição de que os sítios ativos cobertos não influenciam o processo de adsorção de novas moléculas. Seu equacionamento, para valores intermediários de grau de cobertura (entre 0,2 e 0,8), é dado por (GUEDES, 1996, p. 22-23; KURTH et al., 2007, p. 537):

$$\ln \left(\frac{\theta}{C} \right) = \ln K_{ads} + g_a \cdot \theta$$

Tanto a isoterma de Langmuir quanto a de Temkin podem ser consideradas casos especiais do modelo de Frumkin (SHREIR, 1976, p. 9:27, KURTH et al., 2006, p. 536).

Outro modelo existente é o de Flory-Huggins, que propõe um fenômeno de adsorção substitucional: em cada sítio, uma molécula do adsorvente pode substituir determinado número de moléculas do solvente. A descrição matemática deste modelo é:

$$\ln \left(\frac{\theta}{C} \right) = \ln(x \cdot K_{ads}) + x \cdot \ln(1 - \theta)$$

Nessa equação, x é um parâmetro que representa o número de moléculas de solvente substituídas por cada molécula de adsorbato. (NIKITAS, 1984, p. 3315; GUEDES, 1996, p. 23-24)

Qualquer desses modelos de adsorção pode ser testado através da determinação dos graus de cobertura proporcionados por diferentes concentrações de adsorbato em solução. No presente trabalho, de forma similar ao descrito na literatura (JAHANMIR; BELTZER, 1986, p. 424; BIRESAW et al., 2002, p. 55; BIRESAW; ADHVARYU; ERHAN, 2003, p. 700; KURTH et al., 2007, p. 537), utilizou-se a relação a seguir para estimar o grau de cobertura a partir dos valores medidos de coeficiente de atrito:

$$\theta = \frac{\mu - \mu_b}{\mu_a - \mu_b}$$

onde θ é o grau de cobertura, μ é o coeficiente de atrito correspondente a esse grau, μ_b é o coeficiente de atrito obtido com o óleo base puro e μ_a é o coeficiente de atrito obtido com o adsorbato. No caso, empregou-se a polialfaolefina como óleo base e se testou o éster como adsorbato. Os valores de coeficiente de atrito considerados foram a média das medições entre 20 e 80 min de ensaio — período após *running-in* em que as medições estavam suficientemente estáveis. O coeficiente de atrito μ_b foi medido diretamente empregando-se a polialfaolefina pura. Com base na constatação de que o coeficiente de atrito diminui com o aumento da concentração de éster, até se atingir aparentemente um valor mínimo limite, μ_a foi considerado como sendo o menor valor obtido nos ensaios com éster.

A modelagem por isotermas de adsorção do atrito proporcionado pelo éster na presença de PAO foi avaliada em duas condições diferentes:

- temperatura de 80 °C e carga de 50 N;
- temperatura de 80 °C e carga de 150 N.

Na tabela 4.2 são apresentados, para cada uma das misturas de PAO e éster, a fração molar do éster (C), o coeficiente de atrito correspondente a 80 °C e 50 N (tomado como a média das medições entre 20 e 80 min de pelo menos três ensaios) e todas as variáveis envolvidas nos modelos de adsorção apresentados acima. O atrito do adsorbato μ_a , empregado no cálculo do grau de cobertura (θ), foi considerado igual a 0,1428.

Dados equivalentes para ensaios realizados na condição de 80 °C e 150 N estão apresentados na tabela 4.3. Nesse caso, o atrito do adsorbato (μ_a) considerado foi de 0,1294.

A partir dos dados das tabelas 4.2 e 4.3, foi feito o ajuste por regressão linear

simples das variáveis envolvidas em cada um dos modelos, para cada uma das condições estudadas. Os valores encontrados para o coeficiente de determinação se encontram na tabela 4.4 e, juntamente com a significância estatística dada pelos valores p, indicam que a isoterma de Frumkin se ajustou adequadamente aos dados tanto a 50 N quanto a 150 N, enquanto que todas as outras isotermas apresentaram fraca correlação.

Tabela 4.2 – Parâmetros e variáveis dos modelos de adsorção para a condição de 80 °C e 50 N

Identificação do óleo	C	μ	θ	$\theta/(1-\theta)$	$\ln(\theta/C)$	$\ln(1-\theta)$	$\ln C$	$\ln(\theta/((1-\theta)C))$	C/ θ
H100-E0-M0	0,000	0,1650	0,000	-	-	-	-	-	-
H97-E3-M0	0,024	0,1629	0,095	0,10	1,362	-0,099	-3,720	1,462	0,256
H95,5-E4,5-M0	0,036	0,1521	0,581	1,39	2,769	-0,870	-3,312	3,639	0,063
H94-E6-M0	0,049	0,1491	0,716	2,52	2,688	-1,260	-3,021	3,947	0,068
H90-E10-M0	0,082	0,1446	0,919	11,33	2,418	-2,512	-2,502	4,930	0,089
H80-E20-M0	0,167	0,1434	0,973	36,00	1,762	-3,611	-1,789	5,373	0,172
H70-E30-M0	0,256	0,1440	0,946	17,50	1,307	-2,918	-1,363	4,225	0,271

Tabela 4.3 – Variáveis dos modelos de adsorção para a condição de 80 °C e 150 N

Identificação do óleo	C	μ	θ	$\theta/(1-\theta)$	$\ln(\theta/C)$	$\ln(1-\theta)$	$\ln C$	$\ln(\theta/((1-\theta)C))$	C/ θ
H100-E0-M0	0,000	0,1520	0,000						
H97-E3-M0	0,024	0,1491	0,128	0,10	1,362	-0,099	-3,720	1,462	0,256
H95,5-E4,5-M0	0,036	0,1420	0,442	1,39	2,769	-0,870	-3,312	3,639	0,063
H94-E6-M0	0,049	0,1342	0,788	2,52	2,688	-1,260	-3,021	3,947	0,068
H90-E10-M0	0,082	0,1311	0,925	11,33	2,418	-2,512	-2,502	4,930	0,089
H80-E20-M0	0,167	0,1304	0,956	36,00	1,762	-3,611	-1,789	5,373	0,172
H70-E30-M0	0,256	0,1311	0,925	17,50	1,307	-2,918	-1,363	4,225	0,271

Diante desses resultados, são apresentados nas figuras 4.26 e 4.27 os gráficos dos ajustes pela isoterma de Frumkin para ambas as condições de carga testadas.

Empregando-se o modelo de isoterma de adsorção de Frumkin aplicado aos dados disponíveis, o cálculo dos parâmetros K_{ads} e g_a é imediato. Além disso, a energia livre de Gibbs do processo de adsorção (JAHANMIR; BELTZER, 1986, p. 425; KURTH et al., 2007, p. 537) pode ser calculada sabendo-se que

$$\Delta G_0 = -R \cdot T \cdot \ln K_{ads}$$

e que

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_0 + R \cdot T \cdot g_a \cdot \theta$$

onde ΔG_0 é a energia livre primária (com grau de cobertura igual a zero, ou seja, antes da adsorção da primeira molécula do éster) e ΔG_{ads} é a energia livre correspondente ao grau de cobertura considerado.

Tabela 4.4 – Ajuste dos diferentes modelos de adsorção

Modelo	Variáveis relacionadas	80 °C e 50 N		80 °C e 150 N	
		R ²	Valor p	R ²	Valor p
Langmuir (1)	C vs. $\theta/(1-\theta)$	0,525	0,103	0,506	0,104
Langmuir (2)	C vs. C/ θ	0,289	0,272	0,572	0,082
Flory-Huggins	ln (θ/C) vs. ln (1- θ)	0,045	0,688	0,051	0,666
Temkin	θ vs. ln (θ/C)	0,021	0,784	0,001	0,996
Frumkin	θ vs. ln ($\theta/((1-\theta)C)$)	0,931	0,002	0,894	0,004

Figura 4.26 – Ajuste da isoterma de Frumkin para o comportamento do éster como adsorbato a 80 °C e 50 N

Dessa forma, chega-se aos valores apresentados na tabela 4.5.

Os parâmetros obtidos são da mesma ordem de grandeza para as duas condições de carga testadas e permitem conclusões interessantes. O coeficiente g_a possui valor positivo, representando a existência de atração entre as moléculas do éster. O valor negativo da energia livre primária (energia livre quando o grau de cobertura tende a zero) indica o caráter inerentemente espontâneo da adsorção do éster; porém, a energia

livre aumenta à medida que cresce o grau de cobertura, conforme ilustrado na figura 4.28. Além disso, pode-se afirmar que o processo em questão é de fisissorção e não quimissorção com base no valor em módulo da energia livre primária, que é inferior a 25,2 kJ/mol (GRANERO et al., 2009, p. 1202).

Figura 4.27 – Ajuste da isoterma de Frumkin para o comportamento do éster como adsorbato a 80 °C e 150 N

Tabela 4.5 – Parâmetros obtidos através do ajuste pela isoterma de Frumkin

	80 °C e 50 N	80 °C e 150 N
K_{ads}	$3,2 \pm 1,3$	$4,3 \pm 1,9$
g_a	$3,9 \pm 0,5$	$3,4 \pm 0,5$
ΔG_0 (kJ/mol)	$-3,4 \pm 1,2$	$-4,3 \pm 1,3$

Ainda analisando a figura 4.28, juntamente com os dados da tabela 4.5, verifica-se que, embora a condição de carga mais elevada aparente uma energia livre mais negativa, a diferença entre os valores da energia livre da adsorção nas duas condições de carga não é estatisticamente significativa. Verifica-se também que parece haver um ponto de equilíbrio a partir do qual o aumento do grau de cobertura é desfavorecido, pois haveria maior atração entre as próprias moléculas do éster que entre o éster e a superfície adsorvente.

Figura 4.28 – Energia livre de Gibbs para a adsorção do éster em função do grau de cobertura a 80 °C

Uma série de aditivos (ácidos carboxílicos, metil ésteres derivados desses ácidos e ésteres hidroxilados) foi estudada no trabalho de Jahanmir e Beltzer (1986, p. 428). A energia livre de adsorção, com cobertura completa, foi determinada a partir de dados de atrito e reportada como sendo entre -1,3 e -5,5 kcal/mol (-5,5 e -23,1 kJ/mol), sendo que os ésteres estudados pelos autores apresentaram os valores mais baixos em módulo (-5,5 kJ/mol para estearato de metila e para oleato de metila). Biresaw, Adhvaryu e Erhan (2003, p. 703) também compilaram dados de energia livre de adsorção de ésteres e de óleos vegetais de base éster, reportando valores entre -0,6 e -3,0 kcal/mol (-2,5 e -12,6 kJ/mol) calculados através da isoterma de Temkin. Note-se que, apesar de terem sido obtidos em condições tribológicas diversas, esses dados são aproximadamente da mesma ordem de grandeza encontrada no presente trabalho, em que o éster estudado foi o ditridecil adipato. Alguns dos valores de energia livre reportados na literatura estão listados na tabela 4.6.

Visando à investigação do efeito da temperatura, foi selecionada a formulação H90-E10-M0 e a carga de 50 N. Fixadas estas condições, foram realizados testes tribológicos em três níveis de temperatura — 40, 80 e 120 °C. Foi observado um leve aumento do coeficiente de atrito com a temperatura, como pode ser visualizado no gráfico da figura 4.29.

Tabela 4.6 – Valores de energia livre de adsorção reportados para diferentes tribossistemas

Adsorbato	Tribopar	Configuração de teste	ΔG_{ads} (kJ/mol)	Referência
Óleo de cártamo altamente oleico	aço/aço	esfera-disco, translação	-10,6	Biresaw; Adhvaryu; Erhan, 2003
Óleo de cártamo	aço/aço	esfera-disco, translação	-8,4	Biresaw; Adhvaryu; Erhan, 2003
Óleo de soja altamente oleico	aço/aço	esfera-disco, translação	-8,8	Biresaw et al., 2002
Óleo de soja	aço/aço	esfera-disco, translação	-8,8	Biresaw et al., 2002
Óleo de jojoba	aço/aço	esfera-disco, translação	-5,5	Biresaw; Adhvaryu; Erhan, 2003
Oleato de metila	aço/aço	esfera-disco, translação	-4,3	Biresaw; Adhvaryu; Erhan, 2003
Palmitato de metila	aço/aço	esfera-disco, translação	-6,8	Biresaw; Adhvaryu; Erhan, 2003
Laureato de metila	aço/aço	esfera-disco, translação	-2,5	Biresaw et al., 2002
Oleato de metila	cobre/cobre	esfera-cilindro, translação	-5,5	Jahanmir; Beltzer, 1986
Estearato de metila	cobre/cobre	esfera-cilindro, translação	-5,5	Jahanmir; Beltzer, 1986
Ditridecil adipato	aço/aço	esfera-disco, oscilação, 50 N	$-3,4 \pm 1,2$	Esta dissertação
Ditridecil adipato	aço/aço	esfera-disco, oscilação, 150 N	$-4,3 \pm 1,3$	Esta dissertação

Figura 4.29 – Coeficiente de atrito em função da temperatura para o óleo H90-E10-M0 em ensaios com carga de 50 N

É sabido que a viscosidade é bastante sensível a variações na temperatura, conforme ilustrado na tabela 3.2. Porém, assumindo que a lubrificação ocorre em regime limítrofe, de acordo com a argumentação exposta na seção 3.2, a viscosidade não deve ter influência significativa no coeficiente de atrito. Dessa forma, a variação observada do atrito em função da temperatura deve ser explicada de outra forma. Propõe-se que tal efeito tem origem na termodinâmica do fenômeno de fisissorção na superfície do corpo de prova. Assim, pode-se supor que o coeficiente de atrito está inversamente relacionado ao coeficiente de equilíbrio da adsorção e, se for considerada uma relação como a de Arrhenius (RAFIQUEE, 2008, p. 531), tem-se que

$$\frac{1}{\mu} \propto e^{\left(\frac{-\Delta H}{R \cdot T}\right)}$$

onde ΔH é a entalpia de ativação da adsorção. Assim, um valor negativo para essa entalpia indica a ocorrência de processo de adsorção exotérmico e, conseqüentemente, um coeficiente de atrito crescente com a temperatura para uma dada composição fixa do óleo.

Aplicando essa relação aos pontos mostrados na figura 4.29, chega-se a um coeficiente de determinação R^2 igual a 0,972 para a relação linearizada entre o inverso do coeficiente de atrito e o inverso da temperatura absoluta. A entalpia correspondente, calculada dessa forma, foi igual a -0,064 J/mol, apontando para um processo de fisissorção do éster muito fracamente exotérmico.

4.5 ENSAIOS COMPLEMENTARES COM ÓLEOS NOVOS

Alguns ensaios complementares foram realizados para avaliar a sensibilidade dos resultados a variação nos parâmetros do movimento oscilatório e assim fornecer dados que permitissem corroborar as conclusões do trabalho.

Amostras de óleos sem a adição de MoDTC foram testadas empregando-se movimento oscilatório com 5,0 mm de amplitude e 20 Hz de frequência, em contraste com os 2,0 mm de amplitude e 50 Hz de frequência dos ensaios padronizados discutidos nas seções anteriores do presente capítulo. Ambas as configurações correspondem à mesma velocidade máxima de 0,31 m/s, ou seja, em teoria, a alteração nos parâmetros do movimento não deve provocar mudança no regime de lubrificação. Para os ensaios complementares, a temperatura foi fixada em 80 °C e a força normal, em 50 N. Foram obtidos resultados de coeficiente de atrito como os apresentados na figura 4.30, a qual pode ser comparada diretamente com a figura 4.1, apresentada na seção 4.1. Observa-se em ambas a mesma tendência de diminuição do coeficiente de atrito com o aumento da concentração de éster. Valores de coeficiente de atrito ligeiramente mais altos parecem resultar da condição com maior amplitude e menor frequência. Como nessa condição de

maior amplitude cada ponto da superfície plana é submetido a um número menor de ciclos, é provável que a sua topografia sofra menos efeito de desgaste dos picos e assim se mantenha mais rugosa, o que poderia explicar o maior coeficiente de atrito.

Figura 4.30 – Coeficiente de atrito de diferentes misturas de PAO e éster sob movimento oscilatório com 5,0 mm de amplitude e 20 Hz de frequência

4.6 ENSAIOS COM ÓLEOS ENVELHECIDOS

Amostras de óleo com e sem MoDTC foram submetidas ao procedimento de envelhecimento acelerado em bomba rotatória descrito na seção 3.1. Após, foram testadas no tribômetro SRV de acordo com o procedimento descrito na seção 3.2. A princípio, foram utilizadas, para efeito de comparação as mesmas condições empregadas nos testes com óleo novo — 80 e 120 °C, 50 e 150 N. Tendo em vista que o etanol (quando puro) possui ponto de ebulição de 78,4 °C (PERRY; GREEN; MALONEY, 1997) e que, portanto, ele tenderia a evaporar nas condições citadas, também foram realizados testes numa condição mais branda, a 40 °C e carga de 50 N. Os testes com óleos envelhecidos foram realizados em triplicata e todos os dados correspondentes

apresentados nessa seção são uma média das três determinações. O desvio padrão médio do coeficiente de atrito foi de 0,007.

A figura 4.31 apresenta o comportamento dos óleos envelhecidos com e sem etanol quando testados nessa última condição. Fica evidente o efeito do aditivo à base de MoDTC, que proporciona uma sensível queda no coeficiente de atrito tanto na presença de etanol quanto na ausência deste. Porém, a queda é significativamente maior no caso em que o óleo foi intencionalmente contaminado com etanol. Outra diferença notável pode ser observada quando se emprega o óleo básico (H100-E0-M0): a presença do etanol propicia uma diminuição no coeficiente de atrito (de cerca de 0,155 para cerca de 0,125) na primeira metade do teste, comparável à diminuição do atrito propiciada pelo éster (figura 4.1). Entretanto, à medida que o teste prossegue, é provável que haja uma perda do etanol, fazendo com que o efeito descrito fique menos perceptível.

Figura 4.31 – Coeficiente de atrito de óleos envelhecidos, com e sem adição de etanol, a 40 °C e 50 N

A figura 4.32 apresenta o comportamento dos óleos envelhecidos testados a 80 °C e 50 N. Nesse caso, não há diferenças significativas entre as curvas com e sem etanol, sugerindo que o álcool pode ter evaporado antes que fosse percebido efeito no coeficiente de atrito. É interessante comparar os dados desses testes com os mostrados

anteriormente na figura 4.7. O coeficiente de atrito obtido com o óleo H100-E0-M0 envelhecido é ligeiramente inferior ao obtido com o mesmo óleo quando novo; por outro lado, não há diferença entre os resultados do óleo H99-E0-M1 novo ou envelhecido.

Figura 4.32 – Coeficiente de atrito de óleos envelhecidos, com e sem adição de etanol, a 80 °C e 50 N

Na figura 4.33, pode-se visualizar os resultados dos óleos envelhecidos testados a 120 °C e 50 N. Uma leve diminuição do coeficiente de atrito relativo ao óleo H100-E0-M0 com etanol no início do ensaio parece indicar o mesmo fenômeno observado na figura 4.31; com a continuidade do teste e provável evaporação do etanol, tal efeito deixa de ser perceptível. À parte esse fenômeno, os resultados das misturas com e sem etanol são indistinguíveis, bem como são indistinguíveis os resultados dos óleos novos (figura 4.8) e envelhecidos.

Na figura 4.34, são mostrados os resultados dos óleos envelhecidos testados a 80 °C e 150 N. Nesse caso, com uma carga maior que a dos testes anteriores, o filme de aditivo parece ser ligeiramente menos estável, ocasionando uma oscilação um pouco maior nas curvas de coeficiente de atrito correspondentes. Por outro lado, mais uma vez não há diferenças significativas entre os óleos com e sem etanol.

As mesmas observações valem para os dados da figura 4.35, referentes aos testes a 120 °C e 150 N. Não há diferenças significativas entre os óleos com e sem etanol; em especial, as curvas relativas aos óleos não aditivados se encontram praticamente sobrepostas. Da mesma forma que apresentado e discutido sobre o comportamento de óleos novos aditivados na seção 4.1, particularmente na figura 4.6, também no caso de óleos envelhecidos o aumento da carga parece diminuir a eficiência do MoDTC como redutor de atrito ao longo do ensaio. Enquanto que para 50 N (figura 4.33) os óleos contendo MoDTC mantêm um coeficiente de atrito médio entre 0,07 e 0,08 ao longo do ensaio, no caso de carga de 150 N (figura 4.35) o coeficiente de atrito dos óleos aditivados tende a aumentar com o tempo.

Figura 4.33 – Coeficiente de atrito de óleos envelhecidos, com e sem adição de etanol, a 120 °C e 50 N

A taxa de desgaste foi quantificada da mesma forma que na seção 4.2. A figura 4.36 apresenta os resultados de desgaste como dados de perda de massa do disco, enquanto que a figura 4.37 apresenta os resultados como profundidade combinada da cicatriz no disco e na esfera. Os valores de desgaste são demasiado pequenos para serem medidos acuradamente através da perda de massa. No caso do óleo H100-E0-M0 envelhecido contendo etanol, algum ganho de massa foi observado, o que tanto pode ser

devido à imprecisão das medidas quanto à deposição de produtos de oxidação — hipótese razoável por se tratar de um óleo que passou por processo de envelhecimento acelerado.

Figura 4.34 – Coeficiente de atrito de óleos envelhecidos, com e sem adição de etanol, a 80 °C e 150 N

Figura 4.35 – Coeficiente de atrito de óleos envelhecidos, com e sem adição de etanol, a 120 °C e 150 N

Também nas medições da profundidade da cicatriz os valores da taxa de desgaste são aproximadamente da mesma ordem de grandeza do erro. Mesmo assim, sob carga de 150 N parece haver uma tendência à diminuição do desgaste quando se emprega o óleo aditivado (H99-E0-M1) em comparação com o óleo não aditivado (H100-E0-M0) contendo ou não etanol.

Figura 4.36 – Taxa de desgaste de óleos envelhecidos, com e sem adição de etanol, expressa como perda de massa do disco

Nas condições testadas, nem o envelhecimento do óleo nem a contaminação com etanol tiveram efeito significativamente adverso no coeficiente de atrito. Ressalta-se que não foram testadas formulações completas, situação em que a presença do álcool e de produtos de oxidação pode interferir no mecanismo de atuação de alguns dos aditivos presentes. Além disso, as reações esperadas quando se tem contaminação e envelhecimento do óleo geram produtos ácidos que podem acelerar processos de corrosão quando sob contato prolongado, embora essa hipótese não tenha sido verificada no presente trabalho.

Figura 4.37 – Taxa de desgaste de óleos envelhecidos, com e sem adição de etanol, expressa como profundidade combinada da cicatriz

5 CONCLUSÕES

Formulações de óleos lubrificantes contendo uma polialfaolefina, um diéster e um aditivo à base de dialquilditiocarbamato de molibdênio (MoDTC) foram testadas em condições de movimento oscilatório e regime limítrofe. Foram observados efeitos significativos da composição do óleo no desempenho tribológico do sistema.

Na ausência de aditivos, o atrito foi diminuído e a capacidade de suportaço de carga do lubrificante foi aumentada com o aumento da concentrao de éster até o nível testado de 20 %, o que pode ser explicado pela maior interao química das superfícies com o éster que com a polialfaolefina. Entretanto, o uso de éster puro como lubrificante levou à degradao termo-oxidativa do óleo e a um conseqüente aumento do coeficiente de atrito.

Formulações contendo MoDTC possuem um mecanismo de ativao, cuja ocorrência pode ser identificada como uma queda brusca no coeficiente de atrito. Porém, esse fenômeno é frequentemente seguido por um período de depleo (esgotamento) em que se observa um retorno do coeficiente de atrito até um nível próximo do original. O período de tempo entre a ativao e a depleo, durante o qual o atrito se mantém em nível baixo, depende das condições do sistema. A depleo ocorre mais rapidamente para cargas mais elevadas. Outro fator que interfere no fenômeno é a concentrao de éster: esse, assim como seus produtos polares de degradao, parece tender a interagir mais fortemente na região próxima à superfície, interferindo na estabilidade do filme formado. Observou-se que a depleo do MoDTC ocorre mais rapidamente quando se aumenta o percentual de éster da formulao.

A depleo devida à interferência do éster ocorre na forma de um aumento gradual do coeficiente de atrito, menos brusco que no caso de depleo devida ao aumento da carga. O mecanismo pelo qual o aumento da carga causa perda de eficiência do modificador de atrito não está claro, mas pode ser devido à remoo mecânica do aditivo, condicionamento da superfície ou a um fenômeno térmico localizado.

A taxa de desgaste foi medida tanto na forma de perda de massa quanto na forma de profundidade combinada da cicatriz dos corpos de prova e se manteve em valores em geral pequenos, da ordem de 0,1 mg/h ou 10 µm/h. Dessa forma, os valores ficaram

próximos da precisão das medidas e não foi possível demonstrar influência significativa da temperatura ou da carga normal na taxa de desgaste, indicando que a medida da perda de massa não é uma técnica adequada para esse objetivo. A presença de MoDTC parece proporcionar uma leve redução adicional no desgaste. O coeficiente de desgaste de Archard foi calculado como sendo, na média das condições testadas, igual a $9,2 \cdot 10^{-8}$ para os óleos sem MoDTC e $2,5 \cdot 10^{-8}$ para os óleos que contêm MoDTC.

O comportamento tribológico do éster em mistura com polialfaolefina, medido através do coeficiente de atrito, segue a isoterma de adsorção de Frumkin, com alguma atração entre as moléculas do éster e energia livre de Gibbs da ordem de -4 kJ/mol, típica de fisissorção. Entre 40 °C e 120 °C, a adsorção do éster se mostrou um processo fracamente exotérmico, tendo como consequência um aumento do coeficiente de atrito à medida que se aumenta a temperatura.

Óleos envelhecidos artificialmente foram testados e não apresentaram diferenças significativas com relação aos mesmos óleos novos. A adição de etanol aos óleos envelhecidos causou uma leve diminuição no coeficiente de atrito a 40 °C; tal efeito não foi perceptível nas temperaturas mais altas, provavelmente devido à perda por evaporação do álcool.

As condições de teste estudadas no presente trabalho ilustram o problema de formulação de um óleo lubrificante em que efeitos tanto sinérgicos quanto antagonísticos estão presentes. Embora a presença controlada de éster possa melhorar o desempenho do óleo, pode também prejudicar a ação do aditivo modificador de atrito em regime limítrofe.

6 POSSIBILIDADES DE TRABALHOS FUTUROS

O trabalho de formulação de óleo lubrificante para motores automotivos, bem como o projeto das superfícies com que o referido óleo terá contato, permite diferentes abordagens metodológicas. A presente dissertação de mestrado se propôs a tratar do problema com uma combinação dessas abordagens, mas sem a pretensão de esgotar as possibilidades.

Do ponto de vista dos materiais e das condições testadas, o trabalho teve como foco um aditivo modificador de atrito (MoDTC) e dois óleos básicos (um éster e uma polialfaolefina) com aços AISI 52100 e AISI H13 em movimento alternado. Uma continuidade natural do trabalho seria a exploração de outros materiais, verificando a hipótese de que os resultados obtidos podem ser extrapolados para outros aços ou mesmo para outras superfícies de interesse de engenharia, como *diamond-like carbon* (DLC). Da mesma forma, pode-se verificar o comportamento de outros componentes além do modificador de atrito e dos óleos básicos testados.

O tribômetro SRV é uma ferramenta versátil que pode ser explorada de diversas formas. Sendo um equipamento de movimento oscilatório, com velocidade variável e com capacidade de adquirir dados ao longo de todo o perfil do movimento, ele pode ser empregado para avaliar o comportamento do tribossistema em diferentes regimes de lubrificação, permitindo uma extrapolação do presente trabalho para diferentes regiões da curva de Stribeck.

As técnicas de MEV e de medidas de rugosidade por interferometria 3D podem ser empregadas para um estudo mais aprofundado do desgaste de sistemas como o estudado.

A espectroscopia Raman se mostrou apropriada ao estudo de tribofilmes e pode ser usada para caracterizar em mais detalhes o seu mecanismo de formação. Em particular, sugere-se a investigação da presença de óxidos e do seu papel como suporte ou interferente na formação de filme devido ao aditivo.

A modelagem por isotermas de adsorção se mostrou adequada ao tratamento dos dados das misturas de éster e PAO. Uma abordagem similar de outros sistemas, a começar por aqueles contendo o MoDTC empregado no presente trabalho, seria bastante

útil para levantamento de dados e poderia ajudar a prever ou esclarecer mecanismos de competição entre diferentes aditivos.

REFERÊNCIAS

ANDERSSON, P.; TAMMINEN, J.; SANDSTRÖM, C. E. **Piston ring tribology**: a literature survey. Espoo: VTT, 2002.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API 1509: **Engine oil licensing and certification system**. 17th ed. Washington, 2012.

ARCHARD, J. F. Elastic deformation and the laws of friction. **Proceedings of the Royal Society of London Series A – Mathematical and Physical Sciences**, London, v. A 243, n. 1233, p.190-205, 1957.

ASM INTERNATIONAL. **ASM Handbook**: Friction, lubrication and wear technology, v. 18. Russell Township: ASM International, 1992.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D445-12**: Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity). West Conshohocken, 2012.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D943-04**: Standard test method for oxidation characteristics of inhibited mineral oils. West Conshohocken, 2010.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D2272-11**: Standard test method for oxidation stability of steam turbine oils by rotating pressure vessel. West Conshohocken, 2011.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D2270-10**: Standard Practice for Calculating Viscosity Index From Kinematic Viscosity at 40 and 100°C. West Conshohocken, 2010.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D3339-12**: Standard test method for acid number of petroleum products by semi-micro color indicator titration. West Conshohocken, 2012.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D4052-11**: Standard test method for density, relative density and api gravity of liquids by digital density meter. West Conshohocken, 2011.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D5706-05**: Standard test method for determining extreme pressure properties of lubricating greases using a high-frequency, linear-oscillation (SRV) test machine. West Conshohocken, 2005.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D5707-05**: Standard test method for measuring friction and wear properties of lubricating grease using a high-frequency, linear-oscillation (SRV) test machine. West Conshohocken, 2005.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D6425-05**: Standard test method for measuring friction and wear properties of extreme pressure (EP) lubricating oils using SRV test machine. West Conshohocken, 2010.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D7421-11**: Standard test method for determining extreme pressure properties of lubricating oils using high-frequency, linear-oscillation (SRV) test machine. West Conshohocken, 2011.

BIRESAW, G.; ADHVARYU, A.; ERHAN, S. Z. Friction properties of vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Heidelberg, v. 80, n. 7, p. 697-704, 2003.

BIRESAW, G.; ADHVARYU, A.; ERHAN, S. Z.; CARRIERE, C. J. Friction and adsorption properties of normal and high-oleic soybean oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Heidelberg, v. 79, n. 1, p. 53-58, 2002.

BLAINE, S.; SAVAGE, P. E. Reaction pathways in lubricant degradation. 1. Analytical characterization of n-hexadecane autoxidation products. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 30, n. 4, p. 792-798, 1991.

BLAU, P. J. **Friction science and technology**, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2009.

BLENCOE, K. A.; WILLIAMS, J. A. Friction of sliding surfaces carrying boundary films. **Wear**, Amsterdam, v. 203-204, n. 1, p. 722-729, 1997.

BOWDEN, F. P.; TABOR, D. **The friction and lubrication of solids**. London: Oxford University Press, 1950.

BUTT, H.-J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and chemistry of interfaces**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.

CARRETEIRO, R. P.; BELMIRO, P. N. A. **Lubrificantes e lubrificação industrial**. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

CHILDS, T. H. C. Dry and boundary lubricated sliding friction and wear for engine

component materials. **Tribology Series**, Amsterdam, v. 26, p. 51-74, 1993.

COULOMB, C. A. **Théorie des machines simples, en ayant égard au frottement de leurs parties, et a la roideur des cordages**. Paris: Bachelier, 1821.

CZICHOS, H.; HABIG, K.-H. Lubricated wear of metals. In: MIXED LUBRICATION AND LUBRICATED WEAR, 1984, Leeds. **Proceedings of the 11th Leeds-Lyon Symposium**. United Kingdom: Butterworths, 1985.

DE BARROS BOUCHET, M. I. et al. Mechanisms of MoS₂ formation by MoDTC in presence of ZnDTP: effect of oxidative degradation. **Wear**, Amsterdam, v. 258, n. 11-12, p. 1643-1650, 2005.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **DIN 51834**: Tribological test in the translatory oscillation apparatus. Berlin, 2004.

DOWSON, D. **History of tribology**, 2nd ed. London: Longman, 1998.

FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

FOX, N. J.; STACHOWIAK, G. W. Vegetable oil-based lubricants – A review of oxidation. **Tribology International**, Oxford, v. 40, n. 7, p. 1035-1046, 2007.

GEE, A. W. J.; BEGELINGER, A.; SALOMON, G. Failure mechanisms in sliding lubricated contacts. In: MIXED LUBRICATION AND LUBRICATED WEAR, 1984, Leeds. **Proceedings of the 11th Leeds-Lyon Symposium**. United Kingdom: Butterworths, 1985.

GRAHAM, J.; SPIKES, H.; KORCEK, S. The friction reducing properties of molybdenum dialkyldithiocarbamate additives: part I – factors influencing friction reduction, **Tribology Transactions**, Philadelphia, v. 44, n. 4, p. 626-636, 2001.

GRAHAM, J.; SPIKES, H.; JENSEN, R. The friction reducing properties of molybdenum dialkyldithiocarbamate additives: part II – durability of friction reducing capability, **Tribology Transactions**, Philadelphia, v. 44, n. 4, p. 637-647, 2001.

GRANERO, M. F. L. et al. Dodigen 213-N as corrosion inhibitor for ASTM 1010 mild steel in 10 % HCl. **Journal of Applied Electrochemistry**, New York, v. 39, n. 8, p. 1199-1205.

GREENWOOD, J. A.; WILLIAMSON, J.B.P. Contact of nominally flat surfaces. **Proceedings of the Royal Society of London Series A – Mathematical and Physical Sciences**, London, v. A 295, n. 1442, p. 300-319, 1966.

GUANGTENG G.; SPIKES, H. A. The control of friction by molecular fractionation of base fluid mixtures at metal surfaces. **Tribology Transactions**, Philadelphia, v. 40, n. 3, p. 461-469, 1997.

GUEDES, I. C. **Eficiência dos inibidores de corrosão benzotriazol, n-feniltiouréia e cloreto de hexadeciltrimetil amônio quaternário para ferro puro, aço carbono e aço de alta resistência e baixa liga**. 1996. 179 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

HAMROCK, B. J.; SCHIMID, S. R.; JACOBSON, B. O. **Fundamentals of fluid film lubrication**, 2nd ed. New York: Marcel Dekker Inc., 2004.

HOLMBERG, K.; ANDERSSON, P.; ERDEMIR, A. Global energy consumption due to friction in passenger cars. **Tribology International**, Oxford, v. 47, p. 221-234, 2012.

HSU, S. M.; GATES, R. S. Boundary lubricating films: formation and lubrication mechanism. **Tribology International**, Oxford, v. 38, n. 3, p. 305-312, 2005.

HUTCHINGS, I. M. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. London: Edward Arnold Publishers Ltd., 1992.

JACOBSON, B. The Stribeck memorial lecture. **Tribology International**, Oxford, v. 36, n. 11, p. 781-789, 2003.

JAHANMIR, S.; BELTZER, M. An adsorption model for friction in boundary lubrication. **ASLE Transactions**, Philadelphia, v. 29, n. 3, p. 423-430, 1986.

JISHENG, E.; GAWNE, D. T. Influence of lubrication regime on the sliding wear behavior of an alloy steel. **Wear**, Amsterdam, v. 211, n. 1, p. 1-8, 1997.

JOST, H. P. **Lubrication (Tribology)**: Education and research report. London: Department of Education and Science, Her Majesty's Stationary Office, 1966.

KLIEN, S. et al. Static friction experiments of lubricated sliding systems on a SRV. In:

WORLD TRIBOLOGY CONGRESS, 5., 2013, Turin. **Proceedings...** Turin: Politecnico di Torino, 2013.

KOSARIEH, S. et al. The effect of MoDTC-type friction modifier on the wear performance of a hydrogenated DLC coating. **Wear**, Amsterdam, v. 302, n. 1-2, p. 890-898, 2013.

KUO, W. F.; CHIOU, Y. C.; LEE, R. T. A study on lubrication mechanism and wear scar in sliding circular contacts. **Wear**, Amsterdam, v. 201, n. 1-2, p. 217-226, 1996.

KURTH, T. L. et al. Non-linear adsorption modeling of fatty esters and oleic estolide esters via boundary lubrication coefficient of friction measurements. **Wear**, Amsterdam, v. 262, n. 5-6, p. 536-544, 2007.

LANDSDOWN, A. R. **Lubrication and lubricating selection**: a practical guide. London: Mechanical Engineering Publications, 1996.

LI, H. et al. From bulk to monolayer MoS₂: evolution of Raman scattering. **Advanced Functional Materials**, Chichester, v. 12, n. 7, p. 1385-1390, 2012.

LUBES 'N' GREASES. **Guide to global base oil refining**. United States: LNG Publishing, 2012.

MARTENS, A. **Schmieröluntersuchungen**, mitteilungen aus den königlichen technischen versuchsanstalten zu Berlin, ergänzungsheft V. Berlin: Verlag von Julius Springer, 1889.

MITCHELL, P. C. H. Oil-soluble Mo-S compounds as lubricant additives. **Wear**, Amsterdam, v. 100, n. 1-3, p. 281-300, 1984.

MORINA, A. et al. Additive/additive interactions in boundary lubrication – a study of film formation and tenacity. **Tribology and Interface Engineering Series**, Amsterdam, v. 48, p. 757-767, 2005.

MURAKI, M.; YANAGI, Y.; SAKAGUCHI, K. Synergistic effect on frictional characteristics under rolling-sliding conditions due to a combination of molybdenum dialkyldithiocarbamate and zinc dialkyldithiophosphate. **Tribology International**, Oxford, v. 30, n. 1, p. 69-75, 1997.

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**, Oxford, v. 40, n. 10-12, p. 1680-1695, 2007.

NIKITAS, P. Generalized Flory-Huggins isotherms for adsorption from solution. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1**, London, v. 80, n. 12, p. 3315-3329, 1984.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; MALONEY, J.O. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1997.

PETERSON, I. R. Langmuir-Blodgett films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, Bristol, v. 23, n. 4, p. 379-395, 1990.

PROFITO, F. J. **Modelagem unidimensional do regime misto de lubrificação aplicada a superfícies texturizadas**. 2010. 193 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

RAFIQUEE, M. Z. A. et al. Influence of surfactants on the corrosion inhibitor behavior of 2-aminophenyl-5-mercapto-1-oxa-3,4-diazole (AMOD) on mild steel. **Materials Chemistry and Physics**, Amsterdam, v. 107, n. 2-3, p. 528-533, 2008.

RIZVI, S. Q. A. **A comprehensive review of lubricant chemistry, technology, selection and design**. West Conshohocken: ASTM International, 2009.

SAE INTERNATIONAL. **SAE J300**: Engine oil viscosity classification. Warrendale, 2013.

SANYAL, B. Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments – a review. **Progress in Organic Coatings**, Amsterdam, v. 9, n. 2, p. 165-236, 1981.

SCHIPPER, D. J.; GEE, A. W. J. Lubrication modes and the IRG transition diagram. **Lubrication Science**, Chichester, v. 8, n. 1, p. 27-35, 1995.

SHREIR, L. L. **Corrosion**, v. 1. 2nd ed. London: Newnes-Butterworths, 1976.

SINATORA, A.; TANAKA, D. K. As leis do atrito: da Vinci, Amontons ou Coulomb? **Revista ABCM Engenharia**. Rio de Janeiro, v. 12, n. 1, p. 33-36, 2007.

SPIKES, H. A. Boundary lubrication and boundary films. **Tribology Series**, New York, v. 25, p. 331-346, 1993.

SPIKES, H. A. The history and mechanisms of ZDDP. **Tribology Letters**, New York, v. 17, n. 3, p. 469-3489, 2004.

SPIKES, H. A. Basics of EHL for practical application. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM TRIBOLOGY, 19., 2014, Ostfildern. **Proceedings...** Ostfildern: Technische Akademie Esslingen, 2014.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. **Engineering tribology**, 4th ed. United States: Elsevier, 2014.

STOLARSKI, A. T. **Tribology in machine design**. Oxford: Industrial Press, 1990.

TEIXEIRA, R. C.; GUIMARÃES, P. S.; TRINDADE, E. D. Technology prospecting applied to an emerging market company. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MANAGEMENT OF TECHNOLOGY, 22., 2013, Porto Alegre. **Proceedings...** Porto Alegre: UFRGS, 2013.

TUNG, S. C.; GAO, H. Tribological characteristics and surface interaction between piston ring coatings and a blend of energy-conserving oils and ethanol fuels. **Wear**, Amsterdam, v. 255, n. 7-12, p. 1276-1285, 2003.

VOLKOVA-GUGESHASHVILI, M. I.; VOLKOV, A. G.; MARKIN, V. S. Adsorption at liquid interfaces: the generalized Frumkin isotherm and interfacial structure. **Russian Journal of Electrochemistry**, Heidelberg, v. 42, n. 10, p. 1073-1078, 2006.

YAMAMOTO, Y.; GONDO, S. Friction and wear characteristics of molybdenum dithiocarbamate and molybdenum dithiophosphate. **Tribology Transactions**, Philadelphia, v. 32, n. 2, p. 251-257, 1989.

WAARA, P. et al. Additive influence on wear and friction performance of environmentally adapted lubricants. **Tribology International**, Oxford, v. 34, n. 8, p. 547-556, 2001.

WILLIAMS, J. A. **Engineering tribology**. United Kingdom: Oxford University Press, 1995.

APÊNDICE A – ENSAIOS TRIBOLÓGICOS REALIZADOS