

ROBERTO BALARINI JUNIOR

**Comportamento mecânico dos tribofilmes formados pela
aditivação de MoDTC e ZDDP em motores a etanol**

São Paulo

2022

ROBERTO BALARINI JUNIOR

**Comportamento mecânico dos tribofilmes formados pela aditivação
de MoDTC e ZDDP em motores a etanol**

Versão Revisada

Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP),
para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração:
Engenharia Mecânica de Projeto e Fabricação

Orientador:
Prof. Dr. Roberto Martins de Souza

São Paulo

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

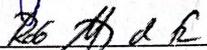
Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 05 de outubro de 2022

Assinatura do autor:



Assinatura do orientador:



Catálogo-na-publicação

Balarini, Roberto

Comportamento mecânico dos tribofilmes formados pela aditivação de MoDTC e ZDDP em motores a etanol / R. Balarini -- versão corr. -- São Paulo, 2022.

140 p.

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

1.Tribofilme 2.MoDTC 3.ZDDP 4.Etanol 5.Caracterização mecânica
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecânica II.t.

Dedicatória

A Dalza Thereza Chieppe Balarini (in memoriam).

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por ter me concedido a capacidade e perseverança necessárias para a conclusão desse trabalho.

Muito grato a minha família, amigos e colegas de laboratório pela companhia durante todo o percurso trilhado. Uma menção especial ao meu orientador, Dr. Roberto Martins de Souza, pelo direcionamento e instrução, além da notória presteza e paciência frente aos percalços.

Por fim, agradeço a FAPESP pelo suporte e apoio financeiro (processo nº 2017/19147-2, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP) para o desenvolvimento dessa tese de doutorado.

Resumo

Apesar da extensa pesquisa em métodos alternativos, espera-se que o motor de combustão interna (MCI) permaneça como a principal fonte de propulsão veicular nas próximas décadas. Soluções de maior eficiência são a principal força motriz para o futuro dos MCI, tais como o uso de combustíveis renováveis, *downsizing*, óleos de motor de baixa viscosidade e pacotes de aditivos mais modernos. O óleo do motor é uma substância complexa, sendo composto por óleo base e aditivos diversos. Os compostos orgânicos à base de molibdênio, como o dialquilditiocarbamato de molibdênio (MoDTC), são largamente utilizados como aditivos do tipo modificadores de atrito (FM) – destinados a redução de atrito –, enquanto o dialquilditiofosfato de zinco (ZDDP) é o aditivo antidesgaste (AW) mais comum na atualidade. Neste cenário, a expansão do uso do etanol como combustível gerou muitos questionamentos sobre o seu impacto na funcionalidade dos aditivos. Em geral, devido ao alto calor latente de evaporação do etanol, a contaminação do lubrificante por este pode ser significativa, o que pode afetar as etapas de ativação e formação dos tribofilmes derivados dos aditivos em questão. Como consequência, perda de eficiência, consumo excessivo de combustível, maiores emissões de poluentes e desgaste prematuro podem ser induzidos aos MCI. Portanto, este trabalho possui o objetivo de investigar as propriedades mecânicas dos tribofilmes formados a partir de ZDDP e MoDTC, considerando a influência do etanol anidro combustível (EAC) diluído ao óleo. Para tanto, ensaios tribológicos foram conduzidos em um tribômetro SRV-4 (*Optimol Instruments*), na configuração tribológica de fita contra placa, em movimento alternado e lubrificado. Três óleos lubrificantes foram testados: (i) PM (PAO 8 + 0,06 wt.% MoDTC), (ii) PMZ (PAO 8 + 0,06 wt.% MoDTC + 1% wt.% ZDDP) e (iii) FF (SAE 0W-20 completamente formulado), nas condições de novo e contaminado com 10 wt.% de EAC. Os resultados foram avaliados em termos do atrito, desgaste e tribofilmes formados. As tribocamadas foram identificadas por microscopia eletrônica de varredura com Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (MEV-EDS) e Espectroscopia Raman e, posteriormente, caracterizadas por Microscopia de Força Atômica (AFM) e Nanoindentação Instrumentada. O óleo FF resultou nos valores mais baixos de coeficiente de atrito ($\mu \sim 0,08$), apresentando a mesma faixa de valores para as condições com e sem contaminação de EAC. O óleo PM obteve menores valores de atrito para a condição de novo em relação à contaminada ($\mu \sim 0,10$ contra $\sim 0,16$, respectivamente), o que também foi confirmado em ensaios com o lubrificante PMZ (0,09 e 0,12, respectivamente). A ativação do MoDTC foi prejudicada pelo acréscimo de EAC ao lubrificante PM, inclusive resultando em tribofilmes de menor espessura, enquanto este efeito não foi notado para os óleos FF e PMZ. A contaminação de EAC induziu maiores níveis de desgaste, sobretudo em ensaios com o óleo PM. O tribofilme de MoDTC apresentou comportamento mecânico altamente plástico, com dureza (H) e módulo de elasticidade reduzido (E_r) da ordem de 0,08 GPa e 8 GPa, respectivamente. Por outro lado, os tribofilmes formados pelos óleos PMZ e FF apresentaram propriedades mecânicas superiores, com medidas de H e E_r da ordem de 4-5 e 140-160 GPa, respectivamente. Para as condições com contaminação, foi observada uma tendência de aumento da resistência mecânica para os tribofilmes estudados, sobretudo em relação ao módulo elástico.

Palavras-chave: Tribofilme; MoDTC; ZDDP; Etanol; Caracterização mecânica.

Abstract

Despite extensive research into alternative methods, the internal combustion engine (ICE) is expected to remain as the main vehicular propulsion source in the next decades. Higher efficiency solutions are the main driving force for the future of ICE, being the use of renewable fuels, downsizing, low-viscosity engine oils and new additive packages, some of the most promising routes in this direction. Engine oil is a complex substance in its own, consisting of a base oil and various additives. Organic compounds based on molybdenum, such as molybdenum dithiocarbamate (MoDTC), are widely used as friction modifiers (FM) additives – intended for the friction reduction –, while the zinc dialkyldithiophosphates (ZDDP) is the antiwear (AW) additive most used in engine oils. In this scenario, the expansion of the use of ethanol as fuel has generated many investigations about its impact on the functionality of the oil additives. In general, due to the high evaporation latent heat of ethanol, lubricant contamination can be significant. Consequently, the contamination may affect the activation and formation steps of tribofilms formed from oil additives, which impacts on the final ICE efficiency. Consequently, loss of efficiency, excessive fuel consumption, higher emissions of pollutants and premature wear can be induced to the ICE. Therefore, this work has the objective of investigating the mechanical properties of the tribofilms formed from ZDDP and MoDTC in engines that run with anhydrous ethanol (AE). Thus, tribological tests were conducted in an SRV-4 tribometer (Optimol Instruments), with the tribological configuration of flat engine ring against AISI H13 steel plate, under reciprocating motion and lubricated contact. Three lubricating oils were tested, (i) PM (PAO 8 + 0.06 wt.% MoDTC); (ii) PMZ (PAO 8 + 0,06 wt.% MoDTC + 1% wt.% ZDDP), and (iii) FF (SAE 0W-20 fully-formulated engine oil), under new (fresh lube) and contaminated (with 10 wt% of AE) conditions. Results were evaluated in terms of friction, wear and tribofilms formed on the worn tracks. The tribolayers were identified by Scanning Electron Microscopy with Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDX) and Raman Spectroscopy and, then, characterized by Atomic Force Microscopy (AFM) and Nanoindentation technique. The FF oil resulted in the lowest values of friction coefficient ($\mu \sim 0.08$), presenting the same range of values for fresh and contaminated conditions. The PM oil provided lower levels of friction for the fresh lubricant in relation to the contaminated condition ($\mu \sim 0.10$ versus ~ 0.16 , respectively), which was also observed for the tests performed with PMZ lubricant ($\mu \sim 0.09$ and 0.12 , respectively). The MoDTC activation was impaired by the AE addition to PM lubricant, resulting in tribofilm thickness reduction, whereas this effect was not noticed for FF and PMZ oils. The AE contamination induced higher levels of wear, especially in tests conducted with PM oil. The MoDTC tribofilm presented a highly plastic mechanical behavior, with hardness (H) and reduced elastic modulus (E_r) of the order of 0.08 GPa and 8 GPa, respectively. On the other hand, the tribofilm formed with the PMZ and FF oils had higher mechanical properties, with H and E_r measured values of approximately 4-5 and 140-160 GPa, respectively. For the lubricant under contamination condition, there is a trend to increase the hardness values of the resultant tribofilm, specially in terms of elastic modulus.

Keywords: Tribofilm; MoDTC; ZDDP; Ethanol; Mechanical characterization.

Listas de figuras

Figura 3-1 – Egípcios retratam o emprego de 172 escravos para o transporte de uma enorme estátua de 600 kN. Um homem, indicado pelo quadro vermelho, faz uso de um lubrificante para minimizar os esforços decorrentes desta tarefa.	7
Figura 3-2 – Representação esquemática de (a) uma superfície tridimensional; (b) camadas típicas presentes em um segmento de perfil de uma superfície sólida genérica.....	11
Figura 3-3 – Esquema de (a) duas superfícies tridimensionais em contato submetidas a uma carga normal (W), e (b) as correspondentes áreas reais de contato, nesta situação hipotética, em 2-D; (c) ilustração qualitativa do comportamento da área de contato (regiões escuras) em uma interface de contato sob interferência de diferentes cargas.	12
Figura 3-4 – (a) Curva de Stribeck, com a presença dos limites teóricos entre os regimes de lubrificação e (b) diagrama parametrizado para incluir os regimes dos principais componentes de motores.	14
Figura 3-5 – Ilustração esquemática dos regimes de lubrificação em relação às respectivas espessuras típicas de filmes lubrificantes (h), sendo (a) hidrodinâmico, (b) misto e (c) limítrofe.	15
Figura 3-6 – Desenho esquemático abrangendo os constituintes de um óleo lubrificante, incluindo classificações referentes aos tipos de óleos base e aditivos.	20
Figura 3-7 – Imagem de <i>debris</i> de desgaste, contendo nanocamadas de MoS ₂ , via microscopia de transmissão de alta resolução (HRTEM).	25
Figura 3-8 – Esquema típico da estrutura química do (a) dialquilditiocarbamato de molibdênio (MoDTC), além das etapas subsequentes (b) e (c) que descrevem a decomposição do mesmo em MoS ₂	26
Figura 3-9 – Identificação de tribofilmes derivados do MoDTC por (a) Espectroscopia Raman, sendo os espectros referentes à temperatura de teste: (I) 20 °C, (II) 40 °C, (III) 60 °C (IV) 100 °C; e (b) MEV-EDS com a indicação da concentração, em peso atômico, dos elementos detectados.	27
Figura 3-10 – (a) Estrutura química do ZDDP; (b) Corte realizado por feixe de íon focalizado (FIB), da seção da transversal, de uma amostra contendo um tribofilme de ZDDP.	28
Figura 3-11 – Imagem de AFM (modo de força lateral) de uma superfície ensaiada com óleo contendo MoDTC. As regiões escuras são referentes às zonas de baixo atrito, atribuídas a nanocamadas de MoS ₂	32

Figura 3-12 – Ensaio de nanoindentação conduzidos em tribofilmes de ZDDP, sendo (a) imagem de SPM do tribofilme sobre aço AISI 52100 e a (b) curva de nanoindentação gerada nesta condição; (c) imagem por microscopia de força interfacial, indicando regiões no centro (2) e extremidade (5) da estrutura <i>pad-like</i> do tribofilme de ZDDP, e os (d) resultados do ensaio para ambas as regiões. Nota: E_s^* é o módulo de indentação.	33
Figura 3-13 – Curvas de nanoindentação obtidas em um plano de aço AISI 52100 (substrato) e nos respectivos filmes de óxido e ZDTP gerados.....	34
Figura 3-14 – Valores de dureza em função da profundidade de penetração em tribofilmes de MoDTC.....	35
Figura 4-1 – Retrato real de uma amostra de fita sobre um corpo de prova de placa metálica.	37
Figura 4-2 – Ilustração da etapa inicial de formulação do óleo PM, na qual é efetuada a (a) pesagem com o objetivo de ajustar a proporção do aditivo MoDTC (cor preta) no óleo base PAO 8 (coloração incolor); (b) mistura do óleo base com o aditivo por agitação magnética; e, (c) aspecto visual do óleo PM após o tempo de agitação magnética pré-estabelecido de 30 min..	43
Figura 4-3 – Aspecto visual de um óleo contaminado com EAC (frasco à esquerda) em comparação com o mesmo óleo na condição <i>fresh</i> (frasco à direita).	43
Figura 4-4 – Tribômetro SRV-4 para ensaios com movimento alternado, sendo (a) vista geral, e (b) detalhe dos elementos empregados para a fixação dos corpos de prova no equipamento.	44
Figura 4-5 – Par tribológico utilizado, com as indicações das dimensões (em milímetros) dos corpos de prova.....	46
Figura 4-6 – Imagens dos suportes de fixação da (a) fita e da (b) placa; (c) ilustração didática do contato entre as amostras na configuração tribológica fita-sobre-placa.	46
Figura 4-7 – Exemplo real da matriz adotada (368 pontos) para a geração dos mapas via Espectroscopia Raman. Neste caso, cada ponto verde corresponde a uma posição de análise, sendo que foram efetuadas 5 medições para cada um dos pontos indicados.	49
Figura 5-1 – Micrografia de amostras de fita (a-b) e placa (c-d) com 2500x de ampliação, obtidas com detectores de elétrons secundários SE (primeira coluna) e elétrons retroespalhados BSE (segunda coluna).	52
Figura 5-2 – Mapa de composição química da seção transversal de uma amostra de fita, sendo (a) imagem original obtida por elétrons retroespalhados BSE e mapas correspondentes aos elementos (b) N, (c) Cr, (d) Mo, (e) Mn, (f) Fe, (g) O, (h) S e (i) Si.	53

Figura 5-3 – Mapa de composição química de uma amostra de placa de AISI H13, sendo (a) imagem original obtida por elétrons retroespalhados (BSE) e mapas (EDS) correspondentes aos elementos (b) Ca, (c) Cr, (d) Fe, (e) Mn, (f) Mo, (g) O, (h) P, (i) S, (j) Si, (k) V e (l) Zn.	54
Figura 5-4 – Topografia 3D das superfícies e direcionalidade das amostras de (a) fita e (b) placa.	56
Figura 5-5 – Geometria do anel reto, sendo representado por meio de uma imagem (a) tridimensional e (b) por um perfil 2D.....	57
Figura 5-6 – Comportamento do coeficiente de atrito em função do tempo, considerando (a) o ensaio completo; e, (b) os 10 minutos finais de ensaio.	59
Figura 5-7 – Comportamento do coeficiente de atrito em função do tempo, para a condição do óleo com diluição de EAC, considerando (a) o ensaio completo; e, (b) os 10 minutos finais de ensaio.	60
Figura 5-8 – Curvas de atrito para os ensaios com óleos PM, PMZ e FF a 100 °C, sendo referentes às condições do lubrificante na condição (a-b) <i>fresh</i> e (c-d) contaminado.	63
Figura 5-9 – Imagens de MEV (detector de elétrons SE) das superfícies das amostras de placas ensaiadas com óleos isentos de diluição de etanol, sendo as linhas ordenadas em (a) PM (100 °C); (b) PM (160 °C); (c) FF (100 °C); e (d) FF (160 °C). As colunas da esquerda e direita correspondem aos aumentos de 500x e 1000x, respectivamente. Nota: A direção de ensaio é horizontal em relação às imagens mostradas.....	65
Figura 5-10 – Perfis médios de rugosidade das placas ensaiadas com lubrificantes nas condições (a) PM (100 °C), (b) PM (160 °C), (c) FF (100 °C), (d) FF (160 °C), (e) PM_EAC (100 °C), (f) PM_EAC (160 °C), (g) FF_EAC (100 °C) e (h) FF_EAC (160 °C).....	66
Figura 5-11 – Desgaste das amostras de placa de AISI H13 para as condições de (a) óleo novo e (b) contaminado com etanol.	67
Figura 5-12 – Superfícies das amostras de placas ensaiadas com óleo PM a 100 °C obtidas por MEV (detector de elétrons SE), sendo (a) PM (500x); (b) PM (1000x); (c) PM_EAC (500x); e (d) PM_EAC (1000x). Nota: A direção de ensaio é horizontal em relação às imagens mostradas.	68
Figura 5-13 – Superfícies das amostras de placas ensaiadas com óleo PMZ a 100 °C obtidas por MEV (detector de elétrons SE), sendo (a) PMZ (500x); (b) PMZ (1000x); (c) PMZ_EAC (500x); e (d) PMZ_EAC (1000x). Nota: A direção de ensaio é horizontal em relação às imagens mostradas.	68

Figura 5-14 – Superfícies das amostras de placas ensaiadas com óleo FF a 100 °C obtidas por MEV (detector de elétrons SE), sendo (a) FF (500x); (b) FF (1000x); (c) FF_EAC (500x); e (d) FF_EAC (1000x). Nota: A direção de ensaio é horizontal em relação às imagens mostradas.	69
Figura 5-15 – Topografia superficial da região da trilha de desgaste de amostras de placas ensaiadas à 100 °C, sendo referentes aos lubrificantes (a) PM; (b) PM_EAC; (c) PMZ; (d) PMZ_EAC; (e) FF; e (f) FF_EAC.	70
Figura 5-16 – Profundidade máxima de desgaste, avaliada pelo parâmetro Rz, das amostras de placa ensaiadas à 100 °C.	70
Figura 5-17 – Mapas via Microscopia Raman para amostras de placa ensaiadas com óleo PM a 100 °C, nas condições de (a) novo e (b) contaminado.	72
Figura 5-18 – Mapas via Microscopia Raman para o caso de ensaios com óleo PMZ a 100 °C, nas condições (a) <i>fresh</i> e (b) com diluição de EAC.	73
Figura 5-19 – Mapas via Microscopia Raman para o caso de ensaios com óleo FF a 100 °C, nas condições (a) <i>fresh</i> e (b) com diluição de EAC.	74
Figura 5-20 – Mapas obtidos por Espectroscopia Raman para placas testadas com os óleos (a) PM e (b) FF, ambas na condição de contaminado com EAC a 160 °C.	75
Figura 5-21 – (a) Imagem de MEV com detector BSE de uma região onde foi observada a formação do óxido de molibdênio (I) e sulfatos ricos em Mo (II), além dos (b) espectros de EDS correspondentes às análises pontuais dos mesmos. Nota: A direção de ensaio coincide com a direção horizontal das imagens mostradas.	76
Figura 5-22 – Espectro Raman (médio) para os ensaios realizados, sem (a) e com (b) diluição de EAC, a 100 °C.	78
Figura 5-23 – Espectro Raman (médio) para os ensaios com óleos lubrificantes PM e FF, contaminados com EAC, a 100 e 160 °C.	79
Figura 5-24 – Análise de MEV-EDS da região desgastada de uma placa ensaiada com lubrificante FF à 100 °C, sendo (a) imagem original obtida por BSE e mapas correspondentes aos elementos (b) Fe, (c) O, (d) Cr, (e) S, (f) P, (g) Ca, (h) Mo e (i) Zn.	80
Figura 5-25 – Imagens e mapas de composição via MEV-EDS na trilha de desgaste de placas ensaiadas nas condições (a) PMZ (100 °C) e (b) PMZ_EAC (100 °C).	81
Figura 5-26 – Imagens da seção transversal de amostras de placas contendo os tribofilmes formados a partir das condições (a) PM (100 °C) e (b) PM_EAC (100 °C). As imagens superiores referem-se a uma ampliação de 60.000x, enquanto as inferiores foram adquiridas com 100.000x.	83

Figura 5-27 – Imagens da seção transversal de amostras de placas contendo os tribofilmes formados a partir das condições (a) FF (100 °C) e (b) FF (160 °C). As imagens superiores referem-se à ampliação de 60.000x, enquanto as inferiores foram adquiridas com 100.000x.	84
Figura 5-28 - Imagens geradas por AFM, referentes a uma placa ensaiada na condição PM (160 °C), as quais são relativas à (a) topografia e (b) força lateral. A direção de deslizamento é horizontal em relação à figura e, perpendicular, às marcas de retífica. Os retângulos brancos, em (b), indicam regiões de baixo atrito.	86
Figura 5-29 – Placa ensaiada com PM_EAC (160 °C), abrangendo um mapa gerado por Espectroscopia Raman (a) e os mapas via AFM-QNM para a mesma região, sendo correspondentes a (b) topografia, (c) erro associado a topografia, (d) logaritmo do módulo elástico, (e) deformação, (f) adesão e (g) dissipação energética. Nota: A seta em (b) indica o sentido de deslizamento do ensaio tribológico.	88
Figura 5-30 – Imagens geradas via AFM-QNM para a condição PM (160 °C), as quais representam mapas com informações de (a) topografia, (b) adesão ponta-amostra e (c) dissipação energética. Nota: Em relação a (a), o quadro em preto indica uma marca de microindentação, utilizada unicamente para fins de demarcação da região de interesse, enquanto a seta mostra o sentido de deslizamento do ensaio tribológico.	89
Figura 5-31 – Análises de AFM-QNM para ensaios com o lubrificante PM a 100 °C, sendo (a) topografia e (b) módulo de elasticidade para a condição <i>fresh</i> ; (c) topografia e (d) módulo de elasticidade para a condição contaminada.	90
Figura 5-32 – Análises de AFM-QNM para ensaios com o lubrificante PMZ a 100 °C, sendo (a) topografia e (b) módulo de elasticidade para a condição <i>fresh</i> ; (c) topografia e (d) módulo de elasticidade para a condição contaminada.	91
Figura 5-33 – Imagens de SPM em (a) 2D e o respectivo (c) perfil médio de rugosidade obtido na direção Leste-Oeste. (c) Imagem tridimensional obtida por SPM; (d) Espectro Raman relativo à região analisada e (e) curvas de carga-deslocamento em função da posição das indentações, conforme indicado em (a).	92
Figura 5-34 – Análises de (a) SPM, (b) Espectroscopia Raman e (c) nanoindentação instrumentada em uma amostra de placa ensaiada com óleo PM a 160 °C, com ampliação na região inicial do carregamento.	94
Figura 5-35 – Curvas de nanoindentação (20 e 100 μN) em regiões contendo tribofilmes de MoDTC, sendo as medições realizadas em amostras ensaiadas com óleo novo (a-b) e contaminado (c-d) a 100 °C. A coluna da esquerda refere-se aos ensaios com carga de 20 μN, enquanto a da direita aos ensaios com 100 μN.	95

Figura 5-36 – (a) Imagens de SPM (2D e 3D) de tribofilme formado em superfície de aço AISI H13 ensaiada com óleo FF a 100 °C e (b) as respectivas medições de nanoindentação no aço e nos tribofilmes resultantes para as diferentes condições do lubrificante.	96
Figura 5-37 – Curvas de nanoindentação com carga normal de 100 μ N obtidas para as diferentes condições do óleo PMZ a 100 °C.	97

Listas de tabelas

Tabela 3-1 – Fatores que influenciam o comportamento do coeficiente de atrito.	9
Tabela 4-1 – Propriedades físicas dos lubrificantes utilizados.....	38
Tabela 4-2 – Resumo dos lubrificantes empregados neste trabalho.....	39
Tabela 4-3 – Parâmetros de teste empregados nos ensaios tribológicos.	47
Tabela 5-1 – Valores de dureza das amostras.....	55
Tabela 5-2 – Parâmetros de rugosidades das amostras de fita e placa antes dos ensaios tribológicos.....	57
Tabela 5-3 – Rugosidade (Sq) da região da trilha de desgaste das amostras de placa.	64
Tabela 5-4 – Medições de MEV-EDS da concentração em massa (%) dos principais elementos que constituem o tribofilme de ZDDP, considerando regiões fora e dentro das trilhas de desgaste os ensaios realizados com óleo FF. Nota: Os valores de concentração obtidos fora da trilha* são desprezíveis.	82
Tabela 5-5 – Espessura dos tribofilmes resultantes dos ensaios com PM (100 °C), PM_EAC (100 °C), FF (100 °C) e FF (160 °C).....	84
Tabela 5-6 – Propriedades mecânicas dos tribofilmes de MoDTC formados a partir do lubrificante PM. Os resultados foram obtidos a partir de ensaios de nanoindentação com carga normal máxima de 20 µN. Nota: *A condição PM (160 °C) não foi ensaiada por não ter gerado regiões de tribofilmes suficientemente homogêneos para as análises.	98
Tabela 5-7 – Propriedades dos tribofilmes formados a partir de ensaios com os óleos lubrificantes PMZ e FF. Os resultados foram obtidos a partir de ensaios de nanoindentação com carga normal máxima de 100 µN.	99

Lista de abreviaturas e símbolos

μ	Coeficiente de atrito
ACS	<i>American Chemical Society</i>
AFM	Microscópio de força atômica
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
A_p	Área real de contato aparente
A_r	Área real de contato
BSE	Elétrons retroespalhados (detector)
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
E	Módulo de elasticidade
EAC	Etanol anidro combustível
EHC	Etanol hidratado combustível
EHL	Lubrificação elastohidrodinâmica
EPA	Agência de Proteção Ambiental (Estados Unidos)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
E_r	Módulo de elasticidade reduzido
F_{at}	Força de atrito
FEG	Canhão de emissão de campo
FIB	Feixe de íons focalizado
FV	<i>Force Volume</i>
H	Dureza
h	Espessura do filme lubrificante
hmáx	Penetração máxima em ensaio de nanoindentação

MCI	Motor de combustão interna
MoDTC	Dialquilditiocarbamato de molibdênio
Pmáx	Carga máxima em ensaio de nanoindentação instrumentada
PMI	Ponto morto inferior
PMS	Ponto morto superior
RPM	Rotações por minuto
SE	Elétrons secundários (detector)
SPM	Microscopia de varredura por sonda
U	Velocidade de escorregamento relativa entre dois corpos em contato
u.a.	Unidades arbitrárias
W	Carga normal
We	Trabalho elástico
Wp	Trabalho plástico
Wt	Trabalho total
wt. %	Fração em peso
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
ZDDP	Dialquilditiofosfato de zinco
η	Viscosidade cinemática do fluido lubrificante

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Objetivo	5
3. Revisão bibliográfica.....	6
3.1. Tribologia.....	6
3.1.1. Contato entre superfícies reais.....	10
3.1.2. Deslizamento sob condição lubrificada.....	12
3.1.3. Triboquímica	15
3.2. Motores <i>flex-fuel</i>	17
3.3. Óleos lubrificantes	19
3.3.1. MoDTC.....	24
3.3.2. ZDDP.....	28
3.3.3. Influência da contaminação de etanol	29
3.4. Caracterização mecânica de tribofilmes	30
4. Materiais & Métodos	36
4.1. Materiais	36
4.1.1. Corpos de prova.....	36
4.1.2. Lubrificantes	37
4.2. Métodos	39
4.2.1. Limpeza das amostras.....	39
4.2.2. Caracterização das amostras antes dos ensaios tribológicos	40
4.2.3. Metodologia de formulação e diluição de lubrificantes	42
4.2.4. Ensaios tribológicos.....	44
4.2.5. Caracterização das amostras após os ensaios tribológicos	47
5. Resultados e discussões	52
5.1. Caracterização inicial (antes dos ensaios tribológicos)	52
5.1.1. Microestrutura & Composição química	52

5.1.2.	Dureza.....	54
5.1.3.	Topografia	55
5.2.	Comportamento tribológico	58
5.2.1.	Óleos PM x FF (100 e 160 °C).....	58
5.2.1.1.	<i>Sem diluição de EAC</i>	58
5.2.1.2.	<i>Com diluição de EAC</i>	60
5.2.2.	Óleos PM x PMZ x FF (100 °C)	62
5.3.	Caracterização final (após os ensaios tribológicos).....	63
5.3.1.	Topografia & Desgaste.....	63
5.3.1.1.	<i>Óleos PM x FF (100 e 160 °C)</i>	64
5.3.1.2.	<i>Óleos PM x PMZ x FF (100 °C)</i>	67
5.3.2.	Identificação dos tribofilmes	71
5.3.2.1.	<i>MoDTC</i>	71
5.3.2.2.	<i>ZDDP</i>	79
5.3.3.	Espessura dos tribofilmes	83
5.3.4.	Caracterização mecânica dos tribofilmes	85
6.	Conclusões.....	102
7.	Sugestões para trabalhos futuros	104
8.	Referências	105

1. Introdução

Os motores de combustão interna (MCI) fazem parte da vida do homem há mais de 100 anos (PULKRABEK, 2013). Embora estejam sendo desenvolvidas novas tecnologias e meios de propulsão de maior rendimento, com emissões de poluentes substancialmente inferiores – em alguns casos, até mesmo, *emissão zero* –, espera-se que a utilização dos MCI perdurará por tempo considerável (ACEA, 2017). Esta afirmação é embasada na relativa versatilidade, alta confiabilidade e baixo custo de fabricação intrínsecos a estes equipamentos (BECKER, 2004; TUNG; MCMILLAN, 2004). Entretanto, devido à adoção de políticas ambientais cada vez mais rigorosas em todo o mundo (EUROPEAN COMMISSION, 2011a, 2011b, 2017; PARLIAMENT OF THE UNITED KINGDOM, 2008; THE EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION, 2009; VAN ASSELT; KANIE; IGUCHI, 2009), a real sobrevivência dos motores de combustão é função da atual corrida tecnológica inerente ao aumento de eficiência energética destes.

Em veículos leves e pesados, estima-se que cerca de um terço da energia proveniente do combustível é dissipada sob a forma de atrito. Em média, um carro de passeio e uma caminhonete consomem 340 e 1.500 litros anuais de combustível, respectivamente, apenas para superarem as perdas por atrito. Estes números são ainda mais expressivos para o caso de uma caminhonete com *trailer* acoplado ou um ônibus trafegando em ciclo urbano: 12.500 litros por ano, aproximadamente (HOLMBERG; ANDERSSON; ERDEMIR, 2012; MÄKELÄ et al., 2014).

Em números absolutos, considerando o ano de 2009, estima-se que mais de 208 bilhões de litros de combustível foram consumidos apenas para superar o atrito em automóveis leves – classe correspondente a mais da metade de todos os veículos de transporte. Na década atual, com o emprego de novas tecnologias, espera-se reduzir estas perdas em até 18%, o que representaria uma economia anual de €174 bilhões e uma redução de 300 milhões de toneladas em emissões de CO₂. Expandindo esta análise até meados de 2037, esta redução pode alcançar um valor estimado de até 61% (HOLMBERG; ANDERSSON; ERDEMIR, 2012).

Neste cenário, considerando que 35% da dissipação energética por atrito em veículos são atribuídas ao conjunto do motor, destaca-se que o subsistema anel-camisa corresponde a até 68% desse montante (HOLMBERG; ANDERSSON; ERDEMIR, 2012). Portanto, variadas

soluções tribológicas estão sendo adotadas neste sistema, visando, impreterivelmente, o aumento da eficiência deste. Neste sentido, o desenvolvimento de óleos de motores de baixa viscosidade com pacotes de aditivos mais eficientes tem se mostrado uma das rotas mais bem-sucedidas e de melhor custo-benefício (QU et al., 2014). Como exemplo, pesquisadores (TSEREGOUNIS; MCMILLAN; OLREE, 2010) avaliaram a economia de combustível por intermédio de testes em dinamômetro, em conformidade com normas da Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos, segundo metodologia detalhada em outra publicação (TSEREGOUNIS; MCMILLAN, 1995). A partir desses ensaios, envolvendo quatro motores e oito óleos (além de um óleo base extra, usado como referência), esses autores constataram que uma mudança no grau de viscosidade de óleos – de SAE 10W-40 para SAE 0W-10 – resultou em uma economia de combustível de até 3,5%. Adicionalmente, ao incorporar aditivos modificadores de atrito em óleos com viscosidades equivalentes, a redução do consumo de combustível foi da ordem de 1,5% (TSEREGOUNIS; MCMILLAN; OLREE, 2010).

Os óleos de motores são formulações complexas, sendo compostos, basicamente, por um óleo base e um pacote de aditivos, sendo que os últimos pertencem a diversas classes com funções específicas, tais como antioxidantes, inibidores de corrosão, modificadores de viscosidade (VM), modificadores de atrito (FM), antidesgaste (AW), dispersantes, entre outros (FORSBERG et al., 2013). Há várias décadas, em função da excelente resposta tribológica, alguns aditivos, como o MoDTC (classificado como um aditivo FM) e o ZDDP (aditivo do tipo AW), são frequentemente adicionados às formulações de óleos lubrificantes de motores de combustão interna (SPIKES, 2004, 2015).

Em situações de deslizamento relativo em regime de lubrificação limítrofe e misto, como em regiões do ciclo do sistema anel-camisa de MCI, estes aditivos induzem a formação de tribofilmes – na interface das superfícies em contato – com propriedades tribológicas capazes de elevar o desempenho destes equipamentos. O princípio por trás da eficácia do *dialquilditiocarbamato de molibdênio* (MoDTC) é a formação do bissulfeto de molibdênio (MoS_2), composto lamelar com baixa resistência ao cisalhamento entre camadas atômicas, o que confere excelentes propriedades lubrificantes sob condições de lubrificação limítrofe (KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2016; SPIKES, 2015). Nesta condição, valores de coeficiente de atrito tão baixos quanto 0,04 foram reportados na literatura (GRAHAM; SPIKES; KORCEK, 2001; GROSSIORD et al., 1998; MIKLOZIC; FORBUS; SPIKES, 2007). Alternativamente, o *dialquilditiofosfato de zinco* (ZDDP) promove a formação de tribofilmes – à base de sulfatos e fosfatos – com propriedades notórias de resistência ao desgaste, inibição

de corrosão das superfícies (passivação) e controle da oxidação do óleo lubrificante (SPIKES, 2004).

A ativação desses aditivos está intimamente relacionada às propriedades mecânicas e químicas – mecanoquímicas (do termo, em inglês, *mechanochemistry*) – do sistema tribológico (SPIKES, 2018). Portanto, parâmetros como topografia e pressão de contato nas asperezas (COUSSEAU; ACERO; SINATORA, 2016; GRAHAM; SPIKES; KORCEK, 2001), temperatura (KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2016), velocidade de deslizamento e taxa de cisalhamento (SPIKES, 2018), concentração e pureza dos aditivos (GRAHAM; SPIKES; JENSEN, 2001), envelhecimento e contaminação do lubrificante (COSTA; SPIKES, 2016; PONJAVIC et al., 2017), tipos de movimento relativo entre as superfícies (BALARINI et al., 2019), assim como a sinergia entre aditivos distintos (MORINA et al., 2006b; VENGUDUSAMY et al., 2013), são fatores cruciais para a formação dos referidos tribofilmes e, conseqüentemente, para o desempenho tribológico do sistema.

Atualmente, um tópico pertinente a ser investigado é o comportamento destes aditivos em motores *flex-fuel*, isto é, motores bicomustíveis que operam com qualquer proporção de mistura de etanol e gasolina. Esta importância é justificada pela crescente disseminação desses motores em todo o mundo, uma vez que o etanol é considerado uma alternativa viável para substituir combustíveis derivados do petróleo (COSTA; SPIKES, 2016; SCHWARZE et al., 2010). Contudo, devido ao seu elevado calor latente de evaporação, o acúmulo de etanol no lubrificante pode ser significativo (COSTA; SPIKES, 2016). Como agravante, no Brasil, o etanol anidro combustível (EAC) contém até 0,7% em massa de água, enquanto a gasolina possui teores de 20–27,5% de EAC na composição (ANP, 2015). Por conseguinte, a contaminação pode desempenhar papel fundamental sobre os mecanismos de ativação, atuação e degradação dos aditivos, o que acaba por influenciar diretamente na eficiência e durabilidade desses motores (COUSSEAU; ACERO; SINATORA, 2016; ACERO, 2021).

Neste contexto, existe uma lacuna na literatura acerca da caracterização mecânica de tribofilmes formados pelo ZDDP e MoDTC, especialmente em condições envolvendo a contaminação do lubrificante. Em geral, a inclusão de contaminantes traz uma série de complexidades ao tribossistema, uma vez que, através de mecanismos diversos, pode alterar a cinética das reações triboquímicas que induzem a formação dos tribofilmes. Em adição, a distribuição heterogênea dessas tribocamadas nas superfícies (são formadas, usualmente, no topo das asperezas) e a reduzida espessura característica das mesmas – da ordem de dezenas de nanômetros

(GROSSIORD et al., 1998; MORINA et al., 2005) – são fatores que corroboram com a escassez de trabalhos referentes à avaliação das propriedades mecânicas dessas tribocamadas (DEMMOU et al., 2006). Inclusive, para o caso específico de ensaios tribológicos com óleos contendo ZDDP, o tribofilme resultante tende a ter espessuras ainda mais reduzidas na presença de etanol (COSTA; SPIKES, 2016), ao passo que não há publicações sobre este efeito em tribofilmes derivados do MoDTC. Por fim, vale ressaltar que o efeito do etanol sobre o comportamento mecânico de tribofilmes de ZDDP e MoDTC, até o momento, segue inexplorado.

2. Objetivo

Este trabalho visa investigar a influência do etanol sobre as propriedades mecânicas de tribofilmes derivados do MoDTC e ZDDP. A metodologia de pesquisa abrange correlações entre resultados de ensaios tribológicos, com e sem contaminação de etanol anidro combustível ao lubrificante, avaliação da possibilidade de ativação e formação de tribofilmes de MoDTC, ZDDP e MoDTC/ZDDP nas condições testadas, e o respectivo comportamento mecânico das tribocamadas geradas.

3. Revisão bibliográfica

A revisão da literatura foi dividida em quatro seções principais: (3.1) Tribologia; (3.2) Motores *flex-fuel*; (3.3) Óleos lubrificantes e (3.4) Caracterização mecânica de tribofilmes. A primeira parte é uma breve introdução sobre Tribologia, a qual aborda definição, contexto histórico e conceitos básicos referentes ao atrito e desgaste. Adicionalmente, esta parte inicial contempla o contato entre superfícies reais, deslizamento lubrificado (com ênfase no regime de lubrificação limítrofe) e triboquímica (considerada a base teórica para o estudo da atuação dos aditivos investigados neste trabalho). A segunda seção envolve os motores de tecnologia *flex-fuel*, considerações sobre o uso do etanol como combustível e a atual relevância deste para o setor automotivo. Na sequência, a terceira seção (tópico 3.3) é dedicada aos óleos lubrificantes usados em MCI, abrangendo os tipos de óleo base e classes de aditivos utilizados. Nesse ponto, uma revisão mais aprofundada foi efetuada para os aditivos de interesse no presente trabalho, isto é, o MoDTC e o ZDDP. Ao final dessa seção, o efeito da contaminação de etanol em óleos é discutido, sobretudo em relação aos aditivos citados. Por fim, o tópico 3.4 aborda as principais técnicas e trabalhos dedicados à medição de propriedades mecânicas de tribofilmes formados a partir da aditivação de óleos de motores, enfatizando as que foram cruciais para a consolidação deste trabalho.

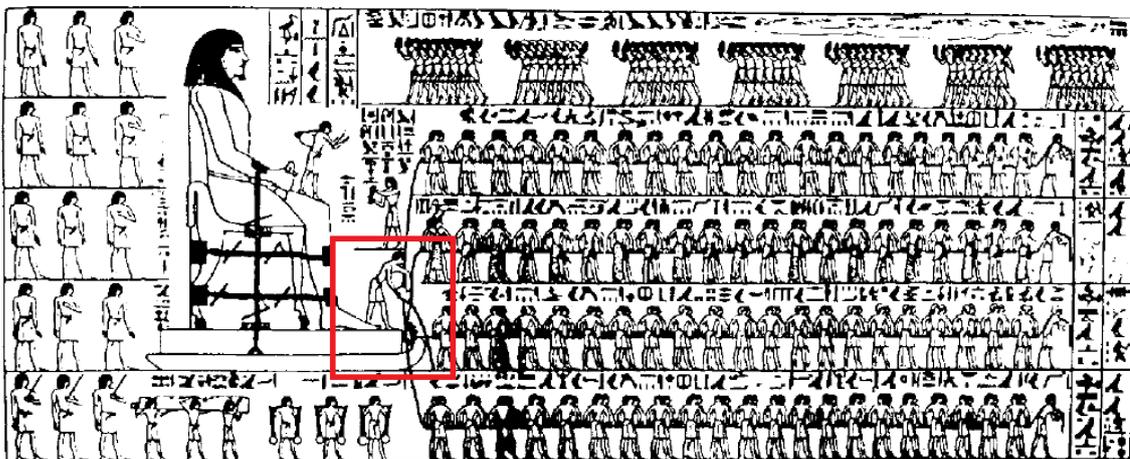
3.1. Tribologia

Tribologia (palavra de origem grega, formada pelo radical *tribos*, que significa roçar-esfregar, e pelo sufixo *logos* – estudo) é um campo da ciência e tecnologia que engloba o estudo e a compreensão de fenômenos relacionados ao atrito, desgaste e lubrificação, em sistemas com interação entre superfícies que deslizam entre si (SINATORA, 2005; TZANAKIS et al., 2012).

Apesar do termo ter sido cunhado por Peter Jost durante um Comitê do Departamento Britânico de Educação e Ciência, apenas em 9 de março de 1966, os primeiros relatos sobre esta ciência antecedem essa data de forma expressiva. Civilizações antigas utilizavam rodas para transporte por volta de 3500 a.C., enquanto os primeiros registros do uso de lubrificantes datam de mais de 4000 anos (BHUSHAN, 1998; HUTCHINGS, 1992; JOST, 1990). A Figura 3-1 exemplifica

o emprego da lubrificação, por parte de povos egípcios, em um trenó utilizado para transportar uma estátua de grande porte, há cerca de 1800 anos a.C., aproximadamente. Na base da estátua em questão, um homem (destacado por um quadro com linhas em vermelho) é visto derramando um líquido – possivelmente, água ou alguma mistura aquosa – no caminho pelo qual o trenó desliza (BHUSHAN, 2013a).

Figura 3-1 – Egípcios retratam o emprego de 172 escravos para o transporte de uma enorme estátua de 600 kN. Um homem, indicado pelo quadro vermelho, faz uso de um lubrificante para minimizar os esforços decorrentes desta tarefa.



Fonte: Adaptado de (BHUSHAN, 2013a).

Uma vez que o estudo sistemático da Tribologia é relativamente recente, o jargão associado à mesma apresenta dependência com os diferentes grupos de pesquisa ao redor do mundo. De forma elementar, mesmo o atrito, que foi investigado por Leonardo Da Vinci há mais de 500 anos, é definido de formas díspares (SINATORA, 2005). Uma das definições de maior aceitação admite que o atrito é uma força tangencial à interface de contato e de sentido contrário ao movimento (ou à tendência de movimento), chamada *força de atrito*. Em outras palavras, esta força expressa a resistência ao movimento que um corpo experimenta ao deslizar sobre outro. A força de atrito é usualmente correlacionada com o coeficiente de atrito (μ), o qual é uma grandeza adimensional usualmente definida pelo quociente entre a força de atrito (F_{at}) e a força normal (W) exercida entre as superfícies (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017).

O coeficiente de atrito, de forma análoga ao atrito, não é uma propriedade do material. Pelo contrário, é uma grandeza de cunho sistêmico, sendo dependente de diferentes mecanismos e

diversas variáveis relacionadas ao tribossistema. Por este motivo, a magnitude deste parâmetro pode variar bastante, desde 0,001 para rolamentos levemente carregados para valores tão altos quanto 10 para metais puros deslizando entre si em vácuo (HUTCHINGS, 1992). Portanto, apesar da definição simplória apresentada no parágrafo anterior, a utilização do atrito requer determinado rigor (BLAU, 2008). Um resumo de fatores que influenciam o coeficiente de atrito é exibido na Tabela 3-1.

Assim como o atrito, o desgaste também não é uma propriedade do material, mas uma resposta do tribossistema (ZUM GAHR, 1987). Este fenômeno pode ser definido como o dano à superfície ou a remoção de material, de uma ou de ambas as superfícies sólidas, em movimento relativo de deslizamento, rolamento ou impacto (BHUSHAN, 2002).

De forma genérica, existem quatro tipos de desgaste: Abrasivo, adesivo ou por deslizamento, por fadiga e químico ou oxidativo (BHUSHAN, 2000). Além destes, alguns autores incluem ainda o desgaste erosivo e o desgaste causado por *fretting* (isto é, o dano decorrente do movimento relativo que combina alta frequência e pequenas amplitudes) (HUTCHINGS, 1992). Na prática, nem sempre é possível isolar a ocorrência dos diferentes tipos de desgaste – tampouco os mecanismos associados aos mesmos. Isto ocorre, pois, variadas formas de desgaste geralmente atuam, de forma simultânea, em um mesmo tribossistema (BRUCE, 2012).

Enquanto o desgaste pode ser essencial em determinados casos, como para escrever com um lápis ou polir uma superfície, é importante destacar que, praticamente, todas as máquinas perdem durabilidade e confiabilidade em função deste. Taxas de desgaste variam drasticamente, entre 10^{-15} e 10^{-1} mm³/Nm, dependendo das condições operacionais e da seleção de materiais envolvidos. Logo, é evidente que a escolha de parâmetros e materiais adequados é fundamental para o controle do desgaste (BHUSHAN, 2000; HUTCHINGS, 1992; ZUM GAHR, 1987).

Em inúmeros tipos de máquinas e equipamentos que fazem uso de sistemas em movimento relativo, é notória a importância de minimizar perdas decorrentes de atrito e desgaste. Inclusive, o próprio estabelecimento da Tribologia, como uma nova ciência, foi motivado pelo elevado prejuízo econômico associado a estes fenômenos (HUTCHINGS, 1992; JOST, 1990). Na atualidade, este fato permanece como a principal força motriz para o surgimento e desenvolvimento de linhas de pesquisa relacionadas ao tema.

Tabela 3-1 – Fatores que influenciam o comportamento do coeficiente de atrito.

Categoria	Fator
Geometria de contato	Tipo de contato (conforme ou não-conforme)
	Rugosidade das superfícies (forma e distribuição das asperezas)
	Ondulação da superfície
	Tendência da superfície (direcionalidade) referente ao movimento relativo
Propriedades do fluido e do escoamento	Regime de lubrificação (tipo, espessura de filme e pressão)
	Características de viscosidade do fluido e como afeta o escoamento Newtoniano ou não-Newtoniano
	Efeito da temperatura e pressão na viscosidade
	Efeito da tensão de cisalhamento em filmes ultrafinos
Química do lubrificante	Formação dos filmes de lubrificantes alterados pelo atrito
	Estabilidade dos modificadores de atrito com o tempo
	Oxidação e acidificação dos lubrificantes
Movimento relativo	Movimento unidirecional ou alternado
	Constância do movimento (acelerações, pausas, paradas-partidas)
	Magnitude da velocidade relativa das superfícies
Forças aplicadas	Magnitude da força normal (Pressão de contato)
	Constância da aplicação de forças
Terceiro corpo	Características das partículas que entram nos lubrificantes
	Características das partículas na interface (partículas de desgaste, partículas externas, camadas de pós sintetizados como lubrificantes)
Temperatura	Efeitos térmicos nas propriedades dos materiais (instabilidades termoelásticas)
	Efeitos térmicos nas propriedades dos lubrificantes (viscosidade, fluxo, possibilidades de cavitação)
	Combinação entre a temperatura induzida por atrito e da temperatura ambiente
Rigidez e vibrações	Tendência no contato (<i>stick-slip</i>)
	Amortecimento da vibração e estímulos vibratórios externos
	Realimentação entre o estímulo devido ao atrito e à resposta da estrutura

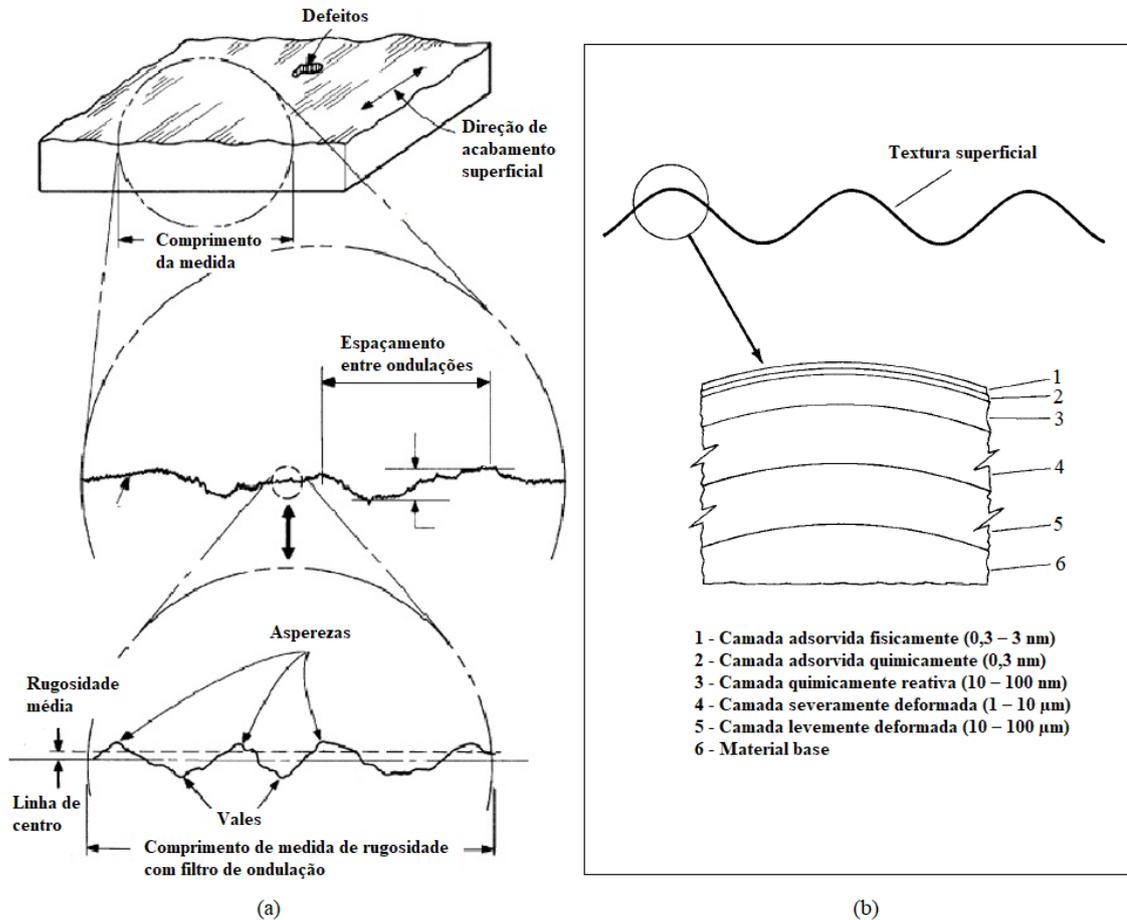
Fonte: (BLAU, 2008).

Em tópicos subsequentes, será descrito o real impacto do uso de aditivos modificadores de atrito (FM) e antidesgaste (AW), com ênfase para o MoDTC e ZDDP, no desempenho tribológico de tribossistemas que simulam o sistema anel-camisa de motores. Contudo, em etapa que antecede esta averiguação, um breve referencial teórico que endereça questões fundamentais relacionadas à ação dos referidos tipos de aditivos é apresentado a seguir.

3.1.1. Contato entre superfícies reais

As superfícies sólidas, independentemente do método de formação ou fabricação, contêm irregularidades ou desvios em relação à sua forma geométrica prescrita. Mesmo as superfícies mais lisas, incluindo aquelas obtidas pela clivagem de alguns cristais, contêm irregularidades de altura que excedem as distâncias interatômicas (BHUSHAN, 2013a, 2013b). Um esquema de uma superfície de um material real, incluindo a noção de imperfeições e camadas características presentes, é apresentado na Figura 3-2.

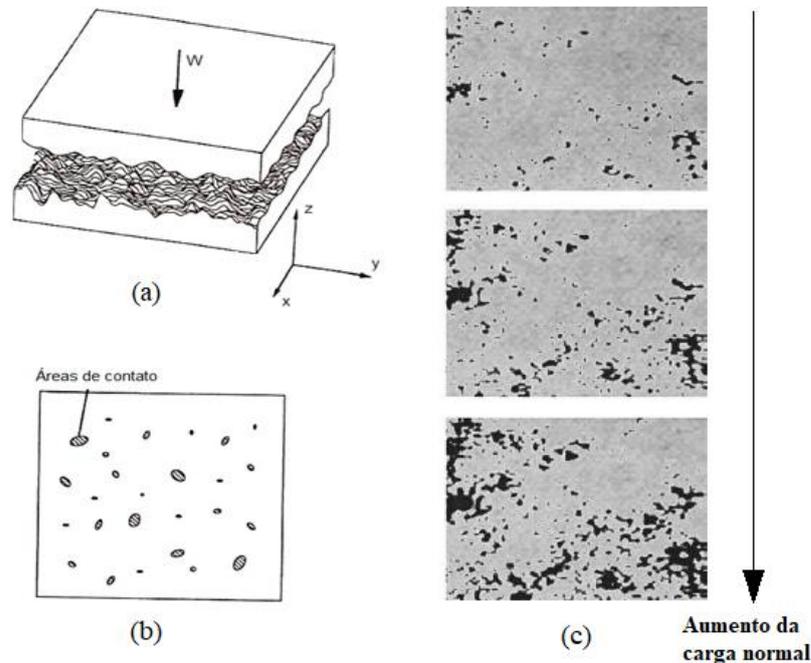
Figura 3-2 – Representação esquemática de (a) uma superfície tridimensional; (b) camadas típicas presentes em um segmento de perfil de uma superfície sólida genérica.



Fonte: Adaptado de (BHUSHAN, 2000).

Por conseguinte, quando duas superfícies reais, consideravelmente lisas e paralelas entre si, estão em contato, este ocorre apenas em alguns pontos localizados. A soma das áreas de todos os pontos de contato constitui a área real de contato ou, simplesmente, área de contato (A_r). Para a maioria dos materiais, mesmo com uma carga normal aplicada, esta área real de contato será apenas uma pequena fração da área aparente ou nominal (A_p), conforme mostrado na Figura 3-3. Neste contexto, o aumento da carga normal exercida entre as superfícies tende a aumentar o número de asperezas em contato e, conseqüentemente, a área real de contato. Em geral, a A_r depende da textura da superfície, propriedades do material e carga normal (BHUSHAN, 1998, 2000).

Figura 3-3 – Esquema de (a) duas superfícies tridimensionais em contato submetidas a uma carga normal (W), e (b) as correspondentes áreas reais de contato, nesta situação hipotética, em 2-D; (c) ilustração qualitativa do comportamento da área de contato (regiões escuras) em uma interface de contato sob interferência de diferentes cargas.



Fonte: Adaptado de (BHUSHAN, 1998, 2002).

Portanto, é intuitivo afirmar que as propriedades das superfícies sólidas são fundamentais para a interação superficial dos corpos. Por conseguinte, a compreensão das superfícies é imprescindível para o estudo de um sistema tribológico: A Tribologia é referente ao estudo de superfícies deslizantes e, sobretudo, o atrito e o desgaste são fenômenos superficiais. Adicionalmente, esta interação superficial influencia uma ampla gama de fenômenos correlatos ao desempenho tribológico de um dado sistema, tais como transferência de calor, oxidação e resistência de contato (PERSSON, 2006). Ademais, esta interação é crucial em relação à cinética de reações triboquímicas, o que é imprescindível para a efetividade de aditivos que atuam na superfície dos materiais, como MoDTC e ZDDP.

3.1.2. Deslizamento sob condição lubrificada

Conforme discutido anteriormente, atrito e desgaste são respostas de um sistema tribológico, sendo, deste modo, influenciados por variáveis relacionadas a este. Neste contexto, é possível

modificar algumas variáveis de *entrada*, objetivando controlar a resposta tribológica de *saída*, principalmente em termos de atrito e desgaste. Estas modificações são realizadas, rotineiramente, pelo emprego de lubrificação em sistemas específicos, conforme previamente exemplificado (Figura 3-1).

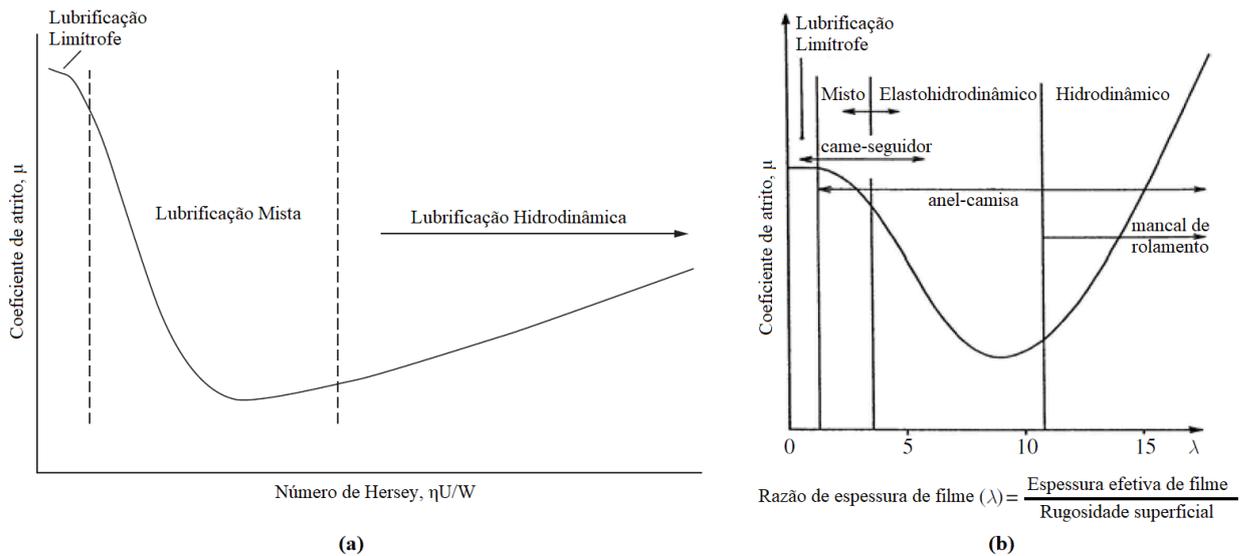
As substâncias usadas para a redução da resistência ao cisalhamento entre as superfícies são chamadas de lubrificantes (do latim *lubricus*, que significa *escorregadiço*), sendo usualmente aplicados com a finalidade principal de propiciar redução de atrito e desgaste (DORINSON; LUDEMA, 1985; PAWLAK, 2003). Os lubrificantes, que desempenham o papel de um terceiro corpo entre as superfícies deslizando, podem ser sólidos, líquidos, gasosos ou semissólidos (TOMS; TOMS, 2006).

Em geral, existem diferentes regimes de lubrificação, conforme estudos de Richard Stribeck e Mayo Hersey, no início do século XX. Como homenagem, a curva de Stribeck (Figura 3-4a), como ficou popularmente conhecida em publicação de 1902, passou a ser largamente utilizada para descrever os regimes de lubrificação em função da espessura do filme lubrificante interposto entre as superfícies. Mais especificamente, estes regimes são correlacionados pelo coeficiente de atrito (μ) e pelo número de Hersey ($= \eta U/W$), onde: η é a viscosidade cinemática do fluido lubrificante; U é a velocidade de deslizamento relativo das superfícies; e W é a carga normal aplicada entre as superfícies (PAWLAK, 2003; STACHOWIAK; BATCHELOR, 2005). De forma complementar, a Figura 3-4b incorpora os regimes de lubrificação para componentes de motores de combustão interna em um diagrama de Stribeck modificado (STACHOWIAK, 2005).

Em geral, quando o filme de lubrificante é suficientemente espesso para separar completamente as superfícies dos materiais (desse modo, evitando o contato sólido-sólido entre as superfícies), tem-se o regime de lubrificação hidrodinâmico (filme lubrificante contínuo; deformação negligenciada). Por outro lado, de forma antagônica, quando o filme lubrificante é incapaz de separar as superfícies, o regime de lubrificação é chamado de limítrofe ou limite (contato sólido; deformação elástica e plástica). Em espessuras de filme intermediárias, o regime é classificado como misto (filme lubrificante contínuo; deformação elástica e plástica) (PAWLAK, 2003; STACHOWIAK; BATCHELOR, 2005). Outros autores (HUTCHINGS, 1992; HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017; STACHOWIAK, 2005) classificam ainda o regime elastohidrodinâmico (EHL), o qual ocorre geralmente em superfícies não conformes, com níveis de pressão de contato superiores em relação ao regime hidrodinâmico. No regime EHL, a dependência da

viscosidade do lubrificante sob pressão desempenha um papel importante, assim como a deformação elástica das superfícies. A Figura 3-5 exibe os intervalos de valores típicos de espessura de filme lubrificante em função do regime de lubrificação.

Figura 3-4 – (a) Curva de Stribeck, com a presença dos limites teóricos entre os regimes de lubrificação e (b) diagrama parametrizado para incluir os regimes dos principais componentes de motores.



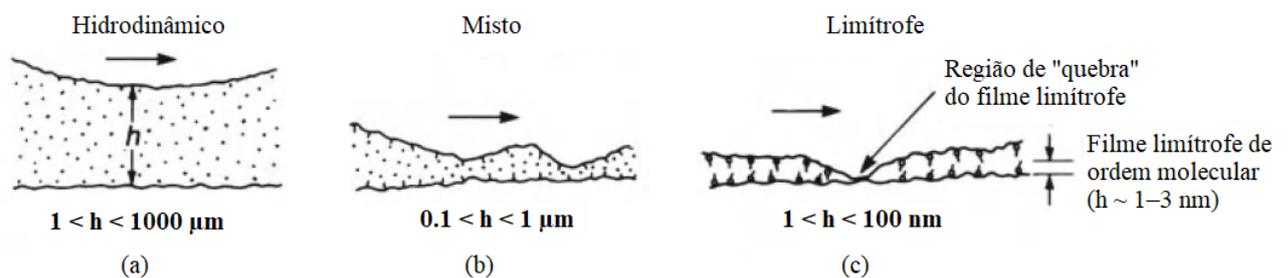
Fonte: Adaptado de (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017; STACHOWIAK, 2005).

Uma vez que os aditivos AW e FM atuam principalmente em regime limítrofe, este é tratado com maior atenção neste tópico. Este regime é caracterizado por grandes carregamentos e/ou baixas velocidades, sendo caracterizado por altas pressões de contato (RIZVI, 2009; TOTTEN, 2006). Desse modo, as forças hidrodinâmicas são insuficientes para sustentar um filme de lubrificante interposto entre as superfícies em deslizamento, o que acarreta contato sólido-sólido entre as asperezas dos materiais (HUTCHINGS; SHIPWAY, 2017). Logo, a própria severidade do contato – que é uma característica típica do regime de lubrificação limítrofe – pode fornecer a energia necessária para a ativação dos aditivos tratados (STACHOWIAK, 2005).

Em muitas situações práticas, a condição de lubrificação limítrofe é indesejada e, portanto, evitada quando possível, pois induz, caracteristicamente, elevados valores de atrito e taxas de desgaste (HUTCHINGS, 1992). No sistema anel-camisa de MCI, condições de lubrificação hidrodinâmica, mista e limítrofe se intercalam em função das cargas alternadas e velocidades

variáveis do referido sistema. Devido aos pontos de reversão do ciclo (isto é, inversão do sentido de movimento e, conseqüentemente, velocidade nula), os regimes misto e limítrofe são predominantes nessas regiões e proximidades, o que compreende uma parte crítica do movimento cíclico do anel deslizando contra a camisa (ANDERSSON; TAMMINEN; SANDSTRÖM, 2002).

Figura 3-5 – Ilustração esquemática dos regimes de lubrificação em relação às respectivas espessuras típicas de filmes lubrificantes (h), sendo (a) hidrodinâmico, (b) misto e (c) limítrofe.



Fonte: Adaptado de (BHUSHAN, 2000; BUTT; KAPPL, 2010).

3.1.3. Triboquímica

As condições termomecânicas extremas nos contatos deslizantes podem induzir reações químicas. Essa interação entre química e atrito é conhecida como *triboquímica* (BHUSHAN, 2000), sendo que as reações químicas decorrentes do atrito entre os corpos são usualmente chamadas de reações triboquímicas (BALÁŽ, 2008). Neste contexto, alguns autores utilizam o termo *mecanoquímica* de forma análoga. Segundo a IUPAC, uma definição de reação mecanoquímica é uma reação química induzida pela absorção direta de energia mecânica (SPIKES, 2018).

Se, por um lado, o reconhecimento consciente da triboquímica como ciência é recente, sendo introduzido por Thiesen em 1967, a origem do termo mecanoquímica remete a datas anteriores (KAJDAS; HIRATSUKA, 2018; PAWLAK, 2003). Alguns autores da área (BALÁŽ, 2008; TODRES, 2006) atribuem esta terminologia a Ostwald, prêmio Nobel em 1909, quem fez uso desta, preliminarmente, em algumas de suas primeiras publicações, no final do século XIX. Entretanto, outros pesquisadores (KAJDAS; HIRATSUKA, 2018) divergem sobre o real

sentido dado a mecanoquímica nos trabalhos de Ostwald, o que estaria em desacordo com a definição do termo em si. Apesar dessa dissonância, é consenso que o primeiro documento de uma reação mecanoquímica diz respeito a um livro de autoria de Teofrasto de Éfeso (371-286 a.C.), estudante de Aristóteles, no qual é descrito o processo de redução do mercúrio metálico a partir do cinábrio (KAJDAS; HIRATSUKA, 2018; PAWLAK, 2003).

Em relação à terminologia, é importante inicialmente reforçar que existe uma distinção entre *triboquímica* e *mecanoquímica*. Apesar de ambos os termos serem empregados, recorrentemente, para descrever os mesmos fenômenos em muitas ocasiões, é importante ponderar que o primeiro está contido no segundo. Portanto, é correto afirmar que a triboquímica é um campo particular (mais específico) pertencente à mecanoquímica (mais abrangente) (KAJDAS; HIRATSUKA, 2018).

Dentro da Tribologia, estes conceitos são usualmente aplicados para descrever processos químicos nos quais a aplicação de uma força de caráter mecânico promove quebra de ligações e, desse modo, aumento da taxa de reação – esta última, sendo diretamente relacionada com a magnitude da força normal e temperatura de um dado tribossistema (SPIKES, 2018). Adicionalmente, a energia de ativação das reações triboquímicas é inferior à dos processos termoquímicos convencionais. Em outras palavras, a interação mecânica entre sólidos, sob a influência de um ambiente químico, funciona como um agente catalisador, uma vez que tende a reduzir a energia de ativação (barreira energética) atribuída a estas reações (KAJDAS; HIRATSUKA, 2018). Como exemplo tem-se que, sob estímulos puramente térmicos, o MoDTC se decompõe em MoS₂, aproximadamente, à 300 °C (SAKURAI; OKABE; ISOYAMA, 1971), ao passo que, em condições tribológicas, este processo pode ocorrer em temperaturas inferiores a 80 °C (BALARINI et al., 2019; KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2016).

Além da pressão e da taxa de cisalhamento, existem outros parâmetros que atuam como força motriz para as reações triboquímicas, como a temperatura instantânea (*flash temperature*), a geração de superfície catalítica, ativação e transformação das superfícies (p.ex., aumento de rugosidade), triboemissão, entre outros (KAJDAS, 2005; SPIKES, 2018). Neste cenário, por exemplo, alguns autores (KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2015, 2016) desenvolveram um modelo matemático que leva em consideração alguns parâmetros que influenciam a formação dos tribofilmes derivados da decomposição do MoDTC, conforme exposto abaixo (Equação 1):

$$k_{tribo} = A_0 e^{\frac{\tau V - E_a}{k_b T}} \quad (1)$$

Nesta equação, k_{tribo} é a taxa de reação, A_0 é um fator pré-exponencial, τ é a tensão de cisalhamento, V é uma constante do material, E_a é a energia de ativação, T é temperatura e k_b é a constante de Boltzman. Portanto, é evidente que os parâmetros de um tribossistema são variáveis cruciais para a eficiência de sistemas que dependem de processos triboquímicos.

3.2. Motores *flex-fuel*

Dentro do contexto dos motores de combustão interna, está contida uma classe com crescente expansão em todo o mundo: Motores bicomustíveis com tecnologia *flex-fuel*. Mais especificamente, lançados no Brasil em 2003, veículos com este tipo de motorização operam com gasolina combinada com etanol anidro combustível (EAC), 100% de etanol hidratado combustível (EHC) ou qualquer mistura desses combustíveis (CORDEIRO et al., 2012). Existe ainda uma variação desses motores, usados nos EUA e Europa, que utilizam de 0 a 85% de etanol anidro misturado com gasolina como combustível (WICKER et al., 1999).

Nos anos 1930, o etanol anidro foi introduzido pioneiramente como aditivo para a gasolina no Brasil. O emprego do mesmo como combustível ocorreu apenas em 1975, através de políticas públicas que incentivavam o uso estratégico do etanol em resposta à crise mundial do petróleo da década de 1970 (DE FREITAS; KANEKO, 2011). Atualmente, na América Latina, o uso do EAC está cada vez mais consolidado entre as fabricantes de veículos. No Brasil, segundo a Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA), cerca de 85% dos automóveis leves produzidos a partir de 2006 possuem motorização *flex-fuel*, sendo que este número alcançou o patamar acumulado de 87,8% em abril de 2019 (ANFAVEA, 2019). Em adição, países de primeiro mundo também estão seguindo esta tendência: Suécia e Bélgica, por exemplo, já adotaram políticas que incentivam o uso do etanol, através do fomento a pesquisas relacionadas a produção deste a partir da celulose. Nos EUA, por sua vez, estima-se que mais de 11 milhões de veículos que funcionam com até 85% de etanol foram comercializados em 2013 (COSTA; SPIKES, 2016).

Neste cenário, um fator positivo à disseminação do etanol é a possibilidade de produção do mesmo a partir da biomassa, como a cana-de-açúcar (principalmente na América Latina), trigo e beterraba (Europa), milho (Estados Unidos) e outros grãos. Além disso, a produção de etanol a partir de biomassa é relativamente simples, pois envolve, basicamente, processos de fermentação e destilação (BELINCANTA; ALCHORNE; SILVA, 2016). Portanto, levando em consideração estes fatores, somados às suas propriedades, o etanol é apontado como sendo uma fonte de energia renovável com enorme potencial para o futuro (KOUPAIE et al., 2019). A maior octanagem do etanol – em comparação com o diesel e gasolina – permite que maiores taxas de compressão sejam aplicadas aos motores *flex-fuel*. Como resposta, estes motores proporcionam maior potência específica em conjunto com menores índices de emissões de gases poluentes. Apenas a título de curiosidade, a taxa média de emissão de CO₂ entre os veículos que trafegam no Brasil, considerando todo o ciclo de vida do combustível, é de cerca de 75 g/km. Todavia, isolando esta taxa para veículos que utilizam apenas o etanol como combustível, esse valor cai para 35 g/km (FERRARESE et al., 2010).

Em contrapartida, dado o alto calor latente de evaporação do etanol em relação à gasolina, o acúmulo de etanol no óleo lubrificante pode ser significativo, principalmente em situações em que a temperatura do motor é relativamente baixa (p.ex., tráfego urbano, partida a frio do motor etc.) (COSTA; SPIKES, 2015; COUSSEAU; ACERO; SINATORA, 2016). Neste contexto, é importante acrescentar que a gasolina brasileira (chamada de gasolina C) apresenta teores da faixa de 20 a 27% em peso de etanol anidro. Ademais, o EAC possui concentração em massa de água de 0,7% em sua composição, enquanto, no EHC – destinado a utilização direta em motores que operam com etanol –, estes teores podem alcançar até 7,5% (ANP, 2015). Devido ao fato de o etanol ser higroscópico, estes teores de água tendem a aumentar com o tempo de uso, o que remete a mais regiões de corrosão localizada em motores *flex-fuel* quando comparados com motores que operam exclusivamente com gasolina (YAHAGI; MIZUTANI, 1984).

Por conseguinte, o uso do etanol também pode causar algumas complicações de cunho tribológico em MCI. Como exemplo, pesquisadores reportaram um aumento de cerca de 20% da taxa de desgaste do cilindro de um motor utilizando 85% de etanol na gasolina em relação ao mesmo motor rodando somente com gasolina (SCHWARZE et al., 2010). Em adição, em testes de dinamômetro com motores *flex-fuel*, alguns autores observaram maior desgaste localizado na presença de etanol, que ocorreu na posição do ponto morto inferior (PMI) do sistema anel-camisa (em contraste com maiores níveis de desgaste, usualmente, atribuídos a

região do ponto morto superior – PMS – de motores a gasolina) (DOS SANTOS FILHO; TSCHIPTSCHIN; GOLDENSTEIN, 2018).

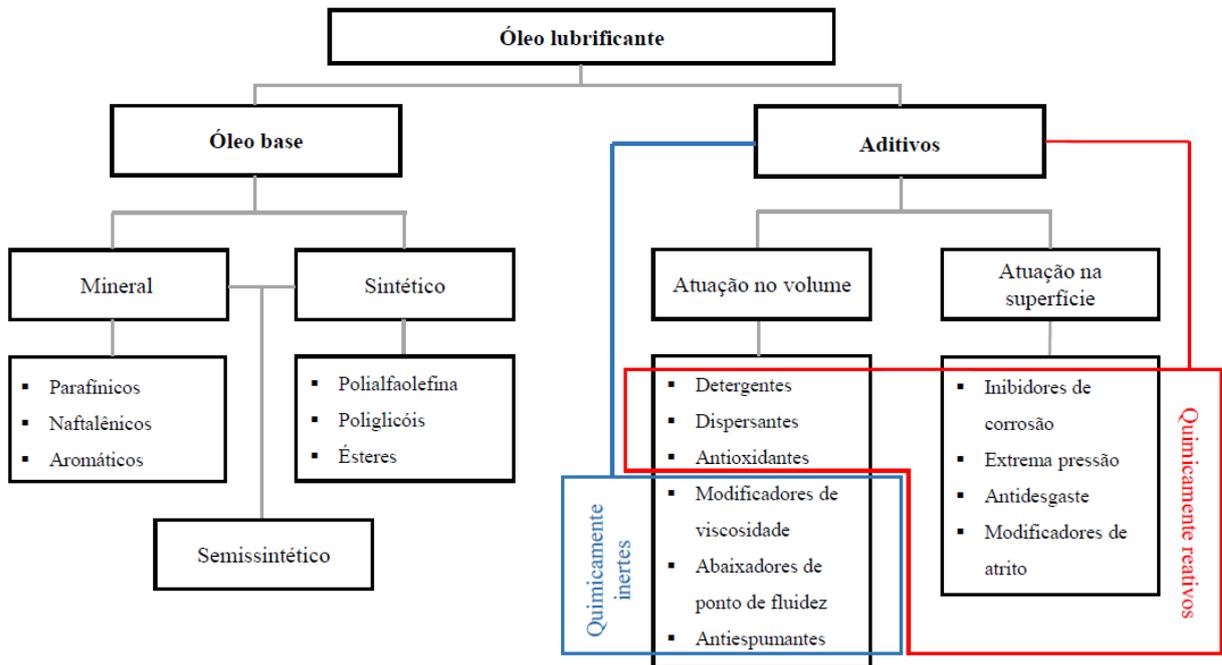
Mais adiante, no tópico 3.3.3, o efeito do etanol em relação aos aditivos ZDDP e MoDTC – o que está diretamente relacionado com o objetivo do presente trabalho – será exposto de forma mais específica e discutido com base em trabalhos da literatura.

3.3. Óleos lubrificantes

Os óleos lubrificantes são cruciais para o bom funcionamento de diversos tipos de máquinas e equipamentos. Em linhas gerais, estes lubrificantes desempenham as seguintes funções: Reduzir atrito e desgaste, contribuir para o resfriamento de subsistemas sujeitos a elevadas temperaturas, remover impurezas acumuladas nas superfícies e promover um nível mínimo de vedação em alguns contatos (HEYWOOD, 1988).

Basicamente, óleos lubrificantes são produtos compostos de um óleo base e vários agentes químicos, chamados de aditivos. Em geral, dependendo do tipo e aplicação do lubrificante, a percentagem do óleo base pode variar entre 80 e 95%, enquanto a concentração usual de aditivos é da faixa de 5 a 20% (TAYLOR; MAINWARING; MORTIER, 2005). Os óleos base podem ser classificados em função de sua origem e composição, ao passo que os aditivos podem ser agrupados em relação à sua forma de atuação (TRINDADE; ZULETA; SINATORA, 2015) e reatividade química (CASTLE; BOVINGTON, 2003). Neste contexto, a Figura 3-6 mostra um esquema dos principais tipos de óleo base e aditivos usados na formulação de óleos de MCI.

Figura 3-6 – Desenho esquemático abrangendo os constituintes de um óleo lubrificante, incluindo classificações referentes aos tipos de óleos base e aditivos.



Fonte: Próprio autor.

Os óleos base constituem uma parcela significativa do lubrificante final e, por conseguinte, contribuem significativamente para as características de desempenho do óleo acabado em termos de estabilidade térmica e oxidativa, viscosidade, volatilidade, capacidade de dissolver aditivos e contaminantes (compostos oriundos da degradação do óleo, subprodutos de combustão etc.), propriedades a baixa temperatura e resistência à formação de espumas (LAKSHMINARAYANAN; NAYAK, 2011).

A maioria dos óleos base designados para a fabricação de lubrificantes de motores é de origem mineral, sendo derivados de compostos constituídos de longas e densas cadeias de hidrocarbonetos, obtidos pelo processo de refino do petróleo (KUO, 2011). Já os óleos sintéticos são sintetizados a partir de moléculas químicas altamente processadas por meio de reações de polimerização (RIZVI, 2009). Em adição, existe ainda uma classe intermediária, composta pela combinação de óleos de base de origens mineral e sintética, chamada de óleos semissintéticos (PIRRO; WEBSTER; DASCHNER, 2016).

Independentemente da origem, um óleo base de qualidade deve ser suficientemente viscoso para manter um filme lubrificante espesso entre as superfícies e, desse modo, evitar ao máximo o contato sólido-sólido nas condições de operação. Concomitantemente, é desejável que

apresente determinado grau de fluidez, objetivando remover parte do calor gerado e minimizar perdas decorrentes do atrito hidrodinâmico. Adicionalmente, o óleo base deve ser estável termicamente, possuir baixa volatilidade e possibilitar a diluição dos aditivos de interesse (ASM HANDBOOK, 1992).

Os aditivos, por sua vez, são adicionados ao óleo base para aprimorar algumas de suas características e/ou conferir propriedades específicas ao lubrificante (RIZVI, 2009). Conforme introduzido anteriormente, os aditivos podem ser subdivididos entre os que exercem efeito no volume do óleo e os que atuam na superfície dos corpos em contato (TRINDADE; ZULETA; SINATORA, 2015), sendo que os de elevada pressão (EP), excepcionalmente, podem atuar tanto no volume do óleo quanto nas superfícies dos materiais (RIZVI, 2009). Além disso, estes compostos podem ser classificados em termos da reatividade química, o que resulta em dois grupos: Ativos e inertes. Os aditivos quimicamente ativos – como exemplo, os dispersantes, detergentes, antidesgaste (AW), modificadores de atrito (FM), entre outros –, interagem com as superfícies dos materiais e compostos secundários formados. Por outro lado, os aditivos quimicamente inertes, como os antiespumantes, modificadores de viscosidade (VM) e abaixadores do ponto de fluidez, não apresentam interação química relevante com subprodutos gerados e atuam, especialmente, para manter o lubrificante íntegro e funcional (CASTLE; BOVINGTON, 2003).

A maioria dos aditivos lubrificantes, com exceção de alguns aumentadores de índice de viscosidade e abaixadores do ponto de fluidez, consistem em uma cadeia de hidrocarbonetos e um héteroatomo pertencente a algum grupo funcional polar (N, O, S e P). A cadeia de hidrocarbonetos deve ser suficientemente extensa para conferir as características de solubilidade requeridas, sendo que os aditivos com cadeias mais longas são os dispersantes, detergentes e modificadores de viscosidade – ou seja, justamente os aditivos que necessitam de mais solubilidade. Outros aditivos, como os antiespumantes e EP, apresentam cadeias de dimensões mais curtas, uma vez que precisam de baixa solubilidade e, geralmente, possuem elevada reatividade química com as superfícies dos materiais. Logo, o desempenho destes aditivos depende fortemente de um balanceamento apropriado entre as características polares e não polares da molécula (DORINSON; LUDEMA, 1985). Por fim, uma breve descrição das diferentes classes de aditivos é apresentada abaixo:

Detergentes e dispersantes: Apresentam função de neutralizar produtos ácidos (provenientes da combustão e da oxidação do lubrificante) e de evitar a precipitação de

contaminantes, mantendo-os em suspensão coloidal e, desse modo, evitando a eventual aglomeração e deposição destes sobre as superfícies (RIZVI, 2009; STACHOWIAK; BATCHELOR, 2005). Os compostos químicos que são utilizados como detergentes são comumente constituídos de moléculas que apresentam um núcleo polar e uma extremidade apolar, sendo classificados em quatro famílias principais: Sulfonatos, fosfonatos, fenatos e salicatos (BLOCH; BANNISTER, 2016; PIRRO; WEBSTER; DASCHNER, 2016). Por fim, a concentração destes aditivos em óleos lubrificantes deve ser rigorosamente balanceada, uma vez que estes podem interferir na eficácia de outros tipos de aditivos, como os FM e AW.

Antioxidantes: Estes aditivos possuem a função de prevenir a degradação por oxidação do óleo, objetivando preservar as propriedades deste por tempo desejável. A oxidação dos óleos pode levar à degradação das propriedades físicas do lubrificante, como a viscosidade, e à formação de produtos ácidos (LANSDOWN, 2004). Estes últimos apresentam a tendência de se aderirem às superfícies metálicas, sendo papel dos aditivos antioxidantes minimizar a formação de tais compostos (uma vez formados, vale salientar que os aditivos dispersantes são responsáveis por evitar a aglomeração dos mesmos nas superfícies) (RIZVI, 2009).

Modificadores de viscosidade (do inglês *viscosity modifiers*, VM): Em geral, é desejável que a variação de viscosidade do lubrificante ao longo da faixa de temperatura de operação do motor seja a mais branda possível. Neste contexto, este tipo de aditivo possui a finalidade de conferir ao lubrificante a preservação da viscosidade para uma ampla faixa de temperaturas de operação (RIZVI, 2009). Por conseguinte, este efeito garante alguma economia de combustível em função da redução das perdas viscosas (WONG; TUNG, 2016). Alguns compostos a base de polimetacrilatos são os mais usados com esta finalidade.

Abaixadores de ponto de fluidez: As moléculas de óleos parafínicos, que são os mais usados em lubrificantes comerciais, possuem a tendência de gerar compostos sólidos a baixas temperaturas. Desse modo, estas estruturas sólidas podem atuar como barreiras físicas nocivas ao escoamento do óleo. Portanto, o principal papel dessa classe de aditivos é conferir fluidez ao mesmo, sobretudo em situações de temperaturas mais baixas.

Antiespumantes: Os antiespumantes são aditivos que reduzem a tendência de formação de espuma do lubrificante. A formação de espuma, na maioria das aplicações, é indesejável, pois prejudica a eficácia da lubrificação, promove a oxidação do lubrificante por conter oxigênio, obstrui passagens estreitas e reduz a capacidade de troca térmica (refrigeração) do lubrificante (RIZVI, 2009). Além disso, fluidos aerados também podem causar cavitação em algumas situações (BLOCH; BANNISTER, 2016). Os aditivos mais comuns utilizados para realizar o controle de espuma incluem polissiloxanos e copolímeros de éster-estireno. Esses materiais atuam diminuindo a tensão superficial das bolhas da espuma, acarretando a diminuição do efeito espumante do lubrificante (RIZVI, 2009).

Inibidores de corrosão: São usados para proteger as superfícies dos materiais da oxidação, principalmente em relação aos subprodutos provenientes da própria combustão ou contaminantes externos. O mecanismo de atuação é embasado na formação de filmes passivadores nas superfícies deslizantes, os quais funcionam como uma barreira física contra o ataque de oxigênio, água, ácidos, bases, sais etc. Dependendo do tipo de inibidor de corrosão empregado no óleo, o filme pode ser adsorvido no metal ou quimicamente ligado a ele (PIRRO; WEBSTER; DASCHNER, 2016). Apesar de classificado como um aditivo antidesgaste, o ZDDP também apresenta esta funcionalidade de minimizar a corrosão nas superfícies (SPIKES, 2004).

Extrema pressão (EP): Estes aditivos atuam em condições de contato severo, como elevadas cargas e temperaturas, visando redução de atrito, controle do desgaste e proteção das superfícies contra danos severos. O mecanismo de ação é baseado na formação de tribocamadas que protegem as superfícies dos materiais, sendo que a severidade da condição de deslizamento determina a reatividade desses aditivos. A reatividade ótima ocorre quando os aditivos minimizam o desgaste adesivo ou metálico sem levar a taxas de corrosão apreciáveis. Os aditivos EP são geralmente compostos à base de Zn, P, S, B, Cl e outros metais. Em algumas ocasiões, estes compostos podem ser conhecidos ainda como aditivos *anti-scuffing* (PIRRO; WEBSTER; DASCHNER, 2016). Portanto, os aditivos EP apresentam propriedades semelhantes em relação aos aditivos da classe antidesgaste, conforme será introduzido a seguir.

Antidesgaste (AW): Estes aditivos promovem a formação de tribofilmes nas superfícies dos materiais, os quais atuam como camadas protetoras contra danos impostos pelo

movimento relativo entre as superfícies. Em geral, são compostos à base de Zn, S e P (WANG; CHUNG, 2013), sendo que o dialquilditiofosfato de zinco (ZDDP) é o composto mais aplicado aos óleos automotivos, com a finalidade de aumentar a resistência ao desgaste. De uma forma mais geral, os ZDPs (grupo de aditivos que engloba o ZDDP, ZDTP, ZnDTP e similares), além do desempenho notório em reduzir desgaste, também desempenham comportamento sinérgico com outros tipos de aditivos, como os modificadores de atrito. Como consequência, quando utilizados em conjunto, podem propiciar ganhos adicionais de redução de atrito e resistência ao desgaste (DE BARROS BOUCHET et al., 2005a; DE BARROS et al., 2003; MORINA et al., 2005).

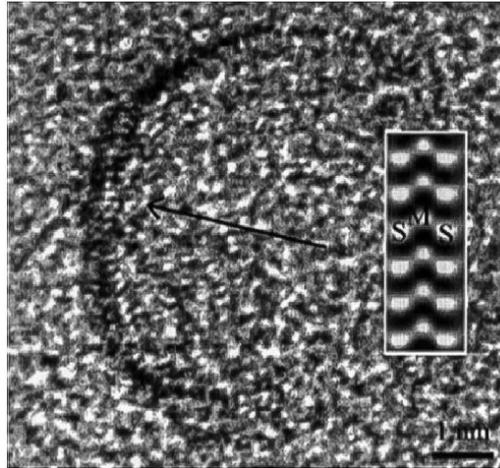
Modificadores de atrito (do inglês *friction modifiers*, FM): São aditivos adicionados à formulação do óleo com o objetivo de reduzir o atrito entre componentes. Em geral, estes aditivos propiciam a formação de tribofilmes de baixa resistência ao cisalhamento na superfície dos materiais. Dentre esta classe de aditivos, destacam-se os modificadores de atrito orgânicos (OFM), como alguns ésteres e aminas, além de diversos compostos orgânicos à base de Mo, como o dialquilditiocarbamato de molibdênio (MoDTC), ditiofosfato de molibdênio (MoDTP) e o dialquilditiofosfato de molibdênio (MoDDP). Dentre os diferentes tipos de aditivos FF, o MoDTC é o mais amplamente utilizado na indústria de óleos de motores (SPIKES, 2015; WANG; CHUNG, 2013).

3.3.1. MoDTC

O mecanismo de atuação do MoDTC é embasado na formação de nanocamadas (*nanosheets*) à base de bissulfeto de molibdênio (MoS_2) na interface de contato, conforme exemplificado na Figura 3-7. Como este composto é lamelar, constituído por ligações secundárias caracteristicamente fracas entre camadas, apresenta baixa resistência ao cisalhamento entre os planos atômicos, o que confere excelentes propriedades lubrificantes sob condição de lubrificação limítrofe (KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2016; SPIKES, 2015). Neste cenário, valores de coeficiente de atrito tão baixos quanto 0,04-0,08 foram reportados na literatura (DE FEO et al., 2017; GRAHAM; SPIKES; KORCEK, 2001; GROSSIORD, C. et al., 1998; KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2016; TRINDADE; DURANGO; SINATORA, 2013; TRINDADE; ZULETA; SINATORA, 2015). Apenas a título de curiosidade, ao considerar um tribossistema composto por gelo deslizando contra gelo, o qual é reconhecido

por propiciar atrito, naturalmente, muito baixo, os valores de μ resultantes são da ordem de 0,03 (BUTT; KAPPL, 2010).

Figura 3-7 – Imagem de *debris* de desgaste, contendo nanocamadas de MoS_2 , via microscopia de transmissão de alta resolução (HRTEM).



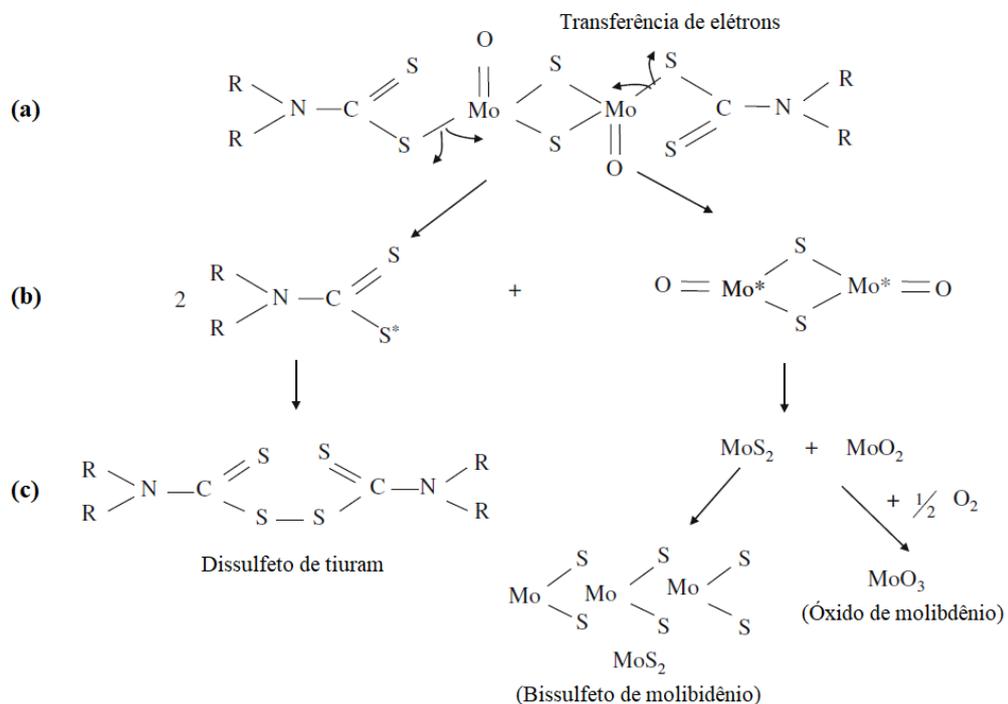
Fonte: (GROSSIORD et al., 1998).

Atualmente, é bastante difundido que o MoS_2 desempenha um papel importante como um agente redutor de atrito em sistemas deslizantes, sendo largamente aplicado como lubrificante sólido, inclusive em ambientes de atmosfera inerte e vácuo (SERPINI et al., 2019). Neste cenário, vale mencionar que este composto é insolúvel em óleos, o que limita a sua adição direta como aditivo nestes lubrificantes. Por este motivo, diversos compostos orgânicos à base de Mo, contendo alguma solubilidade em óleo, têm sido introduzidos à indústria de lubrificantes, como é o caso do MoDTC (COSTA; SPIKES, 2015). O objetivo é que estes compostos orgânicos – com núcleos de Mo – sejam precursores de tribofilmes à base de MoS_2 , com espessuras da ordem de algumas dezenas de nanômetros (GROSSIORD et al., 1998), visando ganhos expressivos em termos de redução de atrito no regime de lubrificação limítrofe.

A Figura 3-8 mostra um esquema típico da estrutura química do MoDTC e as etapas de decomposição do mesmo em MoS_2 e alguns subprodutos correlatos. Primeiramente, as moléculas de MoDTC contêm um núcleo composto por átomos de molibdênio e enxofre, além de uma parte apolar composta por cadeias de hidrocarbonetos. O núcleo de Mo-S é o responsável pela resposta de redução de atrito, enquanto a cadeia de hidrocarbonetos confere solubilidade do composto no óleo. Sobre o conteúdo apresentado na Figura 3-8, contendo as

etapas que levam à formação do MoS_2 a partir do MoDTC , é importante salientar que o modelo apresenta boa aceitação entre os principais pesquisadores do tema (GROSSIORD et al., 1998; SPIKES, 2015), entretanto não é consenso na literatura. Na verdade, é de comum acordo que o MoS_2 é o responsável pela redução de atrito (GORBATCHEV et al., 2016; GROSSIORD et al., 1998; WU et al., 2018), porém existem teorias divergentes a respeito de como o composto é formado. Além do mais, neste contexto, a complexidade imposta pela sinergia com outros aditivos e processos triboquímicos simultâneos (BEC et al., 2004; DE BARROS BOUCHET et al., 2005b; DE OLIVEIRA et al., 2018; MORINA et al., 2005, 2006a, 2006b), além da diferença entre mecanismos de ação relacionados às superfícies metálicas e não metálicas (p.ex., na presença de revestimentos de DLC) (DE FEO et al., 2016; KANO; YASUDA; YE, 2004; KOSARIEH et al., 2013; TOPOLOVEC-MIKLOZIC; LOCKWOOD; SPIKES, 2008), são fatores que introduzem mais complicações neste sentido.

Figura 3-8 – Esquema típico da estrutura química do (a) dialquilditiocarbamato de molibdênio (MoDTC), além das etapas subsequentes (b) e (c) que descrevem a decomposição do mesmo em MoS_2 .

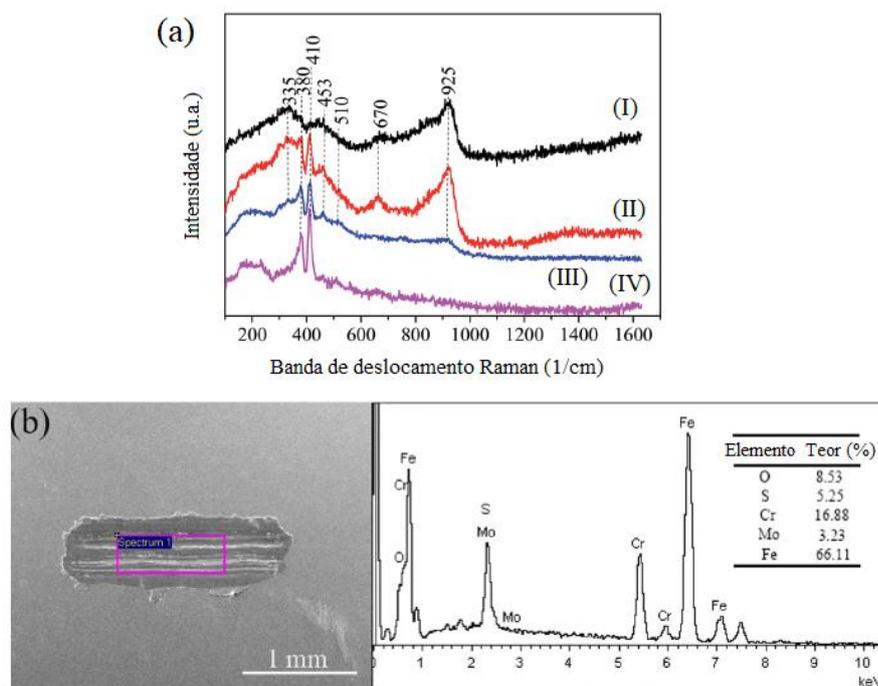


Fonte: (MORINA et al., 2006b).

De fato, as reações que governam a decomposição do MoDTC em MoS_2 , apesar de ainda com divergências nas literaturas a respeito da real sequência de etapas, acima de tudo, são reações

triboquímicas. Portanto, conforme introduzido anteriormente, estes tipos de reações não são influenciados somente pela temperatura, mas também por outras variáveis mecanoquímicas do sistema, como, por exemplo, a tensão de cisalhamento na interface (SPIKES, 2018). A importância da tensão de cisalhamento na decomposição do MoDTC em MoS₂ também foi comprovada por outros autores (ONODERA et al., 2010), que demonstraram que a ativação do MoDTC requer contato e deslizamento relativo entre superfícies. Este argumento acerca da necessidade de contato entre as superfícies é bastante difundido entre diferentes grupos de pesquisa da área (GRAHAM; SPIKES; JENSEN, 2001; GRAHAM; SPIKES; KORCEK, 2001; GROSSIORD et al., 1998), sendo que os tribofilmes resultantes são usualmente identificados por MEV-EDS (YUE et al., 2015) e Espectroscopia Raman (KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2015, 2016; XU et al., 2018; YUE et al., 2014), conforme Figura 3-9. Neste cenário, a última técnica é a mais utilizada, sendo que existem quatro modos de Raman ativos para o MoS₂: E_{1g} (286 cm⁻¹), E_{12g} (383 cm⁻¹), A_{1g} (408 cm⁻¹) e E_{22g} (32 cm⁻¹) (CHEN; WANG, 1974; SAHOO; BISWAS, 2010).

Figura 3-9 – Identificação de tribofilmes derivados do MoDTC por (a) Espectroscopia Raman, sendo os espectros referentes à temperatura de teste: (I) 20 °C, (II) 40 °C, (III) 60 °C (IV) 100 °C; e (b) MEV-EDS com a indicação da concentração, em peso atômico, dos elementos detectados.

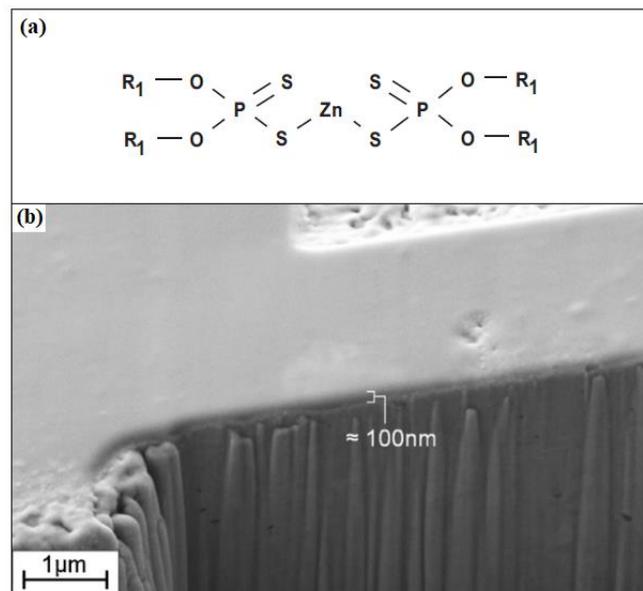


Fonte: Adaptado de (KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2016; YUE et al., 2015).

3.3.2. ZDDP

O ZDDP – estrutura química ilustrada na Figura 3-10a – foi introduzido como aditivo de óleos de motores no final da década de 1930, sendo adicionado, oficialmente, aos lubrificantes após o depósito de quatro patentes, em 1941 (SPIKES, 2004). Em situações de deslizamento relativo, mesmo a baixas temperaturas (30–50 °C), este aditivo promove a formação de tribofilmes resistentes ao desgaste nas regiões de contato entre as superfícies, sendo que as taxas de formação são potencializadas com o aumento da temperatura (TAYLOR; DRATVA; SPIKES, 2000). Estas tribocamadas (Figura 3-10b), que apresentam espessuras da ordem de 100 nm, são compostas basicamente por fosfatos com teores significativos de Zn, S e O (ITO et al., 2006; KIM; MOURHATCH; ASWATH, 2010; NICHOLLS et al., 2005). Inicialmente, os tribofilmes de ZDDP são gerados como uma estrutura fragmentada e que, ao longo do tempo de contato tribológico, tende a se tornar mais contínua e compacta, com a forma característica de “almofada” (conhecida por *pad-like structure*) (SPIKES, 2004). Esta estrutura é apresentada ao final da revisão bibliográfica (tópico 3.4) e, além disso, discutida nos resultados deste trabalho (tópico 5.3.4).

Figura 3-10 – (a) Estrutura química do ZDDP; (b) Corte realizado por feixe de íon focalizado (FIB), da seção da transversal, de uma amostra contendo um tribofilme de ZDDP.



Fonte: Adaptado de (KIM; SHARMA; ASWATH, 2017; KIM; MOURHATCH; ASWATH, 2010).

Os tribofilmes oriundos do ZDDP podem ser detectados por diferentes técnicas, sendo que é comum o uso de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e MEV-EDS (SHIMIZU; SPIKES, 2016) para esta finalidade. Contudo, diferentemente do MoDTC, estes tribofilmes não são identificados via Espectroscopia Raman por questões de estrutura e composição química.

Apesar de ser conhecido principalmente pela sua capacidade de elevar a resistência ao desgaste do sistema tribológico, o ZDDP ainda desempenha outras funções quando empregado como aditivo em óleos de motores: (i) inibidor de corrosão dos materiais, através da passivação das superfícies; (ii) agente oxidante do volume do óleo; e, (iii) catalisador para reações triboquímicas envolvendo outros aditivos. Sobre o último caso, é bastante difundido na literatura que o ZDDP, quando usado em óleos com a presença de MoDTC, por exemplo, contribui positivamente para a decomposição do MoDTC em camadas de MoS₂ (MORINA et al., 2006b). Em adição, possui a tendência de minimizar a formação de MoO₃ e sulfatos com tendência de elevar o atrito (SPIKES, 2015), além de elevar a vida útil do óleo por intermédio da redução da taxa de oxidação do MoDTC (GRAHAM; SPIKES; JENSEN, 2001). Neste ponto, vale acrescentar uma informação pertinente sobre a espessura de tribofilmes gerados: Pesquisadores (XU et al., 2018) relataram tribofilmes mistos, formados pela combinação de ZDDP/MoDTC no lubrificante, com espessuras da faixa de 150 a 200 nm. Este valor é superior às espessuras correspondentes dos tribofilmes formados a partir do MoDTC e ZDDP isoladamente.

A eficiência em termos de redução de desgaste desse aditivo foi demonstrada em diversos trabalhos na literatura (NICHOLLS et al., 2005; SPIKES, 2004).

3.3.3. Influência da contaminação de etanol

Conforme já mencionado, quando é comparado o etanol com a gasolina, é conhecido que o primeiro apresenta maior tendência a se acumular no óleo lubrificante sob forma de contaminante (KHUONG et al., 2016). Além disso, em função de suas propriedades químicas singulares, a diluição do etanol no lubrificante pode desencadear uma série de efeitos que não são comuns em casos de contaminação por outros compostos, como a gasolina e o óleo diesel. Enquanto as moléculas de gasolina são hidrocarbonetos (da mesma forma que os principais

óleos automotivos, uma vez que são derivados do petróleo), as moléculas de etanol possuem uma função hidroxila que as tornam comparativamente mais polares. Dado que a adsorção de aditivos é determinada pelos grupos polares, os álcoois apresentam forte tendência de serem adsorvidos às superfícies dos metais. Por conseguinte, isto pode promover a ativação de mecanismos competitivos com outros aditivos, como os FM, AW e EP, que também apresentam a sua atuação – que ocorre nas superfícies dos materiais – baseada na adsorção (PAWLAK, 2003).

Para lubrificantes compostos de um óleo base fracamente aditivado, isto é, um óleo com baixa concentração de aditivos, foi reportado que a presença de etanol ocasiona uma diminuição do coeficiente de atrito em condição de lubrificação limítrofe (TRINDADE; ZULETA; SINATORA, 2015). Este efeito pode ser explicado pela maior polaridade da molécula de etanol e por sua interação com as superfícies ferrosas, o que possibilita que o etanol atue como um aditivo capaz de propiciar ganhos em termos de redução de atrito.

Por outro lado, alguns autores (COSTA; SPIKES, 2015) investigaram a influência da presença de etanol anidro e hidratado na formação de tribofilmes derivados do ZDDP em regime de lubrificação elastohidrodinâmico. Esses autores reportaram que a presença de etanol prejudica a formação do tribofilme de ZDDP e, adicionalmente, apresenta a tendência de remover tribofilmes previamente formados. Em outro trabalho (ACERO, 2015a), foi demonstrado que a adição de etanol hidratado e gasolina, em um óleo completamente formulado (SAE 5W-30), aditivado com MoDTC, também interferiu na formação de tribofilmes a base de Mo. Adicionalmente, outros pesquisadores (CREPALDI et al., 2018a, 2018b, 2021) relataram que o acréscimo de EAC e EHC a óleos completamente formulados interfere no desempenho do lubrificante em termos de redução atrito, sendo que em alguns casos o efeito do etanol pode ser benéfico ou nocivo, o que depende do tipo do aditivo FM usado. Neste contexto, vale acrescentar que a literatura é escassa, principalmente em relação à caracterização de tribofilmes, o que – inclusive – motivou o presente trabalho.

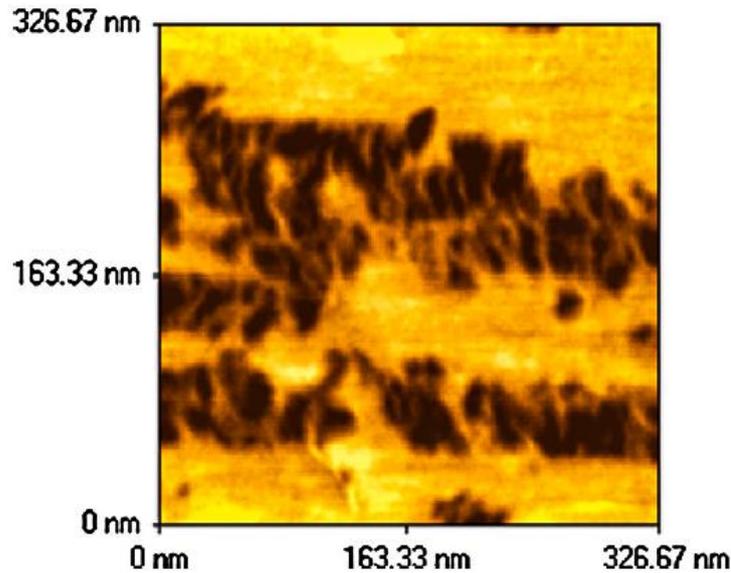
3.4. Caracterização mecânica de tribofilmes

A investigação do comportamento mecânico de tribofilmes é tema recorrente na área de aditivos de lubrificantes de motores. Este atual interesse é justificado pelo eventual retorno potencial –

em termos de eficiência energética – interligado ao tema em questão. Nos últimos anos, devido ao avanço tecnológico, surgimento e aperfeiçoamento de técnicas de análises, diversos trabalhos, metodologias e resultados preliminares foram propostos. Alinhado ao objetivo deste trabalho, este capítulo apresenta um breve resumo sobre o estado da arte da caracterização mecânica de tribofilmes formados a partir do MoDTC e ZDDP.

Primeiramente, variados tipos de ensaios foram empregados com a finalidade de descrever o caráter mecânico desses tribofilmes, tais como riscamento (*nanoscratch test*), compressão (*nanopillar compression test*) (FENG et al., 2018) e nanoindentação instrumentada (*nanoindentation test*) (BEC et al., 2004; BEC; TONCK, 1996; DEMMOU et al., 2006; TONCK et al., 1999). De modo geral, é comum o uso de microscópios da família SPM (*scanning probe microscopy*) – família de microscópios que engloba o microscópio de força atômica (AFM) – para o desenvolvimento das técnicas experimentais citadas. Além disso, alguns equipamentos de AFM apresentam ainda outras variações de modo de operação. Neste cenário, a Figura 3-11 exemplifica uma caracterização de uma superfície contendo tribofilme de MoDTC via AFM, no modo de força lateral. Este modo de operação é capaz de mapear uma superfície quanto à tendência de torção do cantiléver, gerando uma imagem (posições dadas por uma matriz x - y) com contraste em relação a este estímulo mecânico (armazenado como variável z), que pode ser *a posteriori* correlacionado com a força de atrito (SALVADORI et al., 2008). Nesta imagem, as regiões escuras tendem a “torcer” o cantiléver com magnitude mais reduzida, sendo, portanto, atribuídas a regiões com propriedades de baixo atrito.

Figura 3-11 – Imagem de AFM (modo de força lateral) de uma superfície ensaiada com óleo contendo MoDTC. As regiões escuras são referentes às zonas de baixo atrito, atribuídas a nanocamadas de MoS₂.



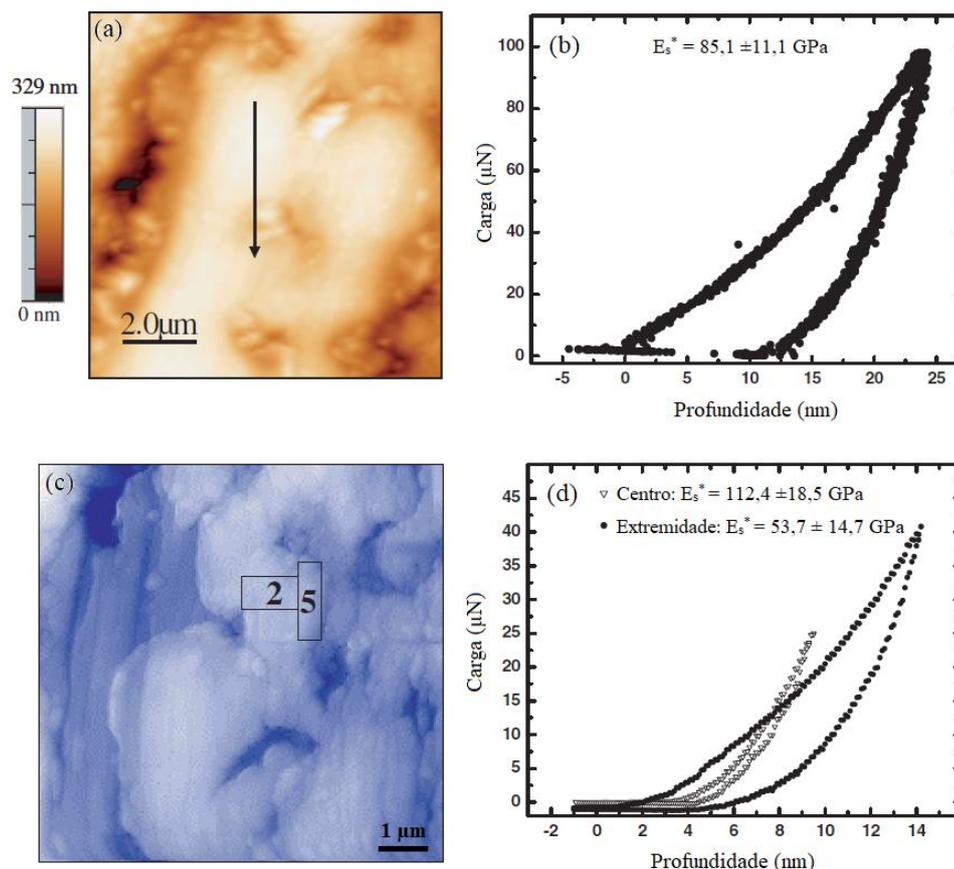
Fonte: (MIKLOZIC; GRAHAM; SPIKES, 2001).

Sobre a técnica de nanoindentação instrumentada – constantemente aplicada à caracterização de filmes finos e materiais na escala nanométrica –, existe uma gama de métodos propostos com o intuito de estimar propriedades mecânicas. Neste cenário, a metodologia mais difundida na literatura é atribuída a Oliver e Pharr (PHARR; OLIVER, 1992), a qual possibilita quantificar algumas propriedades mecânicas de um material genérico em função das curvas de força de carregamento/descarregamento em função da profundidade de penetração, características deste ensaio. Outros autores (JHA; SUKSAWANG; AGARWAL, 2014; TUCK et al., 2001a; VENKATESH et al., 2000) propuseram métodos para estimar as propriedades mecânicas de materiais baseados nas energias elástica e plástica (que são obtidas a partir das áreas sob as curvas de carregamento e descarregamento) referentes à dinâmica desse ensaio. Ademais, existem ainda outras abordagens, de cunho qualitativo, abrangendo correlações entre a morfologia das referidas curvas e o comportamento mecânico do material analisado. Na linha de pesquisa de óleos lubrificantes e aditivos, especificamente, esta técnica é, muito provavelmente, a mais utilizada com a finalidade de investigar as propriedades mecânicas de tribofilmes formados a partir de processos triboquímicos. A Figura 3-12 apresenta alguns resultados de ensaios de nanoindentação em tribofilmes formados a partir do ZDDP.

Em adição, pesquisadores (BEC; TONCK, 1996) investigaram as propriedades mecânicas de nanocamadas de ZDPT – aditivo pertencente à mesma família do ZDDP – formadas sobre a

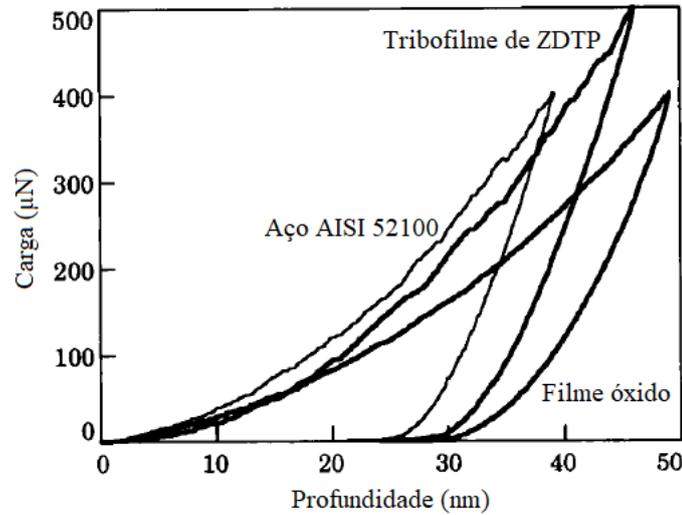
superfície de um aço AISI 52100. Os comportamentos mecânicos desses tribofilmes foram comparados em relação à camada de óxido e ao próprio substrato metálico (Figura 3-13). No trabalho em questão, os valores de dureza (H) e módulo de elasticidade (E) referentes ao tribofilme, medidos à profundidade de 3 nm, foram da faixa de 5,2–6,7 GPa e 106–134 GPa, respectivamente (BEC; TONCK, 1996). Em outra publicação (TONCK et al., 1999), as propriedades mecânicas do tribofilme de ZDTP foram avaliadas em função das próprias camadas que o constituem, sendo a mais externa formada por sulfetos e óxidos ($H \approx 4,7$ GPa e $E \approx 90$ GPa), seguida por algumas camadas de polifosfatos com valores de dureza variando de 1 a 2 GPa (com módulo de elasticidade entre 15–40 GPa).

Figura 3-12 – Ensaios de nanoindentação conduzidos em tribofilmes de ZDDP, sendo (a) imagem de SPM do tribofilme sobre aço AISI 52100 e a (b) curva de nanoindentação gerada nesta condição; (c) imagem por microscopia de força interfacial, indicando regiões no centro (2) e extremidade (5) da estrutura *pad-like* do tribofilme de ZDDP, e os (d) resultados do ensaio para ambas as regiões. Nota: E_s^* é o módulo de indentação.



Fonte: Adaptado de (NICHOLLS et al., 2003).

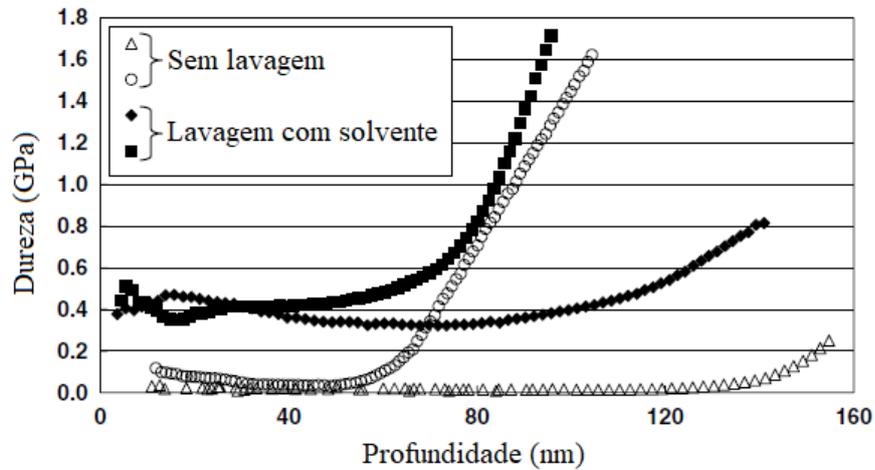
Figura 3-13 – Curvas de nanoindentação obtidas em um plano de aço AISI 52100 (substrato) e nos respectivos filmes de óxido e ZDTP gerados.



Fonte: (BEC; TONCK, 1996).

Em relação à caracterização mecânica de tribofilmes, uma variável importante é a metodologia de limpeza aplicada às amostras antes das análises, pois isto pode modificar os tribofilmes gerados pelos ensaios tribológicos e, desse modo, influenciar nos valores das propriedades. Por este motivo, diversos trabalhos destacam como foi realizada a etapa de limpeza, sendo que esta é, usualmente, discriminada em limpeza sem ou com solvente (para o último caso, geralmente é utilizado heptano) (BEC et al., 2004; BEC; TONCK, 1996; TONCK et al., 1999). Neste contexto, pesquisadores (BEC et al., 2004) mostraram que a dureza referente ao tribofilme de MoDTC varia de 0,02 a 0,1 GPa na condição da amostra sem lavagem, enquanto este valor é da faixa de 0,4 a 0,5 GPa em amostras limpas com heptano (Figura 3-14). O motivo explicado é que este solvente remove uma camada superficial muito fina e macia, localizada na parte mais externa filme, o que altera a resposta mecânica total do sistema (BEC et al., 2004).

Figura 3-14 – Valores de dureza em função da profundidade de penetração em tribofilmes de MoDTC.



Fonte: (BEC; TONCK, 1996).

Finalmente, vale mencionar que a literatura carece de trabalhos envolvendo a caracterização mecânica de tribofilmes gerados sob condição de contaminação do óleo lubrificante por etanol. Mais especificamente, nenhuma referência abrangendo objetivamente este tema foi encontrada até a data de conclusão deste trabalho. Este fato, somado ao potencial do uso do etanol como combustível (sobretudo, como um substituto aos combustíveis fósseis) e a atual relevância dos motores *flex-fuel* (tópico 3.2), foi decisivo para fomentar o desenvolvimento do presente trabalho.

4. Materiais & Métodos

A presente seção é dividida em dois tópicos principais, os quais são referentes aos materiais (seção 4.1) e métodos (seção 4.2) empregados nas etapas experimentais do presente trabalho. Os materiais foram fornecidos por empresas do ramo automotivo e de lubrificantes. A maior parte da metodologia foi desenvolvida no Laboratório de Fenômenos de Superfície (LFS) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). As medições de espessura de tribofilme foram desenvolvidas no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM), localizado no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). As análises de microscopia de força atômica foram conduzidas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IF-USP).

4.1. Materiais

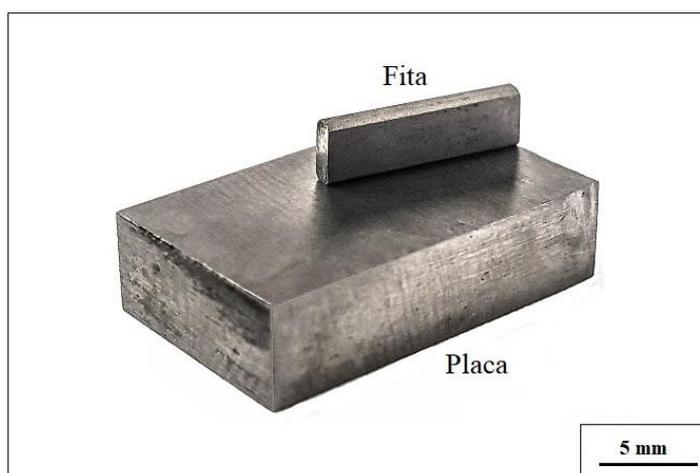
4.1.1. Corpos de prova

O par tribológico usado é composto por amostras metálicas de fita ($10 \times 1,2 \times 3 \text{ mm}^3$) e placa ($20 \times 12 \times 4,8 \text{ mm}^3$), conforme ilustrado na Figura 4-1. A fita é um segmento plano de aço AISI 440B utilizada em anel de motores, disponibilizada para ensaios pela MAHLE Metal Leve S.A., sendo obtida em etapa que antecede a conformação mecânica que gera o formato cilíndrico final do anel. Adicionalmente, as amostras de fita possuem uma camada superficial endurecida por nitretação, que, na prática, desempenha a função de elevar a vida útil do anel. Em contrapartida, as placas foram confeccionadas em aço AISI H13 por processos de usinagem convencional, tratadas termicamente e, posteriormente, receberam acabamento superficial retificado.

A despeito dos corpos de prova serem similares aos usados em outros trabalhos desenvolvidos no LFS-USP (TERTULIANO, 2017) – em alguns casos, inclusive, provenientes de um mesmo lote de material (ACERO, 2018) –, os mesmos também foram caracterizados neste trabalho. Esta tarefa foi desempenhada com dois objetivos principais: (i) adotar técnicas e variáveis de caracterização específicas, segundo o próprio interesse e viés do presente trabalho; (ii)

possibilitar comparações com resultados de caracterização inicial da literatura e, quando coerente, estender a discussão para questões mais relevantes em relação ao tema deste trabalho (p.ex., o desempenho tribológico e a correspondente avaliação dos tribofilmes). Portanto, os resultados da referida caracterização estão presentes no início da seção de resultados.

Figura 4-1 – Retrato real de uma amostra de fita sobre um corpo de prova de placa metálica.



Fonte: Próprio autor.

4.1.2. Lubrificantes

Ao todo, três óleos lubrificantes foram utilizados neste trabalho: (i) SAE 0W-20; (ii) PAO 8 com 0,6 wt.% de MoDTC; e (iii) PAO 8 com 0,6 wt.% de MoDTC e 1 wt.% de ZDDP. O primeiro é referente a um óleo completamente formulado (neste trabalho, chamado de *óleo FF*), com um pacote completo de aditivos (isto é, detergentes, dispersantes, antioxidantes, VM, AW etc.), e contendo, inclusive, MoDTC e ZDDP em sua composição. Em relação ao óleo FF, fornecido pela Idemitsu South Lube S.A., vale destacar que, para fins de pesquisa científica, o único aditivo FM empregado na formulação foi o MoDTC. Contudo, informações adicionais sobre a formulação desse lubrificante, como os tipos e as concentrações dos aditivos presentes, são consideradas sigilosas por parte do fornecedor e, portanto, foram omitidas neste trabalho. Em termos de referências, vale salientar que este óleo também foi utilizado em outras publicações com temas correlatos (BALARINI et al., 2019; CREPALDI et al., 2018b, 2018a, 2021).

Por outro lado, o segundo lubrificante – referenciado como *óleo PM* – é composto por um óleo base sintético, do tipo polialfaolefina (PAO 8), com adição de MoDTC na concentração supracitada. O último lubrificante (iii) – *óleo PMZ* – é composto pelo óleo base PAO 8, com adição de MoDTC e ZDDP. As principais propriedades físicas dos lubrificantes utilizados são apresentadas na Tabela 4-1.

Tabela 4-1 – Propriedades físicas dos lubrificantes utilizados.

Propriedades	Óleo completamente-formulado (SAE 0W-20)	Óleo base (PAO 8)
Densidade a 15 °C (g/cm ³)	0,847	0,833
Viscosidade cinemática a 40 °C (cSt)	45,8	48
Viscosidade cinemática a 100 °C (cSt)	8,7	8
Índice de viscosidade, VI	172	139
Ponto de fulgor (°C)	226	260
Ponto de fluidez (°C)	-47,5	-48

Fonte: Fabricante.

Além do óleo lubrificante na condição de novo e sem contaminação (condição conhecida, frequentemente, como *fresh lube*), os óleos também foram testados com diluições artificiais de etanol anidro combustível (EAC). Neste caso, é importante salientar que o EAC, fornecido pela Ipiranga Produtos de Petróleo S.A., foi adicionado ao óleo na concentração de 10% em peso. O procedimento metodológico relacionado à diluição do etanol no óleo lubrificante será descrito posteriormente (tópico 4.2.3; *Metodologia de formulação e diluição de lubrificantes*). O resumo contendo a nomenclatura e composição dos lubrificantes é exposto a seguir (Tabela 4-2).

Vale salientar que a variação de viscosidade resultante do acréscimo de EAC nestes óleos é considerada pouco relevante neste trabalho, uma vez que a mudança nos valores de viscosidade é considerada pouco expressiva nesta concentração (ACERO, 2021), somado ao fato de que os

ensaios tribológicos foram conduzidos em regime de lubrificação predominantemente limítrofe, conforme será destacado na sequência (tópico 4.2.4.; *Ensaio tribológicos*).

Tabela 4-2 – Resumo dos lubrificantes empregados neste trabalho.

Nomenclatura	Composição
PM	PAO 8 + 0,6 wt.% MoDTC
PMZ	PAO 8 + 0,6 wt.% MoDTC + 1 wt.% de ZDD
FF	SAE 0W-20 (completamente formulado)
PM_EAC	PAO 8 + 0,6 wt.% MoDTC + 10 wt.% EAC
PMZ_EAC	PAO 8 + 0,6 wt.% MoDTC + 1 wt.% de ZDD + 10 wt.% EAC
FF_EAC	SAE 0W-20 (completamente formulado) + 10 wt.% EAC

Fonte: Próprio autor.

4.2. Métodos

4.2.1. Limpeza das amostras

Uma vez que o cerne do trabalho é embasado na avaliação de tribofilmes, esta etapa é crucial para a obtenção de resultados consistentes. Basicamente, antes dos ensaios tribológicos, isto é, em etapa que antecede a ativação dos aditivos e formação das tribocamadas, as amostras de anel plano e placa foram limpas em água corrente com sabão neutro e, posteriormente, em banho ultrassônico com álcool etílico absoluto, 99,5% P.A. (ACS) por 15 minutos.

Após os ensaios tribológicos (e, portanto, anteriormente às etapas de caracterização das superfícies desgastadas), as amostras passaram por nova lavagem em água corrente com sabão neutro, porém, na etapa subsequente de banho ultrassônico com álcool, o tempo foi reduzido para apenas 30 segundos. Em adição, é válido esclarecer que não foi utilizado qualquer outro tipo de solvente, como acetona ou heptano, nesta etapa. O objetivo foi preservar ao máximo a

integridade dos tribofilmes aderidos às superfícies a serem analisadas, uma vez que eles podem ser degradados e, até mesmo, completamente removidos quando expostos a esses tipos de produtos (KOSARIEH et al., 2013; KOSARIEH et al., 2016).

4.2.2. Caracterização das amostras antes dos ensaios tribológicos

A caracterização dos corpos de prova foi efetuada por Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDS), análise tridimensional de topografia superficial com interferometria de luz verde (sem contato) e dureza por penetração.

As análises prévias de microestrutura, composição química e das superfícies das amostras foram conduzidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Jeol JSM-6010 LA, com a técnica de EDS acoplada ao próprio equipamento. Neste contexto, foram geradas imagens com sensores de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE), sendo que as ampliações usadas foram de 500 e 1000x. Neste ponto, é válido destacar que todas as imagens e análises de composição química (MEV-EDS) foram efetuadas com tensão de aceleração de elétrons de 10 kV, com exceção das análises de microestrutura (20 kV). A adoção da tensão de 10 kV foi motivada pela menor penetração relativa do feixe de elétrons nas amostras, o que minimiza o efeito do substrato nas referidas medições, uma vez que os tribofilmes – que são o foco de investigação e correlações neste trabalho – apresentam espessuras da ordem de dezenas a centenas de nanômetros.

Basicamente, esta etapa de caracterização visa uma avaliação da condição inicial dos materiais e superfícies a serem ensaiados. Logo, mapas de composição química (MEV-EDS), no aumento de 1000x, foram extraídos em função dos elementos químicos detectados em amostras não ensaiadas, objetivando a obtenção de um padrão (referência) para comparação *a posteriori* com regiões contidas nas trilhas de desgaste de amostras ensaiadas. Este contraste – entre condições inicial e final – é importante para avaliar, mesmo que qualitativamente, tendências de variações de composição química (detectores BSE e mapas de EDS) para as diferentes condições ensaiadas. Este parágrafo, por si só, elucida a importância em manter as condições de tensão de aceleração de elétrons para as análises de MEV-EDS. Adicionalmente, variações de cunho

topográfico (detectores SE) também foram avaliadas e, portanto, estão presentes na seção de resultados e discussão.

Para o caso específico da avaliação microestrutural, em etapa anterior ao uso do MEV, as amostras de fita e placa foram embutidas em baquelite, lixadas e, na sequência, polidas com pastas contendo partículas abrasivas de diamante. Nesta etapa metodológica, foram utilizadas uma embutidora automática Buehler SimpliMet[®] 3000 e uma politriz semiautomática, fabricada pela Struers, modelo LaboPol-1. Neste último equipamento, a seguinte sequência cronológica de abrasivos, com tempo de duração de 30 segundos por etapa, foi adotada: Lixas #320, #600, #800 e #1200; e pastas com diamante com granulometria média de 9, 6, 3 e, por fim, 1 μm . Durante este procedimento de acabamento superficial, álcool etílico absoluto, 99,5% P.A. (ACS), foi continuamente borrifado na interface de contato entre a amostra e a lixa (ou, para as etapas envolvendo o uso da pasta de diamante, um pano, próprio para polimento, fornecido pela Struers). Após apresentarem aspecto visual espelhado, as amostras receberam ataque químico com o reagente Vilela, na concentração de 5 ml de HCl e 1 g de ácido pícrico para 100 ml de álcool etílico 95% P.A., com tempo de imersão de 5 segundos.

A topografia superficial dos corpos de prova foi avaliada por um analisador tridimensional de superfícies com interferometria Mirau de feixe de luz verde (640 nm), modelo Non-contact Surface Profiler System – Talysurf CCI, fabricado pela Taylor Hobson. Este equipamento fornece uma matriz de pontos de coordenadas x-y-z, a qual descreve a topografia das amostras com resolução vertical da ordem de 0,1 \AA . As referidas medições foram conduzidas com uma lente Zeiss, de aumento de 10x, com campo de visão de 1,73 mm x 1,73 mm, e tamanho de pixel de 1,70 μm . Ao todo, foram avaliadas cinco regiões distintas, selecionadas ao acaso, em amostras de segmento de anel reto e placa, sendo os parâmetros de medição adotados segundo a norma ISO 4288.

Através do *software* de aquisição e tratamento de dados do perfilômetro, chamado de TalyMap (versão: Gold 6.2), as superfícies analisadas foram processadas com a seguinte sequência cronológica de operações: Nivelamento, remoção de forma (polinomial de quarta ordem), preenchimento de pontos não medidos, *zoom* numa região amostral de 600 x 600 μm^2 (para as amostras desgastadas, a área considerada foi superior, conforme indicado no tópico pertinente) e visualização 3D. Feito isso, foram extraídos parâmetros de rugosidade pertinentes à abordagem do presente trabalho. O valor do parâmetro R_z, utilizado posteriormente para a

avaliação do desgaste, foi obtido a partir do perfil médio extraído na direção ortogonal às marcas de retífica.

Finalmente, as durezas das amostras foram medidas em um durômetro Buehler VMT-7 (carga normal de 30 kgf) e microdurômetro Buehler MMT-3 (carga de 50 gf), segundo as normas ASTM E92-17 e ASTM E384-17, respectivamente.

4.2.3. Metodologia de formulação e diluição de lubrificantes

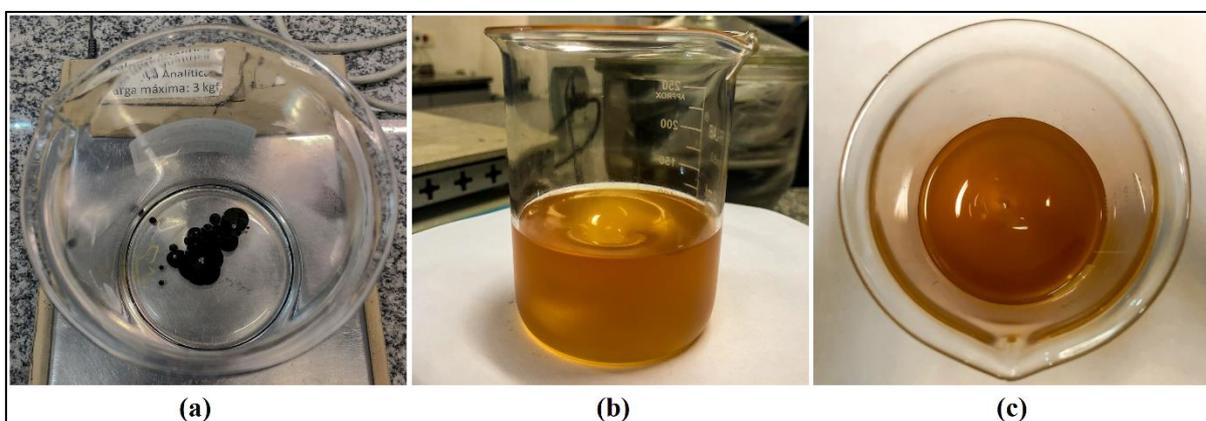
O óleo binário PM foi formulado em laboratório, no LFS-USP, imediatamente antes dos ensaios de atrito. A mistura foi realizada com base na fração em peso de aditivo/óleo base, na concentração de 0,6 wt.% de MoDTC em PAO 8, com o uso de uma balança analítica de precisão, Chyo MJ-3000, com precisão de 0,01 g (Figura 4-2). Uma vez na proporção desejada entre óleo base e aditivo, a mistura foi efetuada por agitação magnética – sendo o elemento-agitador (*fish*) recoberto por material polimérico – com tempo de agitação de 30 minutos. Analogamente, o óleo PMZ passou pelo mesmo processo de formulação, dessa vez objetivando alcançar a composição final de PAO 8 aditivado com 0,6 wt.% de MoDTC e 1 wt.% de ZDDP. Por outro lado, como o lubrificante FF é referente a um óleo completamente formulado, que contém um pacote de aditivos pré-estabelecido pelo fabricante, ele não foi submetido a esta etapa.

Em ensaios com óleos lubrificantes contaminados com etanol, o procedimento experimental de diluição – do etanol no óleo – foi baseado, em partes, em uma metodologia intrínseca ao tema (CREPALDI et al., 2018a). As etapas foram desenvolvidas a partir de um projeto de pesquisa, de cooperação universidade-indústria, firmado entre LFS-USP e Idemitsu. Primeiramente, o EAC foi adicionado, na concentração de 10% em peso (balança analítica Chyo MJ-3000), ao óleo lubrificante. Na sequência, a mistura foi realizada via agitação magnética com um *fish* revestido por material polimérico.

Esta etapa foi conduzida em baixas velocidades (< 200 RPM) e à temperatura ambiente. O período de agitação foi de 10 minutos, o que foi suficiente para que a mistura óleo-etanol – inicialmente, bifásica – adquirisse um aspecto visual homogêneo (emulsão), conforme pode ser observado na Figura 4-3. Neste ponto, é importante destacar que o tempo de agitação adotado (10 min) foi substancialmente inferior ao utilizado no procedimento referenciado (120 min)

(CREPALDI et al., 2018a). Como justificativa, a escolha dos parâmetros de agitação foi embasada em minimizar a evaporação do etanol durante o processo, uma vez que o EAC evapora numa taxa de cerca de 0,05g/min nesta etapa que precede os ensaios tribológicos (CREPALDI et al., 2018a). No presente trabalho, estima-se que não existe quantidade significativa de EAC diluído aos óleos a partir dos 10 minutos iniciais dos ensaios de atrito.

Figura 4-2 – Ilustração da etapa inicial de formulação do óleo PM, na qual é efetuada a (a) pesagem com o objetivo de ajustar a proporção do aditivo MoDTC (cor preta) no óleo base PAO 8 (coloração incolor); (b) mistura do óleo base com o aditivo por agitação magnética; e, (c) aspecto visual do óleo PM após o tempo de agitação magnética pré-estabelecido de 30 min..



Fonte: Próprio autor.

Figura 4-3 – Aspecto visual de um óleo contaminado com EAC (frasco à esquerda) em comparação com o mesmo óleo na condição *fresh* (frasco à direita).

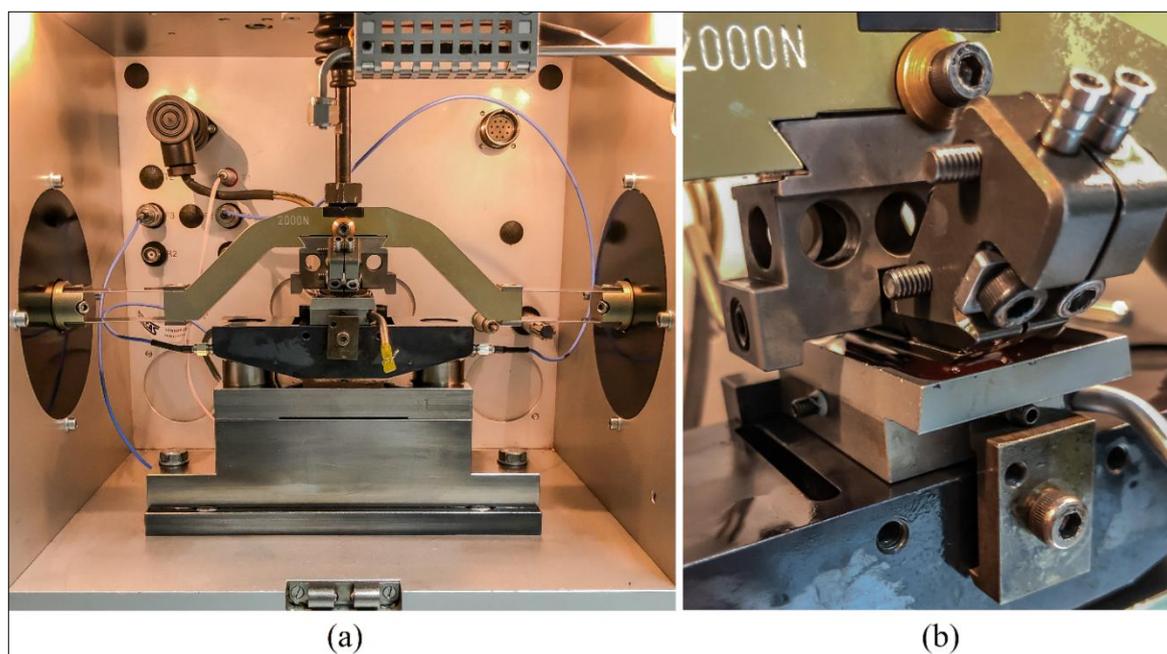


Fonte: Próprio autor.

4.2.4. Ensaios tribológicos

Os ensaios tribológicos foram realizados em um tribômetro *Schwing-Reib-Verschleiss*, modelo SRV-4, de fabricação da Optimol Instruments (Munique, Alemanha). Este modelo de equipamento é comumente empregado em ensaios de atrito e desgaste voltados para a investigação do desempenho tribológico de componentes, materiais e óleos lubrificantes de motores. Inclusive, este equipamento é adotado em ensaios referenciados em normas técnicas da ASTM (*American Society for Testing and Materials*) e DIN (*Deutsches Institut für Normung*), principalmente para a avaliação de óleos lubrificantes (ASTM D6425, ASTM D7421, DIN 51834) e graxas (ASTM D5706, ASTM D5707). A Figura 4-4 exibe imagens do tribômetro, sendo representado: (a) um panorama mais amplo do equipamento e (b) detalhes acerca da região de fixação das amostras em meio ao lubrificante. Neste ponto, é válido destacar que os ensaios foram realizados com as amostras completamente imersas no lubrificante – condição usualmente conhecida como *fully-flooded* –, conforme pode ser observado na Figura 4-4b.

Figura 4-4 – Tribômetro SRV-4 para ensaios com movimento alternado, sendo (a) vista geral, e (b) detalhe dos elementos empregados para a fixação dos corpos de prova no equipamento.



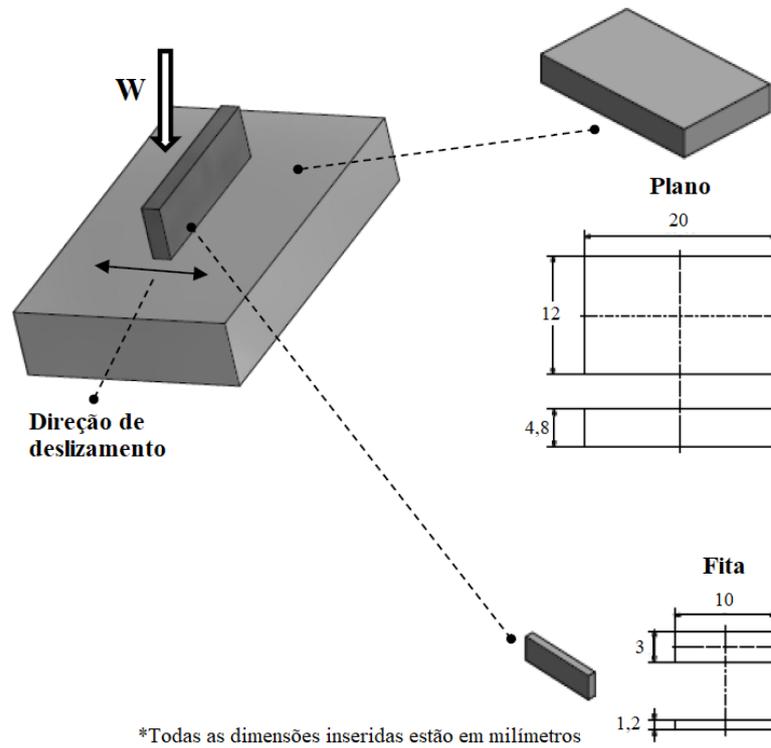
Fonte: Próprio autor.

A configuração tribológica adotada é composta por uma fita plana deslizando contra uma placa metálica (Figura 4-5), sob condição de movimento relativo alternado (*reciprocating*) e com lubrificação. A escolha da configuração fita-contra-placa foi baseada em dois fatores principais: (i) este sistema apresenta um contato conforme com pouca variação da área aparente de contato ao longo do ensaio; (ii) a trilha de desgaste gerada, em termos de área, é consideravelmente extensa, com cerca de 50 mm² de área total por ensaio. Neste caso, é válido mencionar que ambos os fatores corroboram com a possibilidade de prover múltiplas análises de caracterização dos tribofilmes formados, o que é o cerne deste trabalho.

Além disso, ensaios passados e análises preliminares nas configurações (i) anel-camisa (tribômetro SRV-4; movimento alternado) e (ii) esfera-disco (tribômetros MTM-2; movimento unidirecional rotativo), realizados pelo próprio autor e coautores (BALARINI et al., 2019; CREPALDI et al., 2018b, 2021), foram decisivos no que tange à escolha da configuração tribológica adotada neste trabalho. Para o caso (i), a elevada rugosidade das camisas (acabamento superficial de brunimento, do tipo *plateau-honning*) e a curvatura (forma) das mesmas dificultavam as medições de propriedades mecânicas dos tribofilmes formados. Já no caso (ii), as amostras polidas (rugosidade média, S_a , da ordem de 10 nm), combinadas com a dinâmica do movimento unidirecional rotativo (sem pontos de reversão), dificultavam a ativação dos tribofilmes de MoDTC.

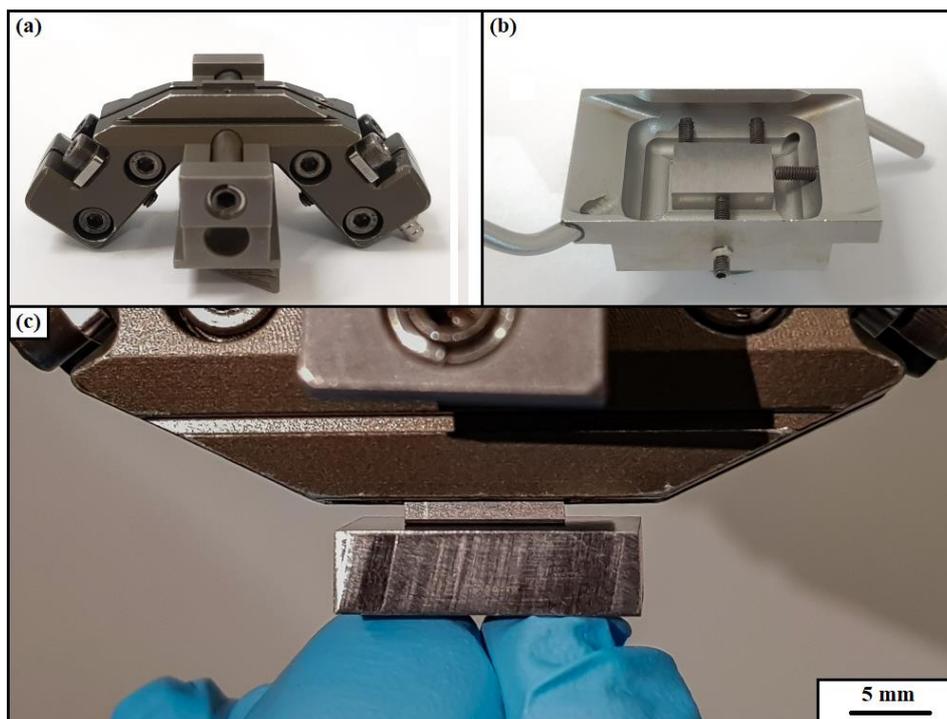
De forma mais detalhada, os suportes, porta amostras e exemplos de amostras utilizadas nos ensaios são mostrados na Figura 4-6. Na região do topo do suporte da fita, é possível observar um segmento de anel fixado (Figura 4-6a), exatamente como é feito para a realização dos ensaios tribológicos. A cuba de lubrificante (Figura 4-6b) apresenta a dupla função de fixar a amostra de placa de AISI H13, por meio de quatro parafusos, além de abrigar o óleo lubrificante a ser testado. Por fim, a Figura 4-6c ilustra como ocorre o contato entre os corpos de prova durante os ensaios – sendo que o movimento de deslizamento é ortogonal ao plano da figura em questão.

Figura 4-5 – Par tribológico utilizado, com as indicações das dimensões (em milímetros) dos corpos de prova.



Fonte: Adaptado de (TERTULIANO, 2017).

Figura 4-6 – Imagens dos suportes de fixação da (a) fita e da (b) placa; (c) ilustração didática do contato entre as amostras na configuração tribológica fita-sobre-placa.



Fonte: Próprio autor.

Por fim, a Tabela 4-3 exibe os principais parâmetros adotados nos ensaios tribológicos. Neste trabalho, os ensaios tribológicos foram referenciados por meio de acrônimos, os quais contêm informações sobre o lubrificante usado, estado do lubrificante (novo ou contaminado) e a temperatura de teste. Por exemplo, um ensaio com a sigla PM (100 °C) significa que este foi conduzido com óleo PM, lubrificante sem contaminação, e à temperatura de 100 °C, ao passo que um ensaio FF_EAC (160 °C) indica a condição de teste com óleo completamente formulado, diluição de 10 wt.% de EAC ao lubrificante e temperatura de 160 °C. Além disso, três réplicas foram realizadas para cada condição de ensaio.

Tabela 4-3 – Parâmetros de teste empregados nos ensaios tribológicos.

Variáveis de teste	Valor correspondente
Pré-carga	50 N
Carga Normal	150 N
Frequência de oscilação	10 Hz
Amplitude de oscilação	5 mm
Temperatura	100 e 160 °C
Duração	60 min

Fonte: Próprio autor.

4.2.5. Caracterização das amostras após os ensaios tribológicos

Após os ensaios de atrito, as superfícies das trilhas de desgaste foram avaliadas pelas mesmas técnicas e equipamentos utilizados na caracterização das superfícies em etapa anterior aos ensaios de atrito, com exceção dos ensaios de dureza Vickers. Neste ponto, visando manter a uniformidade das análises, efetuadas em amostras antes e após os ensaios tribológicos, os parâmetros utilizados em cada equipamento foram mantidos para ambas as etapas (com exceção dos parâmetros de MEV empregados para a caracterização microestrutural dos corpos de prova). Conforme destacado previamente, este procedimento foi realizado com o intuito de avaliar, comparativamente, as variações de topografia, composição química e compostos

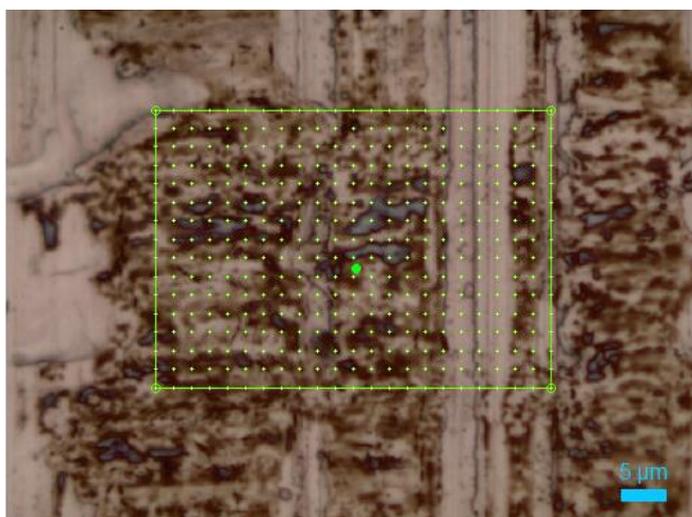
formados. Além disso, por questões didáticas, as imagens bidimensionais das superfícies desgastadas foram apresentadas com a direção de deslizamento (dos ensaios tribológicos) sendo coincidente com a direção horizontal em relação às mesmas. Neste contexto, as únicas exceções foram algumas imagens geradas por SPM – destinadas a análises específicas por técnicas de microscopia de força atômica. Nestes casos específicos, as direções de ensaio foram indicadas nas próprias imagens.

As análises de topografia e desgaste, para cada condição ensaiada, foram conduzidas no analisador tridimensional de superfícies, conforme equipamento já apresentado no tópico referente à caracterização superficial das amostras antes dos ensaios tribológicos. Nesta etapa, vale destacar que apenas as amostras de placas foram avaliadas, em detrimento dos segmentos de anel plano, uma vez que estes últimos não apresentaram variação significativa em termos de topografia e desgaste. Estas análises foram conduzidas com uma lente de 10x, com a mesma sequência de tratamento de dados, exceto em relação ao uso final da ferramenta *zoom*. Nesta etapa, excepcionalmente, a área padrão analisada foi de 1000 x 1000 μm^2 por medição. Esta região de dimensão superior foi escolhida com o intuito de investigar uma área mais representativa das trilhas de desgaste. Ao todo, foram realizadas cinco medições (áreas) em regiões distintas da trilha de desgaste para cada amostra de placa ensaiada. Além da morfologia das trilhas formadas em cada condição, o desgaste foi avaliado em função das profundidades máximas dos vales. Mais especificamente, o desgaste foi quantificado pelo parâmetro de rugosidade R_z , o qual foi extraído a partir do perfil médio de rugosidade – na direção perpendicular à de deslizamento – de cada área analisada.

Adicionalmente, um espectrômetro Raman (Horiba XploRA) foi utilizado nesta fase metodológica, sobretudo com a finalidade de identificar os tribofilmes à base de MoS_2 e, de forma secundária, avaliar os compostos óxidos formados nas trilhas de desgaste para diferentes condições de teste (COUSSEAU; ACERO; SINATORA, 2016; KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2015, 2016). Este equipamento funciona em conjunto com um microscópio óptico acoplado, o qual possui lentes de 10 e 100x de aumento, sendo que as medições foram realizadas com a lente de maior ampliação. Ademais, para fins de comparação de resultados, os parâmetros de teste adotados – tanto para as medidas pontuais, quanto para matrizes de pontos analisados (mapas) – foram fixados para todas as análises (BALARINI et al., 2019; LEE; CHEONG, 2018). Mais especificamente, os espectros foram obtidos com laser de comprimento de onda de 532 nm, grade de difração de 1200, potência de saída do laser igual a 10% e 5 segundos de tempo máximo de exposição por medida. Os mapas foram obtidos em regiões contidas nas

trilhas de desgaste das placas de AISI H13, com dimensões de $23 \times 16 \mu\text{m}^2$ e espaçamento de $2 \mu\text{m}$ entre medidas subsequentes (plano x-y), resultando em 368 pontos de análise para cada mapa (Figura 4-7). Para cada um desses pontos, foram efetuadas 5 medições similares (réplicas), objetivando minimizar erros entre medidas correspondentes. Por fim, é válido salientar que, devido ao fato de não ser possível identificar os tribofilmes de ZDDP por microscopia Raman, os teores de Zn, S e P, principais compostos oriundos da decomposição do ZDDP em tribocamadas a base de fosfatos e sulfatos, foram analisados por mapas de composição química via MEV-EDS.

Figura 4-7 – Exemplo real da matriz adotada (368 pontos) para a geração dos mapas via Espectroscopia Raman. Neste caso, cada ponto verde corresponde a uma posição de análise, sendo que foram efetuadas 5 medições para cada um dos pontos indicados.



Fonte: Próprio autor.

Uma vez que os tribofilmes de MoDTC e ZDDP foram identificados e avaliados previamente, vide parágrafo anterior, o comportamento mecânico destes foi investigado por nanoindentação instrumentada e microscopia de força atômica (AFM). As regiões de interesse foram demarcadas por meio de um sistema de posição de referência por meio de marcas de microindentação, o que possibilitou permutar as amostras e investigar as regiões de interesse em equipamentos distintos. Conforme mencionado, os ensaios de nanoindentação foram realizados no equipamento Hysitron TI 950 Triboindenter, enquanto as análises de AFM, em especial, foram conduzidas em dois modelos de microscópios distintos: (i) MultiMode

Nanoscope IIIa (fabricado pela Digital Instruments, que atualmente pertence à Bruker); (ii) MultiMode Nanoscope 8 (fabricação: Bruker).

Os ensaios de nanoindentação instrumentada foram conduzidos com um penetrador Berkovich, com raio nominal da ponta de 100 nm, e carga normal de 20 e 100 μN . A dinâmica deste ensaio foi de rampa de carregamento de 5 segundos, seguido da aplicação da carga máxima de ensaio (20 ou 100 μN) por 2 segundos e tempo de descarregamento igual a 5 segundos. Entre medições consecutivas, foi estipulado um intervalo de tempo de 15 segundos entre o final de um ensaio de nanoindentação e o início do próximo. A escolha de valores de carga dessa ordem – isto é, consideravelmente baixos – foi motivada pelo interesse em alcançar profundidades de penetração da ordem de algumas dezenas de nanômetros, objetivando reduzir, ao menos em parte, o efeito do substrato em relação às propriedades dos tribofilmes. Mais especificamente, esta escolha foi baseada em trabalhos anteriores (PHARR; OLIVER, 1992; SAHA; NIX, 2002; ZHOU; PROROK, 2010), os quais instituíram que, com o intuito de evitar a influência do substrato em medições de nanodureza, a máxima profundidade alcançada no ensaio deve ser inferior a 10% do valor da espessura do material.

A espessura dos tribofilmes gerados nos ensaios tribológicos foram medidas em um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG), modelo JSM-6701F, marca Jeol, com detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e técnica de feixe de íons focalizados (*focused ion beams*, FIB) acoplados. Neste contexto, foram realizados cortes – via FIB – ortogonais à direção de ensaio de atrito, em regiões específicas da trilha de desgaste, o que possibilitou estimar a espessura dos tribofilmes nas condições estudadas. Para cada condição investigada, foram realizados dois cortes pela referida técnica e 5 medições de espessura das tribocamadas.

As análises de AFM foram conduzidas com uma haste (cantiléver) de constante elástica de 36 N/m, medida segundo metodologia publicada (SADER et al., 2016), e ponta de silício de raio de 23 nm. A *sensitivity*, aferida a partir de curvas de força obtidas em um material padrão, teve o valor de 34,9 nm/V. Neste contexto, foram utilizados como *software* de aquisição, o *Nanoscope 9.0*, e, como *software* para processamento e análise de imagens, o *Nanoscope Analysis 1.5*. No geral, foram utilizados os modos de operação de força lateral e *PeakForce*TM QNMTM (*Quantitative Nanomechanical Mapping*), sendo que o último possibilita a aquisição de mapas de propriedades mecânicas de uma superfície (PITTENGER; ERINA; SU, 2010). Estes mapas são gerados por meio de curvas denominadas rápidas (0,25 kHz a 2 kHz), obtidas em cada ponto de interação entre a ponta e a amostra. Em mais detalhes, o modo QNM possui

cinco canais que atuam de forma simultânea em *tapping mode* (contato intermitente), o que possibilita o mapeamento de uma superfície tridimensional em função da topografia superficial, erro associado à topografia, adesão ponta-amostra, deformação (ou, módulo de Young) e dissipação energética. As imagens de altura são obtidas pela correção da variável de *feedback*, que é o pico da força aplicada. Em um primeiro instante, regiões de interesse contendo tribofilmes foram analisadas na dimensão de 50 x 50 μm (256 x 256 pixels), com investigações subsequentes dos referidos mapas em 15 x 15 μm (512 x 512 pixels). Em termos das propriedades mecânicas, os mapas de módulo elástico foram enfatizados no presente trabalho.

Adicionalmente, um mapa conhecido como *Force Volume*, em que curvas de força consideradas convencionais (1 Hz) são registradas em cada ponto de uma matriz contida numa topografia, foi utilizado de forma complementar nas análises de AFM. Neste caso, a velocidade de obtenção das curvas é consideravelmente inferior e, portanto, menos pontos podem ser obtidos em um tempo hábil – em contraste com o modo QNM. Por este motivo, nesta análise, foram realizadas medições em mapas de 32 x 32 pontos, em regiões de áreas de 15 x 15 μm (512 x 512 pixels). Por intermédio de um processamento de dados pelo próprio *software* do AFM utilizado, é possível extrair o módulo elástico dos pontos analisados. Contudo, dada a complexidade envolvendo os tribofilmes estudados, os resultados foram considerados como sendo semiquantitativos.

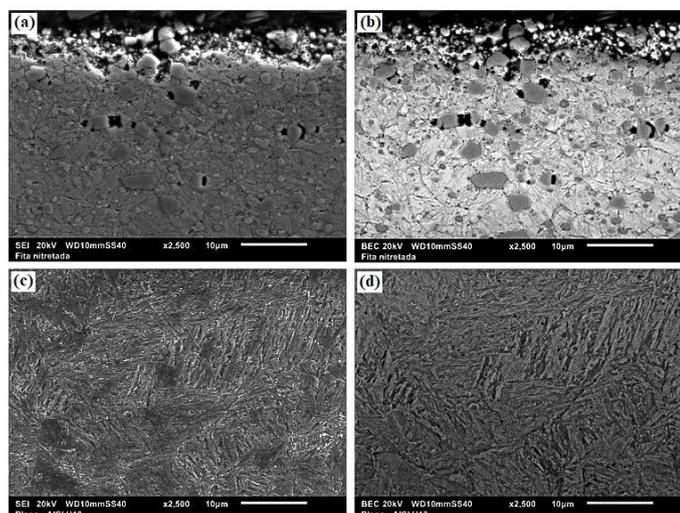
5. Resultados e discussões

5.1. Caracterização inicial (antes dos ensaios tribológicos)

5.1.1. Microestrutura & Composição química

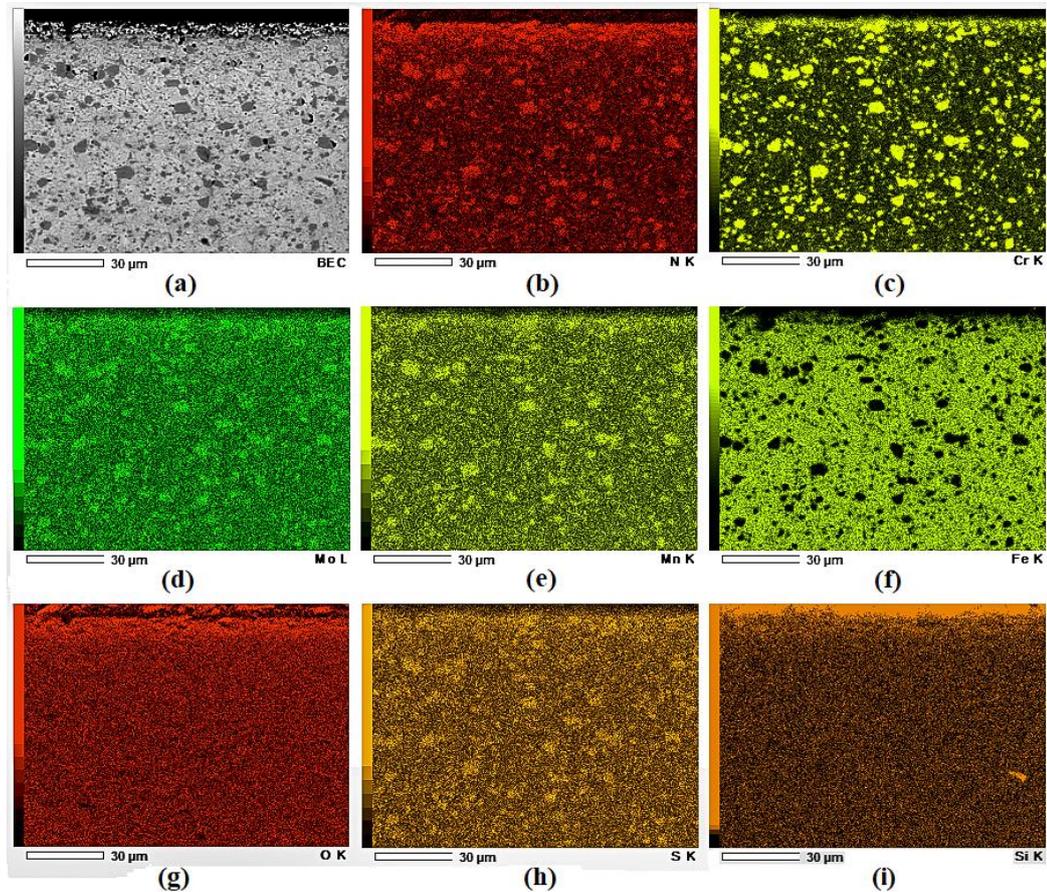
As microestruturas das amostras de fita de aço AISI 440B e placa de AISI H13 são exibidas na Figura 5-1. Sobre o caso específico da amostra de fita plana, cuja matriz refere-se a um aço inoxidável martensítico, a imagem é referente à visualização da seção transversal de um segmento de anel reto. A camada mais externa (parte superior das imagens de MEV), com espessura média estimada de 15 a 20 μm , é referente à camada nitretada, a qual é usualmente aplicada em anéis de motores. Neste contexto, a Figura 5-2 mostra um mapa de composição química de um corpo de prova de fita, na seção transversal, obtido por meio da técnica MEV-EDS. Apesar de não ser o foco deste trabalho – somado ao fato de que a investigação dos tribofilmes foram limitadas às tribocamadas geradas nas amostras de placa, vale referenciar que uma caracterização mais aprofundada do material do segmento de anel está disponível na literatura (KRASZCZUK, 2017).

Figura 5-1 – Micrografia de amostras de fita (a-b) e placa (c-d) com 2500x de ampliação, obtidas com detectores de elétrons secundários SE (primeira coluna) e elétrons retroespalhados BSE (segunda coluna).



Fonte: Próprio autor.

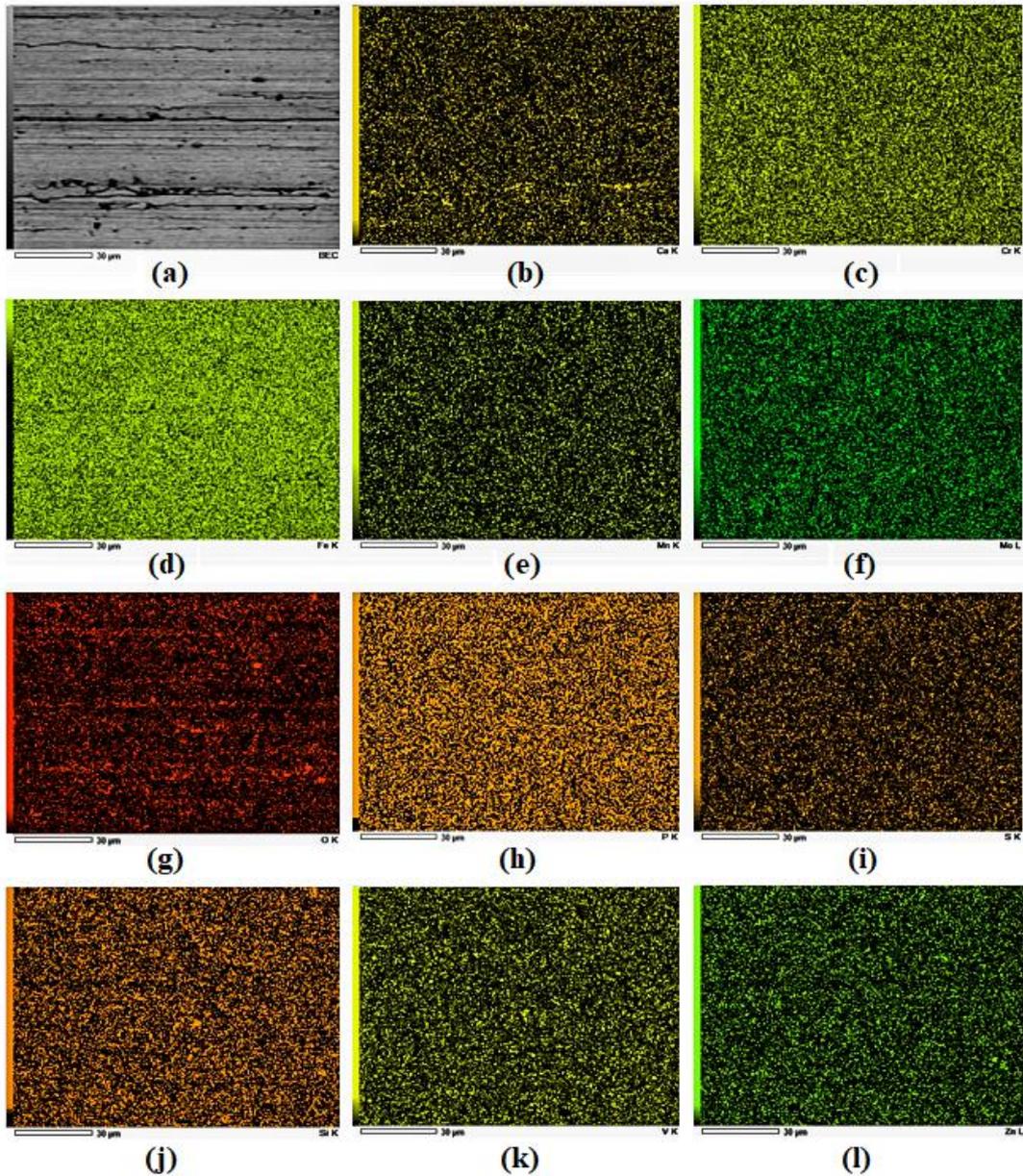
Figura 5-2 – Mapa de composição química da seção transversal de uma amostra de fita, sendo (a) imagem original obtida por elétrons retroespalhados BSE e mapas correspondentes aos elementos (b) N, (c) Cr, (d) Mo, (e) Mn, (f) Fe, (g) O, (h) S e (i) Si.



Fonte: Próprio autor.

Por fim, a Figura 5-3 exibe mapas de composição química da superfície padrão – não ensaiada – das placas de aço AISI H13, o que será posteriormente correlacionado com os diferentes elementos identificados e possíveis compostos formados nas condições ensaiadas. Nesta imagem, os elementos Ca, P, S e Zn foram inseridos com um teor meramente ilustrativo – uma vez que não fazem parte da composição do material das placas (vide Tabela 5-4) –, visando propiciar uma padronização e comparação com análises posteriores relacionadas aos tribofilmes. De qualquer forma, é possível notar a disposição de aspecto homogêneo dos elementos pertencentes à matriz do material.

Figura 5-3 – Mapa de composição química de uma amostra de placa de AISI H13, sendo (a) imagem original obtida por elétrons retroespalhados (BSE) e mapas (EDS) correspondentes aos elementos (b) Ca, (c) Cr, (d) Fe, (e) Mn, (f) Mo, (g) O, (h) P, (i) S, (j) Si, (k) V e (l) Zn.



Fonte: Próprio autor.

5.1.2. Dureza

A Tabela 5-1 contém os resultados de dureza Vickers (HV), em função dos equipamentos e cargas utilizados, obtidos para as amostras de fita (revestimento e substrato) e de placa. Conforme pode ser observado, as amostras de fita são consideravelmente mais duras que as de

placa de aço AISI H13. Em adição, o valor médio de dureza da camada nitretada foi superior ao estimado (1000 HV) em outra publicação (ACERO, 2018) e similar à medida por outros pesquisadores (COSTA et al., 2021).

Tabela 5-1 – Valores de dureza das amostras.

Equipamento (carga)	Unidade	Fita		Placa
		Camada nitretada	Substrato	
Microdurômetro (50 gf)	HV _{0,05}	1193 ± 171	821 ± 66	624 ± 32
Durômetro (30 kgf)	HV ₃₀	-	422 ± 14	550 ± 6

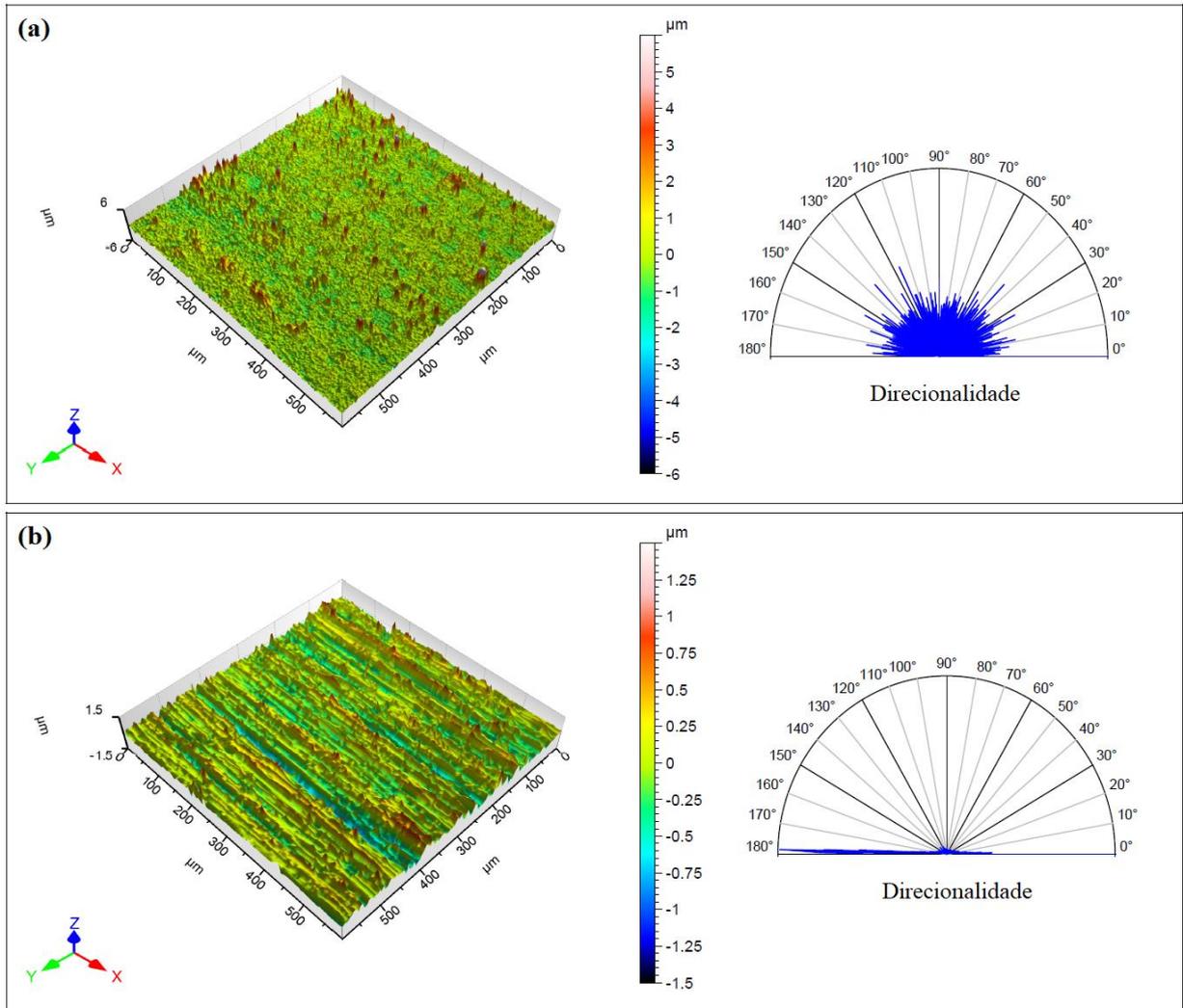
Fonte: Próprio autor

5.1.3. Topografia

A Figura 5-4 ilustra a topografia 3D das amostras de fita e plano na condição inicial (sem ensaio). Adicionalmente, esta figura demonstra a direcionalidade da rugosidade das amostras, sendo que o anel reto apresenta caráter isotrópico, enquanto o plano é orientado preferencialmente em relação às marcas decorrentes do processo de retífica. Por se tratar de um produto semiacabado, produzido em larga escala e com funções específicas, o segmento de anel foi caracterizado ainda em relação à sua forma (Figura 5-5).

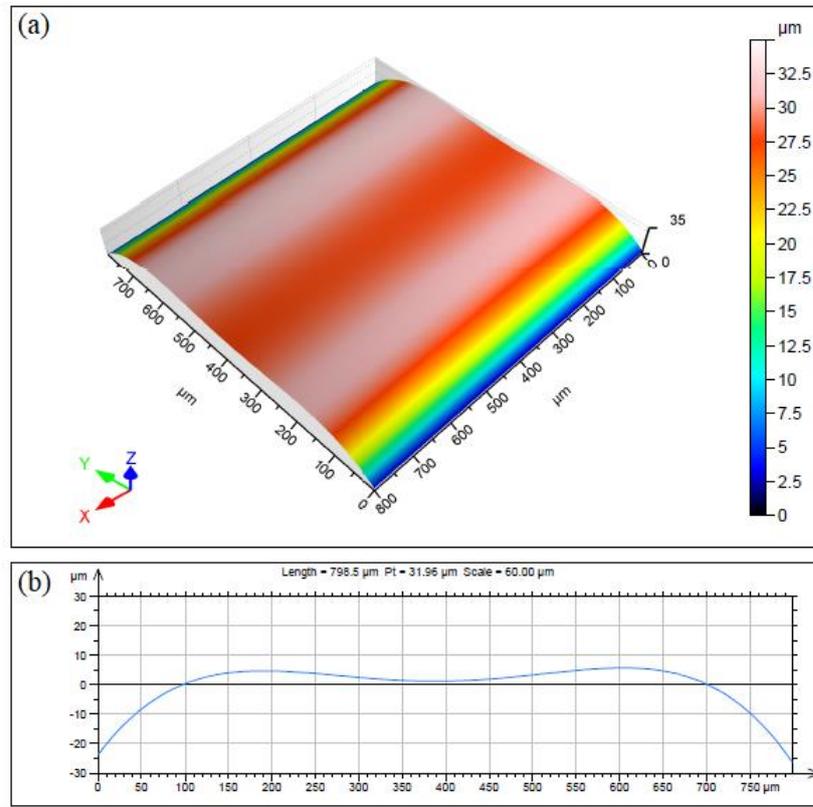
Por fim, a Tabela 5-2 apresenta alguns parâmetros de rugosidade das amostras antes dos ensaios tribológicos. Neste ponto, é importante salientar que os parâmetros da placa foram usados, posteriormente, em comparações envolvendo as propriedades de topografia das amostras após os ensaios. Adicionalmente, o parâmetro Rz foi extraído a partir da superposição de perfis extraídos de cada área analisada (por meio de uma ferramenta do próprio *software* do rugosímetro usado, chamada de “extração de uma série de perfis”), o que resultou em um perfil de rugosidade médio por área investigada. Desse modo, o valor de Rz das amostras de placa, não ensaiadas, foi de $0,25 \pm 0,08 \mu\text{m}$, o qual refere-se às marcas oriundas do processo de retífica. Este valor merece atenção, uma vez que foi utilizado para avaliações subsequentes no que tange ao desgaste das placas.

Figura 5-4 – Topografia 3D das superfícies e direcionalidade das amostras de (a) fita e (b) placa.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5-5 – Geometria do anel reto, sendo representado por meio de uma imagem (a) tridimensional e (b) por um perfil 2D.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 5-2 – Parâmetros de rugosidades das amostras de fita e placa antes dos ensaios tribológicos.

Parâmetro (unidade)	Fita	Placa
Sa (μm)	0,45 ± 0,09	0,24 ± 0,04
Sq (μm)	0,72 ± 0,10	0,30 ± 0,06
Sp (μm)	7,56 ± 1,42	1,54 ± 0,36
Sv (μm)	9,43 ± 2,29	2,03 ± 0,52

Fonte: Próprio autor.

5.2. Comportamento tribológico

5.2.1. Óleos PM x FF (100 e 160 °C)

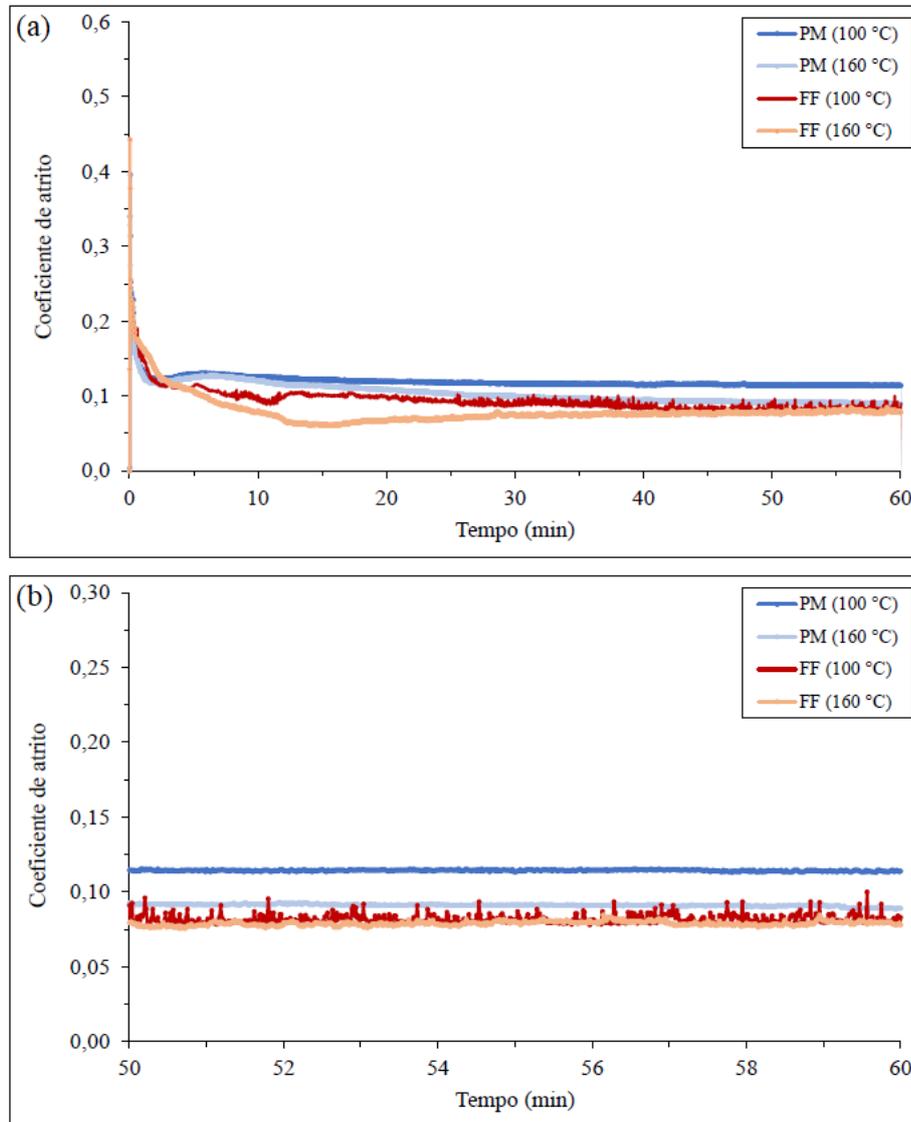
5.2.1.1. *Sem diluição de EAC*

A Figura 5-6 apresenta, para os ensaios de atrito com óleo lubrificante sem a presença de etanol, o comportamento do coeficiente de atrito – valores médios obtidos a partir de três réplicas por condição – em função do tempo. Conforme pode ser observado na Figura 5-6a, imediatamente após o início dos ensaios, os valores de μ sofreram uma queda drástica. Este comportamento, que foi semelhante para ambos os óleos e temperaturas, é característico para ensaios lubrificados com óleos contendo MoDTC (COUSSEAU; ACERO; SINATORA, 2016; KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2016; MORINA et al., 2006b; SPIKES, 2015). Com o decorrer do ensaio, os valores de μ permaneceram com tendência de queda, porém de forma mais branda, até finalmente alcançarem um regime estacionário.

Considerando toda a duração de ensaio, é importante destacar que o óleo FF resultou em menores níveis de atrito em relação ao lubrificante PM. Este fato sugere que um pacote de aditivos completo foi mais eficiente em reduzir atrito quando comparado a um lubrificante binário, composto apenas pelo óleo base e MoDTC. Este resultado está de acordo com um trabalho prévio (BALARINI et al., 2019a), no qual os mesmos óleos foram testados, em dois tribômetros com tipos de movimento distintos, para uma ampla faixa de condições de contato. Adicionalmente, pesquisadores (GROSSIORD, CAROL et al., 2000) relataram uma redução de atrito da ordem de 30% ao comparar óleos com pacotes de aditivos compostos por MoDTC/ZnDTP/OCB e MoDTC/ZnDTP, sendo o primeiro mais próximo ao óleo FF empregado neste trabalho. Neste contexto, a inclusão do OCB – aditivo detergente à base de borato de cálcio – possibilitou a formação de nanocamadas de MoS₂ segundo uma orientação preferencial, o que provavelmente refletiu em menores níveis de atrito para a combinação de aditivos MoDTC/ZnDTP/OCB em contraste com MoDTC/ZnDTP (GROSSIORD, CAROL et al., 2000).

De uma forma geral, o aumento da temperatura de teste resultou em menores níveis de atrito para ensaios sem contaminação (Figura 5-6a). Além disso, ao considerar os minutos finais de teste (Figura 5-6b), é possível notar que o óleo FF alcançou valores de μ semelhantes ($\sim 0,08$) para ambas as temperaturas testadas, enquanto o óleo PM alcançou valores de atrito mais baixos a 160 °C ($\mu \sim 0,09$) em relação a 100 °C ($\mu \sim 0,11$). Uma hipótese plausível é que o aumento da temperatura aumentou a atividade triboquímica do sistema na condição PM (160 °C), o que beneficiou a ativação do MoDTC e a formação de tribocamadas mais espessas, resultando em menores níveis de atrito.

Figura 5-6 – Comportamento do coeficiente de atrito em função do tempo, considerando (a) o ensaio completo; e, (b) os 10 minutos finais de ensaio.

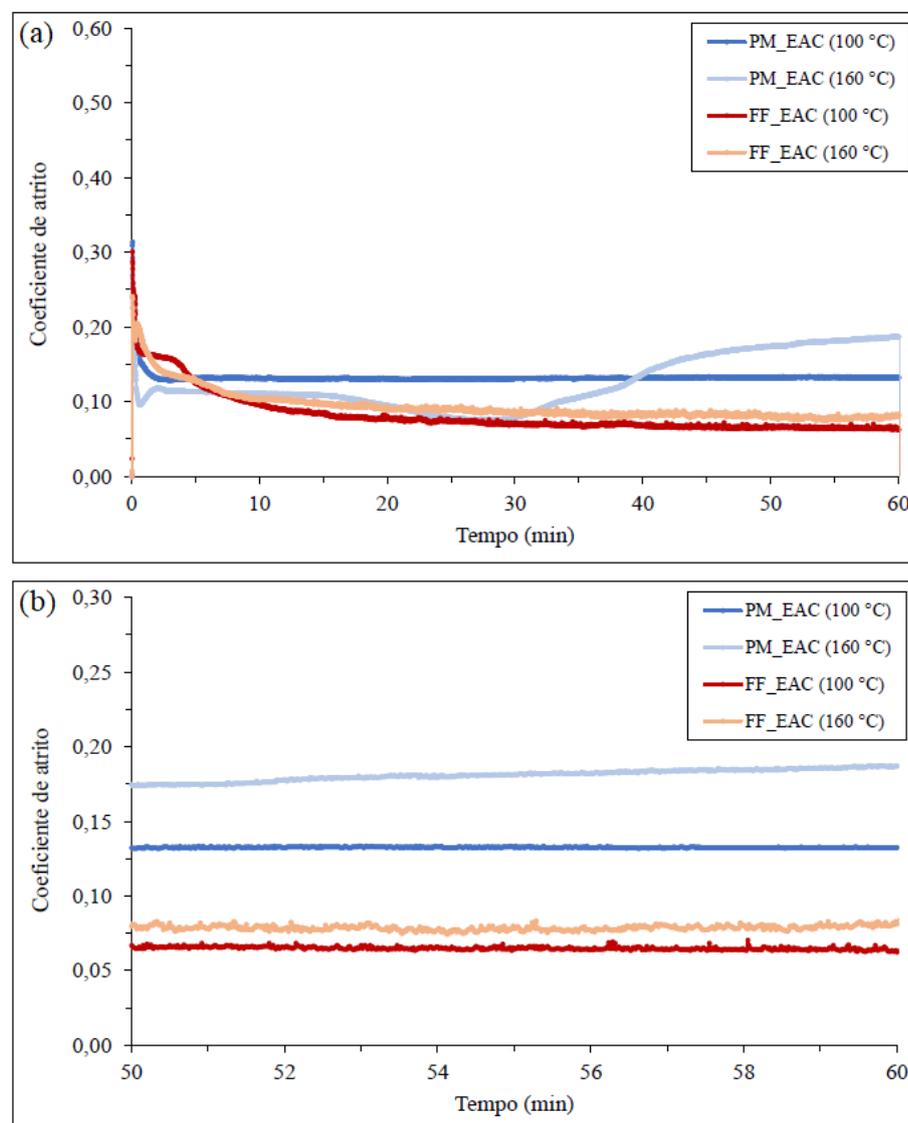


Fonte: Próprio autor.

5.2.1.2. Com diluição de EAC

Ao adicionar o EAC aos óleos lubrificantes, na concentração de 10% em peso, as curvas de atrito resultantes são mostradas na Figura 5-7. Assim como no caso anterior, estes gráficos consideram a média de três ensaios para cada condição de teste.

Figura 5-7 – Comportamento do coeficiente de atrito em função do tempo, para a condição do óleo com diluição de EAC, considerando (a) o ensaio completo; e, (b) os 10 minutos finais de ensaio.



Fonte: Próprio autor.

Em acordo ao observado em ensaios sem contaminação de etanol, uma queda inicial drástica de coeficiente de atrito foi observada para este caso, principalmente para o óleo PM. Mais uma vez, esta redução abrupta do atrito nos instantes iniciais de ensaio é característica de óleos contendo MoDTC (COUSSEAU; ACERO; SINATORA, 2016; KHAEMBA; NEVILLE; MORINA, 2016; MORINA et al., 2006b; SPIKES, 2015). Entretanto, para o caso do óleo FF, em especial, esta queda foi mais paulatina, aparentemente com uma transição de comportamento, até que as curvas de coeficiente de atrito alcançassem um patamar de estabilidade após 30 minutos de ensaio. De forma mais específica, a duração do período de *running-in* é função, principalmente, da taxa de decomposição do MoDTC em nanocamadas de MoS₂, o que está intimamente relacionado com a triboquímica do sistema tribológico. Portanto, a adição de etanol ao sistema parece ter influenciado na duração do período de *running-in*, o que está de acordo com outro trabalho (ACERO, 2021), principalmente em relação ao óleo FF. Uma explicação plausível é que os filmes baseados em fosfatos, provenientes da ativação do ZDDP, perdem eficiência em sistemas tribológicos com a introdução de etanol (COSTA; SPIKES, 2016). Consequentemente, a capacidade dos tribofilmes de ZDDP em sustentar as nanocamadas de MoS₂, conforme mecanismo relatado anteriormente (BEC et al., 2004), é reduzida, o que impacta diretamente nas propriedades de lubrificação do tribofilme resultante nesta condição.

Contudo, com o decorrer do tempo de teste, os ensaios com óleo FF_EAC alcançaram um regime estacionário com valores de μ de, aproximadamente, 0,08 (160 °C) e 0,07 (100 °C). Logo, este lubrificante resultou em valores de atrito estatisticamente iguais para as condições do lubrificante com contaminação e *fresh* (neste último caso, é válido lembrar que os valores de coeficiente de atrito obtidos foram de 0,08 para ambas as temperaturas testadas). Portanto, é possível afirmar que o óleo completamente formulado, pelo menos em termos de atrito, não foi impactado de forma significativa pelo acréscimo de EAC ao óleo nas condições testadas.

Por outro lado, a Figura 5-7 indica, ainda, que o óleo PM resultou em valores de coeficiente de atrito mais elevados para os ensaios testados com diluição de etanol, o que está de acordo com trabalhos prévios (ACERO, 2018, 2021). Na temperatura de ensaio de 100 °C, o coeficiente de atrito estabilizou em 0,13 (contra 0,11 para a mesma temperatura, em ensaios sem adição de EAC). Para a temperatura de 160 °C, excepcionalmente, foi observado um aumento considerável do atrito a partir da metade do tempo de ensaio, o que resultou em valores de μ da ordem de 0,19 ao final dos testes (Figura 5-7b). Portanto, é evidente que a diluição de EAC desempenhou efeito em relação ao atrito nessas condições. Desse modo, é possível concluir que

um pacote de aditivos completo – que é o caso do óleo FF – obteve um desempenho tribológico superior ao óleo PM em termos de baixo atrito (analogamente ao caso do lubrificante novo). Este comportamento está de acordo com resultados publicados anteriormente (BALARINI et al., 2019).

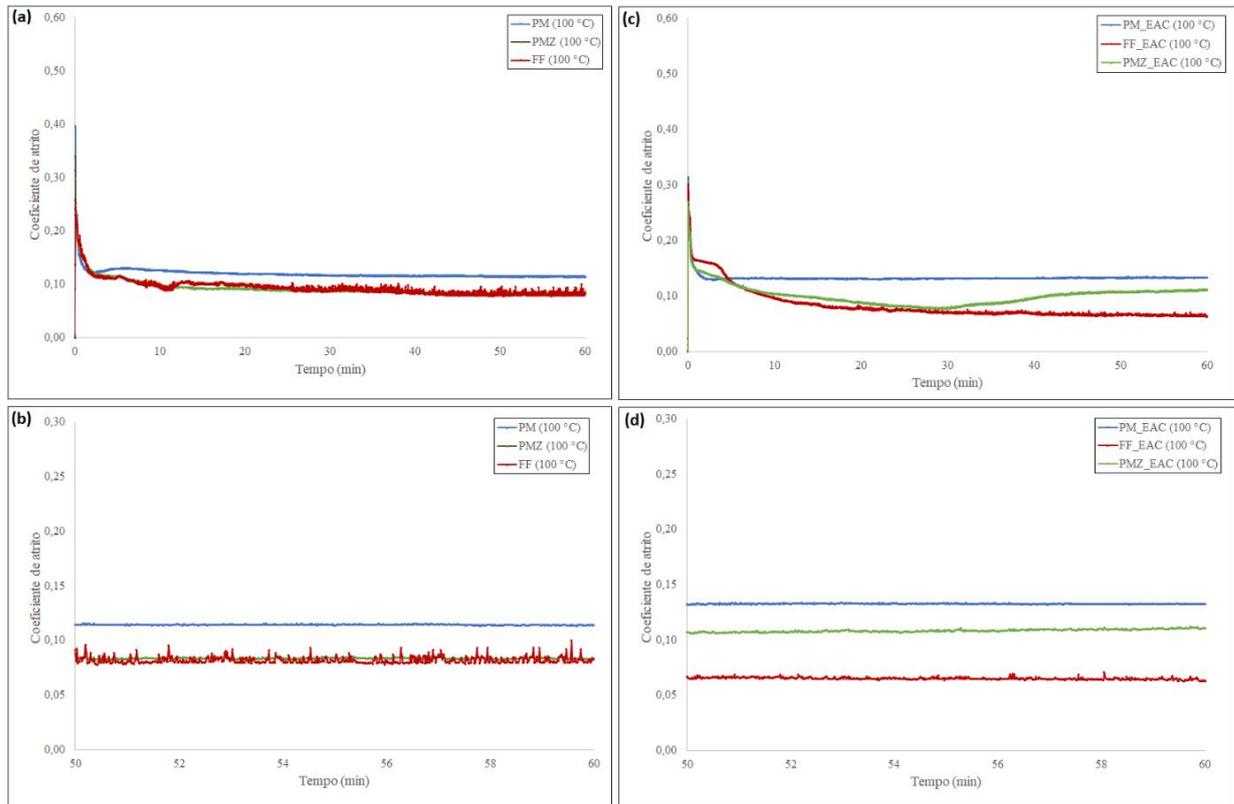
5.2.2. Óleos PM x PMZ x FF (100 °C)

A Figura 5-8 ilustra as curvas de coeficiente de atrito para todos os óleos testados a temperatura de 100 °C, abrangendo as condições do lubrificante sem (a-b) e com (c-d) diluição de EAC. Em mais detalhes, a Figura 5-8b e a Figura 5-8d compreendem os dez minutos finais de ensaio para as condições de óleo *fresh* e contaminado, respectivamente. Em princípio, é possível notar que os óleos PMZ e FF atingem valores de coeficiente de atrito próximos para a condição de lubrificante sem contaminação por etanol, isto é, μ da faixa de 0,08–0,09 (Figura 5-8a e Figura 5-8b). Comparativamente, na condição *fresh*, o lubrificante PM apresenta níveis de atrito superiores, da ordem de $\mu \sim 0,11$ (Figura 5-8b).

Ao se incluir a diluição de EAC, conforme Figura 5-8c, é possível observar uma maior disparidade entre o comportamento das curvas de atrito resultantes para os lubrificantes testados. Mais uma vez, os mais baixos níveis de coeficiente de atrito foram observados para o óleo completamente formulado ($\mu \sim 0,7$), enquanto o óleo PM alcançou valores da ordem de 0,13 em regime estacionário (Figura 5-8d). Já a condição PMZ_EAE, por sua vez, apresentou um comportamento intermediário, sendo possível observar, inclusive, uma mudança de patamar nos valores de coeficiente de atrito, aumentando de cerca de 0,10 para 0,12, a partir da metade do tempo de ensaio (Figura 5-8c). Outros pesquisadores (COSTA et al., 2021) também observaram um aumento dos níveis de μ ao adicionar etanol – tanto anidro quanto hidratado – em ensaios com lubrificantes compostos simplesmente por óleo base e ZDDP.

Por fim, é importante mencionar que os resultados apresentados nesta seção (5.2; *Comportamento tribológico*) são correlacionados e discutidos com os resultados oriundos da caracterização realizada após os ensaios tribológicos, conforme apresentado a seguir.

Figura 5-8 – Curvas de atrito para os ensaios com óleos PM, PMZ e FF a 100 °C, sendo referentes às condições do lubrificante na condição (a-b) *fresh* e (c-d) contaminado.



Fonte: Próprio autor.

5.3. Caracterização final (após os ensaios tribológicos)

5.3.1. Topografia & Desgaste

A Tabela 5-3 exibe os resultados de rugosidade (no caso, o parâmetro S_q) da região das trilhas de desgaste das amostras de placa. Conforme apresentado anteriormente, as placas não ensaiadas apresentaram S_q (médio) igual a $0,30 \mu\text{m}$ (Tabela 5-2). Desse modo, é observado uma redução do parâmetro para algumas condições de ensaio, tais como PM (100 °C) e PMZ (100 °C). Em oposição, as superfícies das placas sujeitas a ensaios realizados a 160 °C indicaram uma tendência de aumento de rugosidade em relação às placas padrão.

Adicionalmente, para a grande maioria dos casos, nota-se que existe a tendência de um aumento do parâmetro S_q ao se comparar pares de ensaios equivalentes, sem e com contaminação de

EAC, respectivamente. Para o óleo completamente formulado, especificamente, a variação de rugosidade foi pouco significativa ao comparar pares de ensaios realizados em temperaturas equivalentes.

Tabela 5-3 – Rugosidade (Sq) da região da trilha de desgaste das amostras de placa.

Condição de ensaio		Rugosidade
Lubrificante (temperatura de teste)	Contaminação	Sq (μm)
PM (100 °C)	Não	0,18 \pm 0,05
	10 wt.% EAC	0,30 \pm 0,06
PM (160 °C)	Não	0,27 \pm 0,03
	10 wt.% EAC	0,38 \pm 0,03
PMZ (100 °C)	Não	0,15 \pm 0,03
	10 wt.% EAC	0,24 \pm 0,04
FF (100 °C)	Não	0,20 \pm 0,04
	10 wt.% EAC	0,22 \pm 0,04
FF (160 °C)	Não	0,34 \pm 0,05
	10 wt.% EAC	0,35 \pm 0,06

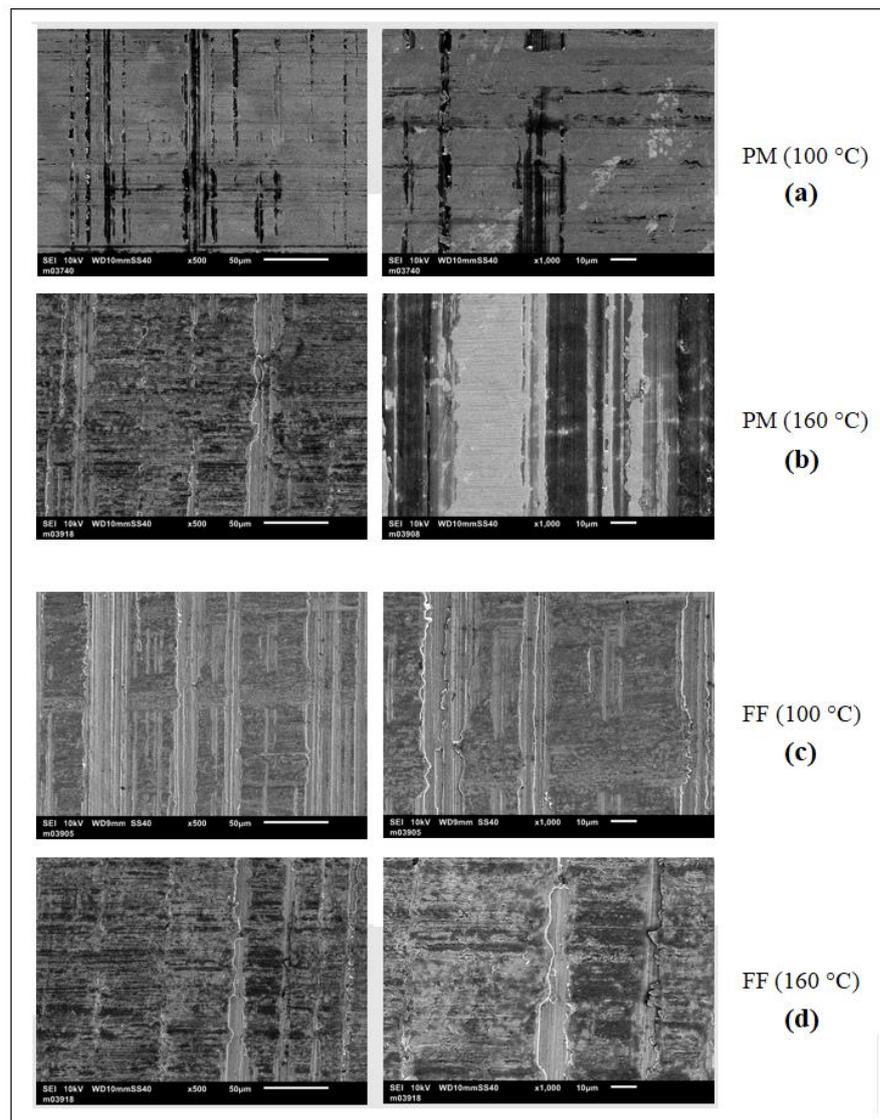
Fonte: Próprio autor.

5.3.1.1. Óleos PM x FF (100 e 160 °C)

A Figura 5-9 exibe imagens, obtidas por MEV, das superfícies desgastadas durante ensaios com os lubrificantes PM e FF na condição *fresh*. Primeiramente, é notório que as marcas de desgaste (direção horizontal) são menos pronunciadas quando comparadas com o próprio acabamento superficial retificado (direção vertical). O aumento da temperatura, por sua vez, também desempenhou um papel sobre as características superficiais das amostras: Maior grau de oxidação é observado para ensaios a 160 °C. Neste ponto, é importante destacar que as superfícies ensaiadas com óleo FF foram, aparentemente, menos sensíveis às mudanças de temperatura de teste (Figura 5-9c e Figura 5-9d), quando comparadas com as amostras ensaiadas, correspondentemente, com o lubrificante PM (Figura 5-9a e Figura 5-9b). Este fato

é sustentado pelo pacote mais completo de aditivos que compõe o óleo FF – incluindo aditivos inibidores de corrosão e antidesgaste – em comparação à composição binária do óleo PM (óleo base com um aditivo modificador de atrito, apenas).

Figura 5-9 – Imagens de MEV (detector de elétrons SE) das superfícies das amostras de placas ensaiadas com óleos isentos de diluição de etanol, sendo as linhas ordenadas em (a) PM (100 °C); (b) PM (160 °C); (c) FF (100 °C); e (d) FF (160 °C). As colunas da esquerda e direita correspondem aos aumentos de 500x e 1000x, respectivamente. Nota: A direção de ensaio é horizontal em relação às imagens mostradas.

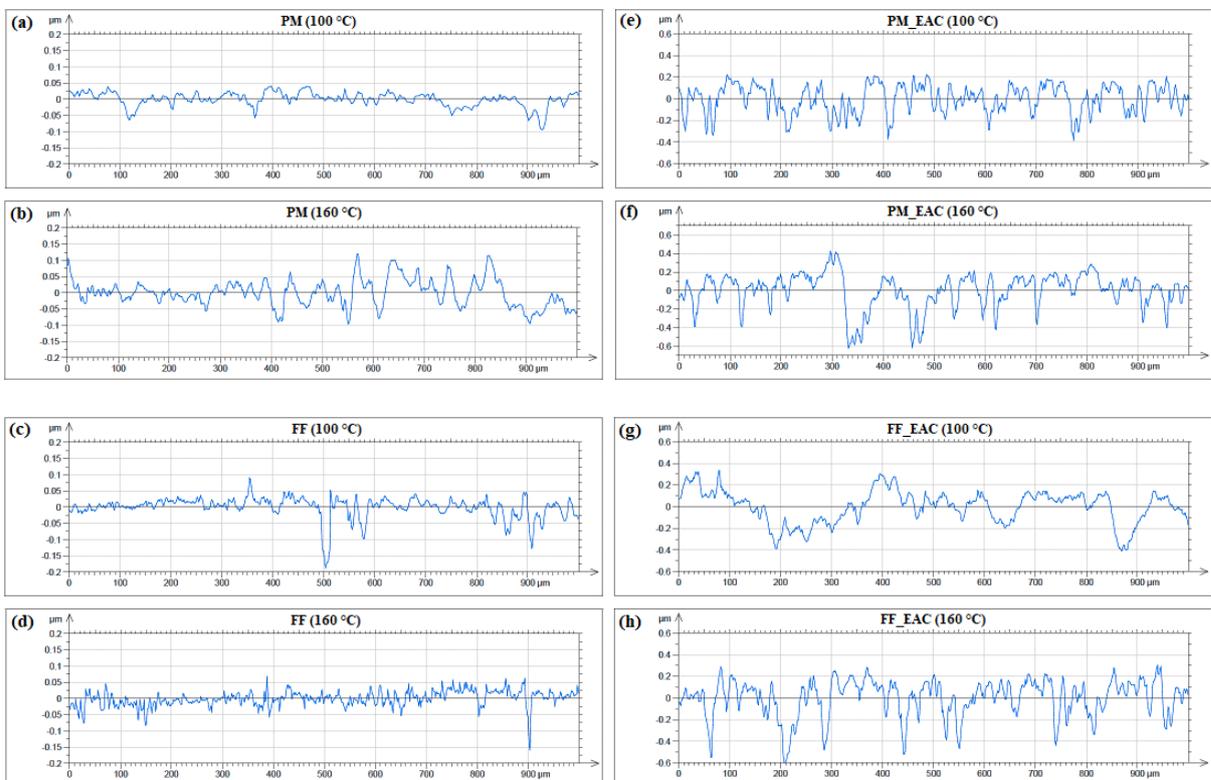


Fonte: Próprio autor.

A Figura 5-10 ilustra perfis médios de rugosidade para os lubrificantes PM e FF, nas condições de óleo *fresh* e contaminado, extraídos a partir da direção perpendicular ao sentido de

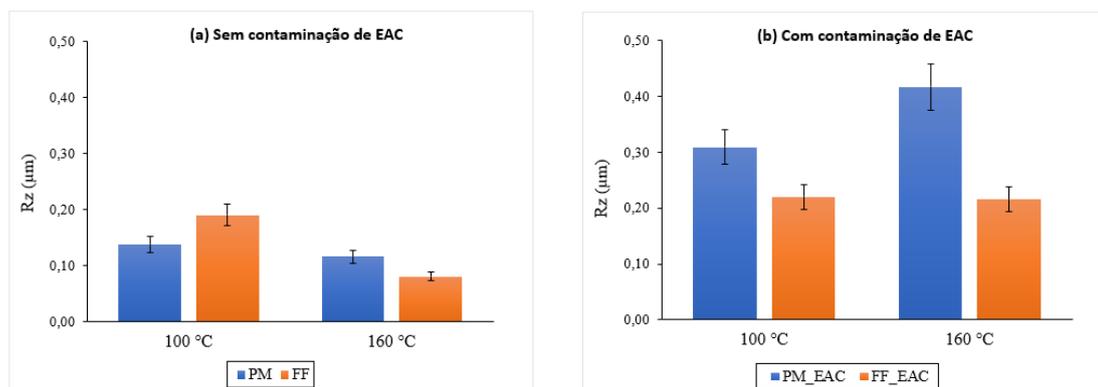
deslizamento dos ensaios tribológicos. De forma complementar, a Figura 5-11 quantifica o desgaste em função da profundidade máxima dos vales das rugosidades – neste trabalho, avaliado pelo parâmetro Rz. De imediato, o gráfico corrobora com a impressão inicial de que existe um aumento do desgaste associado à introdução do etanol no tribossistema. De forma mais específica, o maior nível de desgaste foi observado para a condição PM_EAC (160 °C), ao passo que os valores mais baixos são correspondentes aos ensaios efetuados com o óleo FF sem diluição de EAC. Alternativamente, o aumento de temperatura, aparentemente, contribuiu para maiores profundidades de desgaste nos ensaios com EAC – sobretudo, para o PM_EAC (160 °C). Um fator relevante, neste caso, foi a alta taxa de oxidação e a formação de compostos que potencializam o dano superficial, conforme elucidado no tópico 5.3.2. Neste contexto, vale lembrar ainda que a condição PM_EAC (160 °C) foi a que resultou em valores de atrito mais elevados em relação às demais.

Figura 5-10 – Perfis médios de rugosidade das placas ensaiadas com lubrificantes nas condições (a) PM (100 °C), (b) PM (160 °C), (c) FF (100 °C), (d) FF (160 °C), (e) PM_EAC (100 °C), (f) PM_EAC (160 °C), (g) FF_EAC (100 °C) e (h) FF_EAC (160 °C).



Fonte: Próprio autor.

Figura 5-11 – Desgaste das amostras de placa de AISI H13 para as condições de (a) óleo novo e (b) contaminado com etanol.



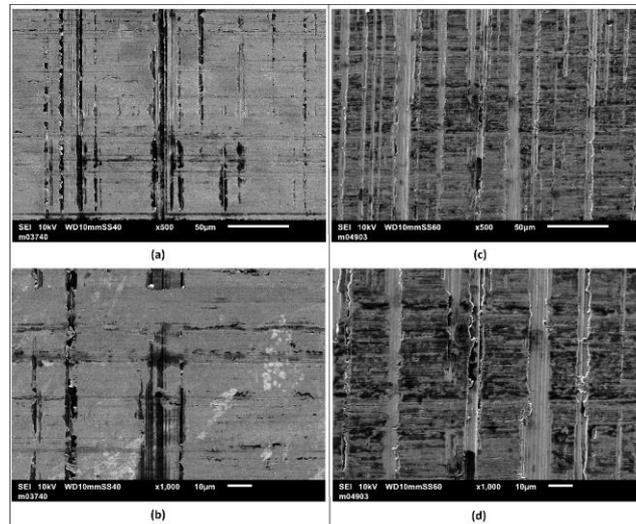
Fonte: Próprio autor.

5.3.1.2. Óleos PM x PMZ x FF (100 °C)

As figuras a seguir (Figura 5-12, Figura 5-13 e Figura 5-14) exibem imagens das superfícies das placas ensaiadas com os óleos lubrificantes estudados (PM, PMZ e FF, respectivamente). As marcas de desgaste para a condição PM (Figura 5-12a-b) aparentam ser mais significativas ao se comparar com as condições equivalentes para os óleos PMZ (Figura 5-13a-b) e FF (Figura 5-14a-b). Este resultado era esperado, dado que o que diferencia a composição de ambos, é a adição do ZDDP no caso do lubrificante PMZ, além de um pacote completo de aditivos (ZDDP, incluso) contido no óleo completamente formulado. A eficiência do ZDDP em termos de redução de desgaste é bastante difundida na literatura (DAWCZYK et al., 2019; MIKLOZIC; FORBUS; SPIKES, 2007; MORINA et al., 2006b; SHIMIZU; SPIKES, 2016; SPIKES, 2004; STACHOWIAK, 2005; MCQUEEN et al., 2005).

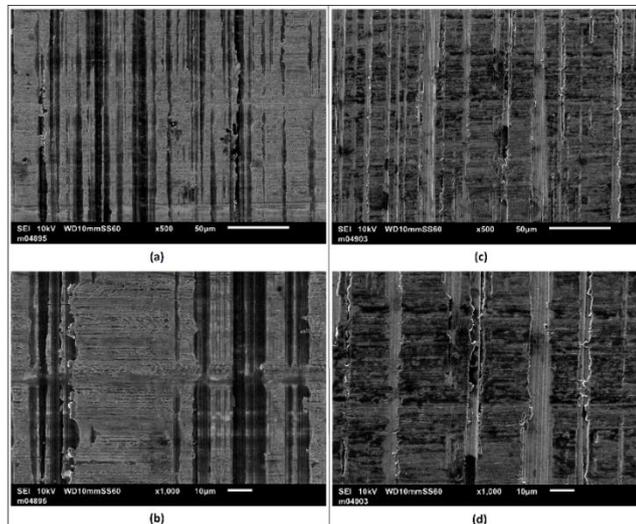
A afirmação do parágrafo anterior corrobora com a Figura 5-15, a qual ilustra as imagens de topografia superficial das placas para todas as condições testadas. Nestas imagens (Figura 5-15), vale destacar que a direção de deslizamento coincide com o *eixo x* exibido, ao passo que as marcas do processo de retífica – empregado na etapa de preparação das amostras de placas – possuem a direção do *eixo y* indicado (i.e., as direções mencionadas são ortogonais entre si).

Figura 5-12 – Superfícies das amostras de placas ensaiadas com óleo PM a 100 °C obtidas por MEV (detector de elétrons SE), sendo (a) PM (500x); (b) PM (1000x); (c) PM_EAC (500x); e (d) PM_EAC (1000x). Nota: A direção de ensaio é horizontal em relação às imagens mostradas.



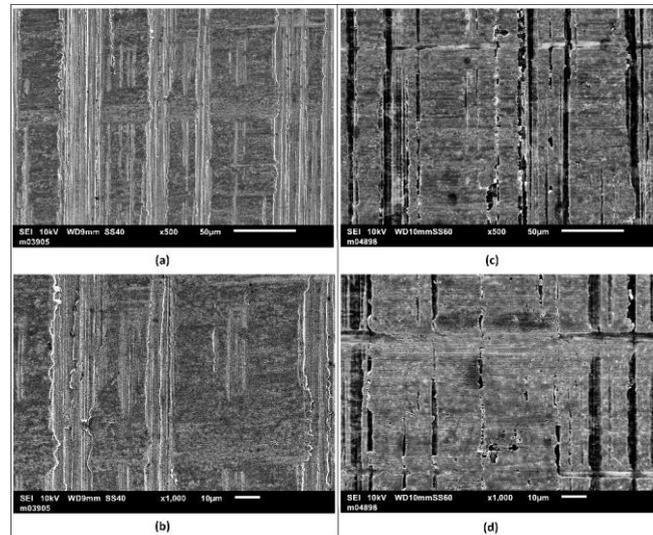
Fonte: Próprio autor.

Figura 5-13 – Superfícies das amostras de placas ensaiadas com óleo PMZ a 100 °C obtidas por MEV (detector de elétrons SE), sendo (a) PMZ (500x); (b) PMZ (1000x); (c) PMZ_EAC (500x); e (d) PMZ_EAC (1000x). Nota: A direção de ensaio é horizontal em relação às imagens mostradas.



Fonte: Próprio autor.

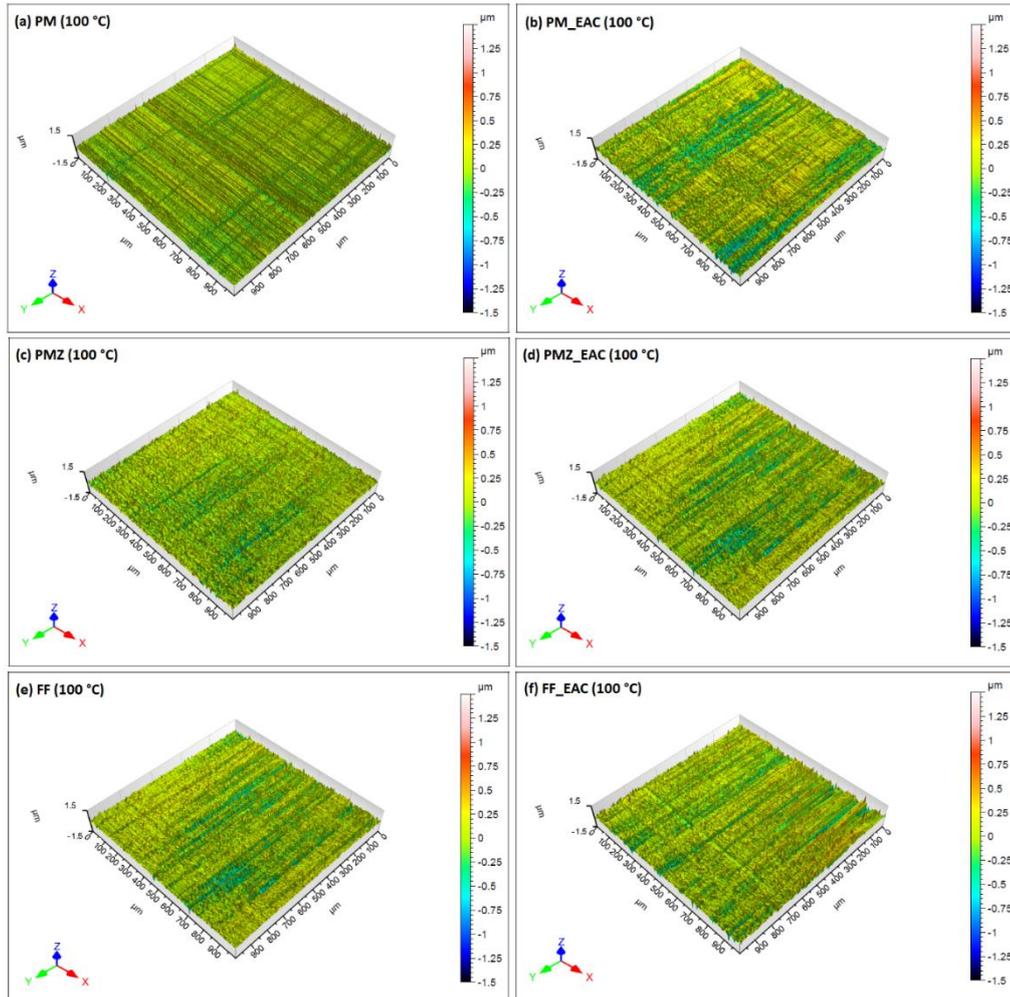
Figura 5-14 – Superfícies das amostras de placas ensaiadas com óleo FF a 100 °C obtidas por MEV (detector de elétrons SE), sendo (a) FF (500x); (b) FF (1000x); (c) FF_EAC (500x); e (d) FF_EAC (1000x). Nota: A direção de ensaio é horizontal em relação às imagens mostradas.



Fonte: Próprio autor.

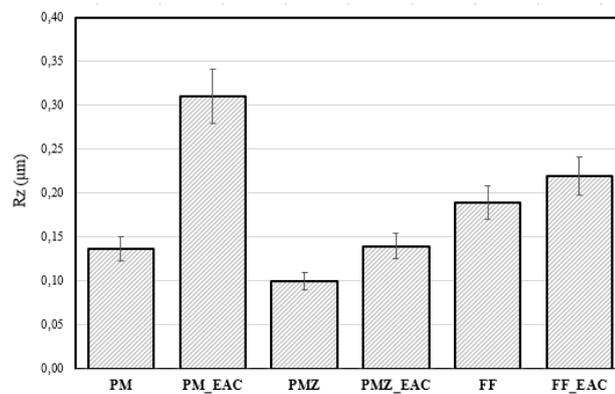
Finalmente, o parâmetro Rz para os lubrificantes testados à 100 °C é mostrado na Figura 5-16. Neste gráfico, é possível inferir que os mais baixos níveis de desgaste foram obtidos para os ensaios realizados com o óleo PMZ. Conforme mostrado *a posteriori* (tópico 5.3.2; *Identificação dos tribofilmes*), as placas ensaiadas com o referido lubrificante, tanto na condição de novo quanto contaminado por EAC, apresentaram os mais altos teores dos elementos que constituem o tribofilme formado a partir do ZDDP. Por fim, conclui-se, mais uma vez, que a adição de EAC ao óleo potencializou o desgaste para todas as condições testadas. Segundo alguns autores (COSTA et al., 2021; COSTA; SPIKES, 2016), o etanol é nocivo ao tribofilme de ZDDP, tendo a tendência de reduzir a espessura deste quando adicionado ao lubrificante.

Figura 5-15 – Topografia superficial da região da trilha de desgaste de amostras de placas ensaiadas à 100 °C, sendo referentes aos lubrificantes (a) PM; (b) PM_EAC; (c) PMZ; (d) PMZ_EAC; (e) FF; e (f) FF_EAC.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5-16 – Profundidade máxima de desgaste, avaliada pelo parâmetro Rz, das amostras de placa ensaiadas à 100 °C.



Fonte: Próprio autor.

5.3.2. Identificação dos tribofilmes

5.3.2.1. *MoDTC*

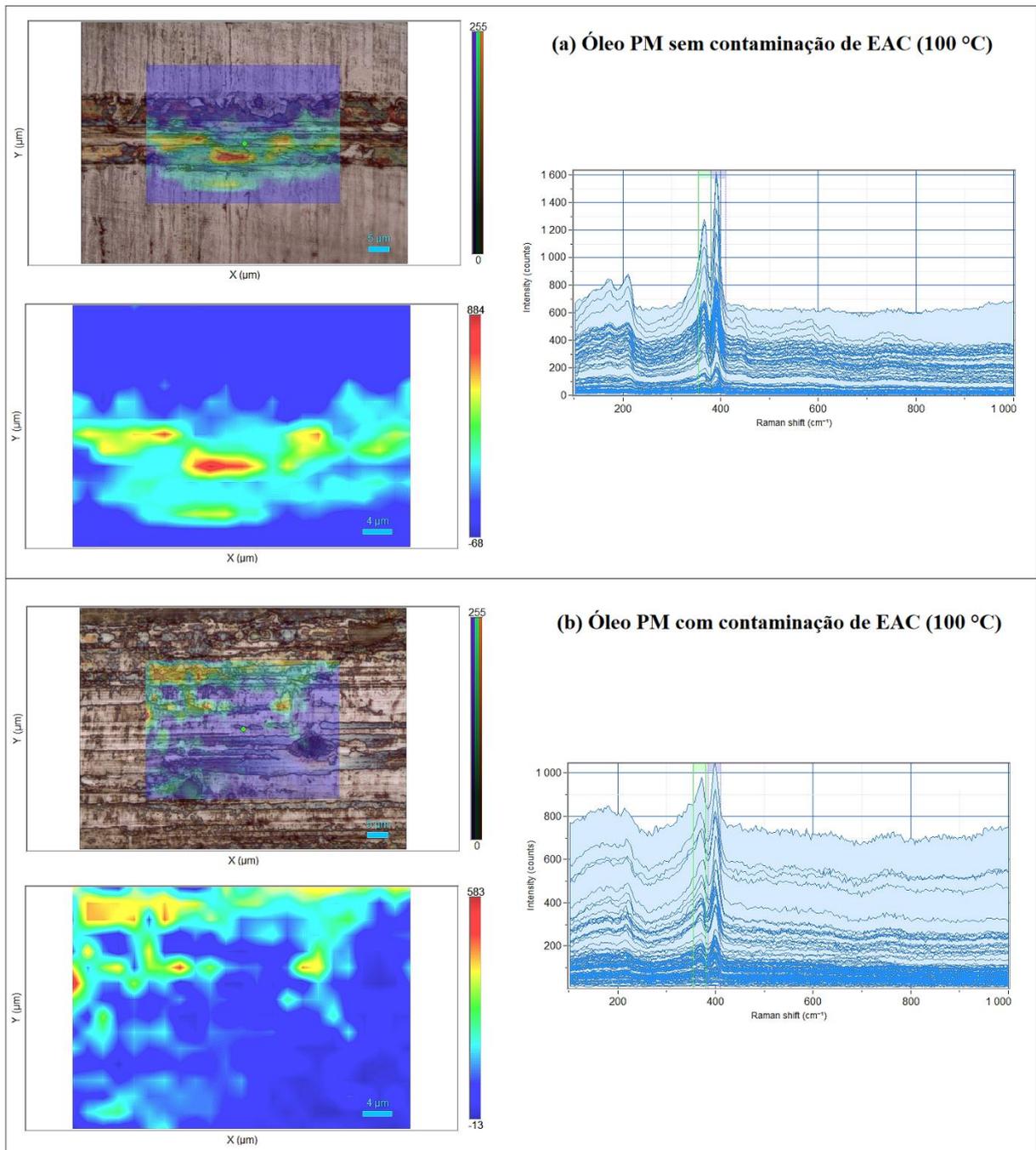
A Figura 5-17 ilustra os mapas de medidas de Espectroscopia Raman em amostras de placas ensaiadas com o óleo lubrificante PM (100 °C), tanto para o caso do lubrificante na condição de novo (a), quanto para a condição do lubrificante com a presença de EAC (b). Nesta figura, assim como nos outros mapas de Raman apresentados neste trabalho, é importante destacar que a legenda de cores foi ajustada em relação às intensidades (representada pelo eixo das ordenadas dos espectros) correspondentes aos picos característicos do MoS₂, dados por E_{2g}¹ (380 cm⁻¹) e A_{1g} (408 cm⁻¹) para os parâmetros do laser utilizado (OKUBO; YONEHARA; SASAKI, 2018). Desse modo, o tom vermelho é referente às intensidades mais altas e a coloração azul indica intensidades mais baixas. Portanto, é possível afirmar – qualitativamente – que as áreas em vermelho correspondem às regiões onde o bissulfeto de molibdênio foi detectado em maior concentração relativa, uma vez que os parâmetros de medição foram fixados para todas as medições. Por conseguinte, é possível comparar as regiões dos mapas em função da posição (x-y), área e intensidade referente aos tribofilmes derivados do MoDTC.

Logo, retornando aos mapas da Figura 5-17, é possível notar que o MoDTC foi ativado para ambos os casos, sendo que os picos referentes ao MoS₂ foram mais intensos para o caso do óleo lubrificante novo (Figura 5-17a) em comparação com o contaminado pelo etanol (Figura 5-17b). Neste contexto, foi proposto recentemente (BALARINI et al., 2019) que, dada a relação entre a distância relativa entre os picos E_{2g}¹ e A_{1g} e o número de camadas correspondentes de MoS₂ (LEE; CHEONG, 2018), é provável que, quanto maior a intensidade dos picos mencionados, maior seria a espessura resultante dos tribofilmes de MoDTC (BALARINI et al., 2019). Em mais detalhes, medições referentes a espessura dos tribofilmes estão presentes no tópico 5.3.3.

Adicionalmente, a presença de óxidos de ferro, tais como a hematita e magnetita, foi aparentemente mais significativa para a condição PM_EAC (100 °C) (Figura 5-17b) em comparação a PM (100 °C) (Figura 5-17a), o que está de acordo com outros trabalhos (ACERO, 2015b, 2021; COUSSEAU; ACERO; SINATORA, 2016) envolvendo o efeito da diluição de etanol em óleos lubrificantes. Mais especificamente, considerando os parâmetros utilizados

para a aquisição dos mapas, o Fe_3O_4 possui um pico característico em 667 cm^{-1} , enquanto o Fe_2O_3 apresenta picos em 220 , 285 e 400 cm^{-1} (HANESCH, 2009; ZHANG et al., 2022).

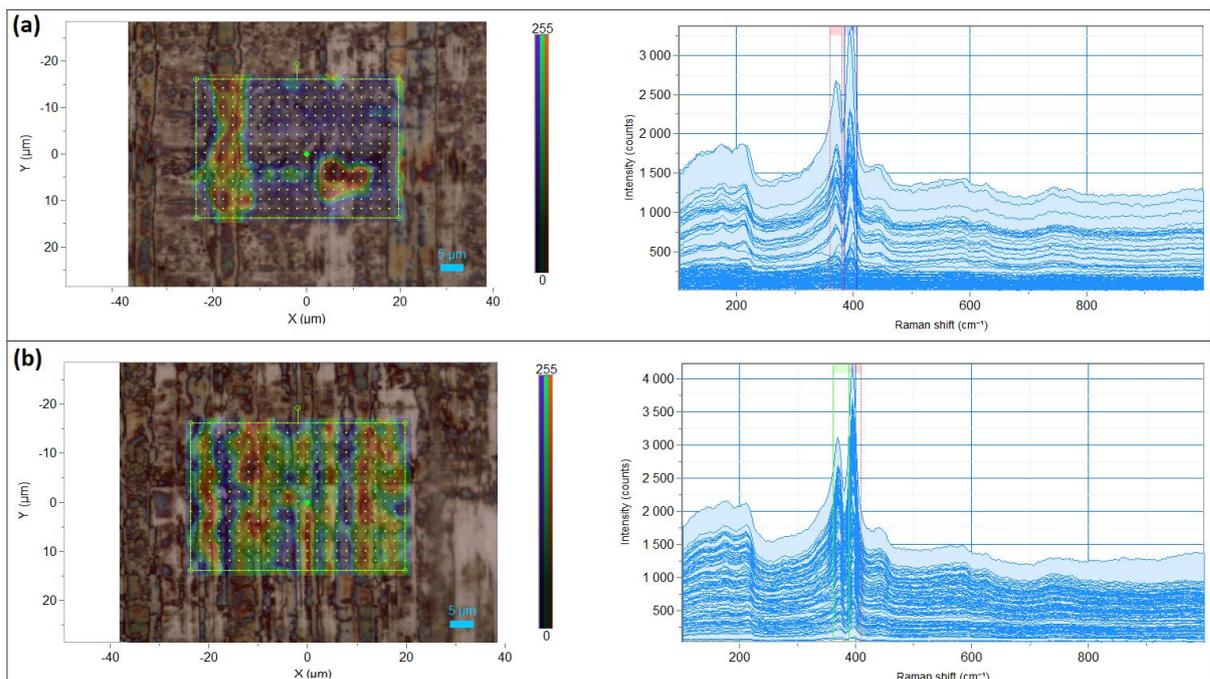
Figura 5-17 – Mapas via Microscopia Raman para amostras de placa ensaiadas com óleo PM a $100\text{ }^\circ\text{C}$, nas condições de (a) novo e (b) contaminado.



Fonte: Próprio autor.

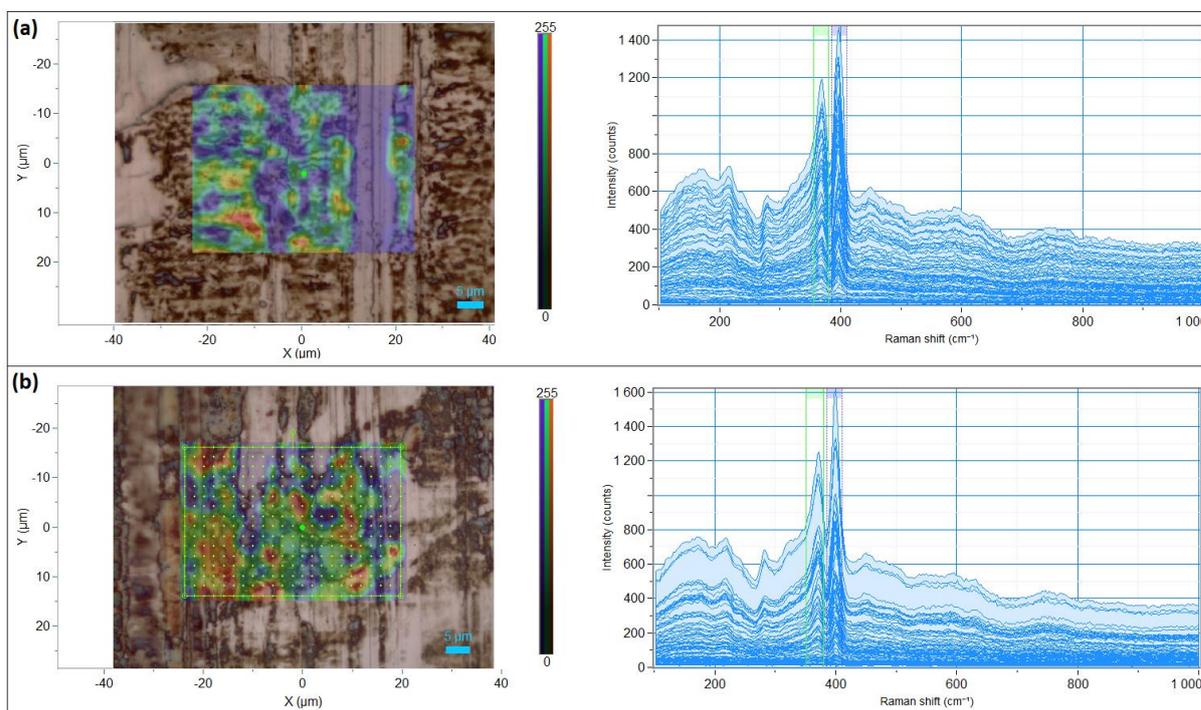
Analogamente ao caso anterior, um comparativo entre os resultados de mapas de Raman efetuados em placas ensaiadas a 100 °C, com óleos PMZ e FF, nas condições do lubrificante (a) *fresh* e (b) com contaminação de EAC, é exibido na sequência (Figura 5-18 e Figura 5-19, respectivamente). De antemão, é importante pontuar que a ativação do MoDTC ocorreu em todas as condições analisadas, haja vista a presença notável dos picos E_{2g}^1 e A_{1g} nos espectros relativos às regiões investigadas. Apenas para fins de comparação, um mapa realizado em uma amostra ensaiada puramente com o óleo base PAO 8 foi inserida no Anexo A, no qual é evidente notar a ausência dos referidos picos, além de uma severa oxidação da superfície analisada. Em relação a este último ponto, vale lembrar que o ZDDP também desempenha um papel em relação a inibir a corrosão superficial (SPIKES, 2004).

Figura 5-18 – Mapas via Microscopia Raman para o caso de ensaios com óleo PMZ a 100 °C, nas condições (a) *fresh* e (b) com diluição de EAC.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5-19 – Mapas via Microscopia Raman para o caso de ensaios com óleo FF a 100 °C, nas condições (a) *fresh* e (b) com diluição de EAC.



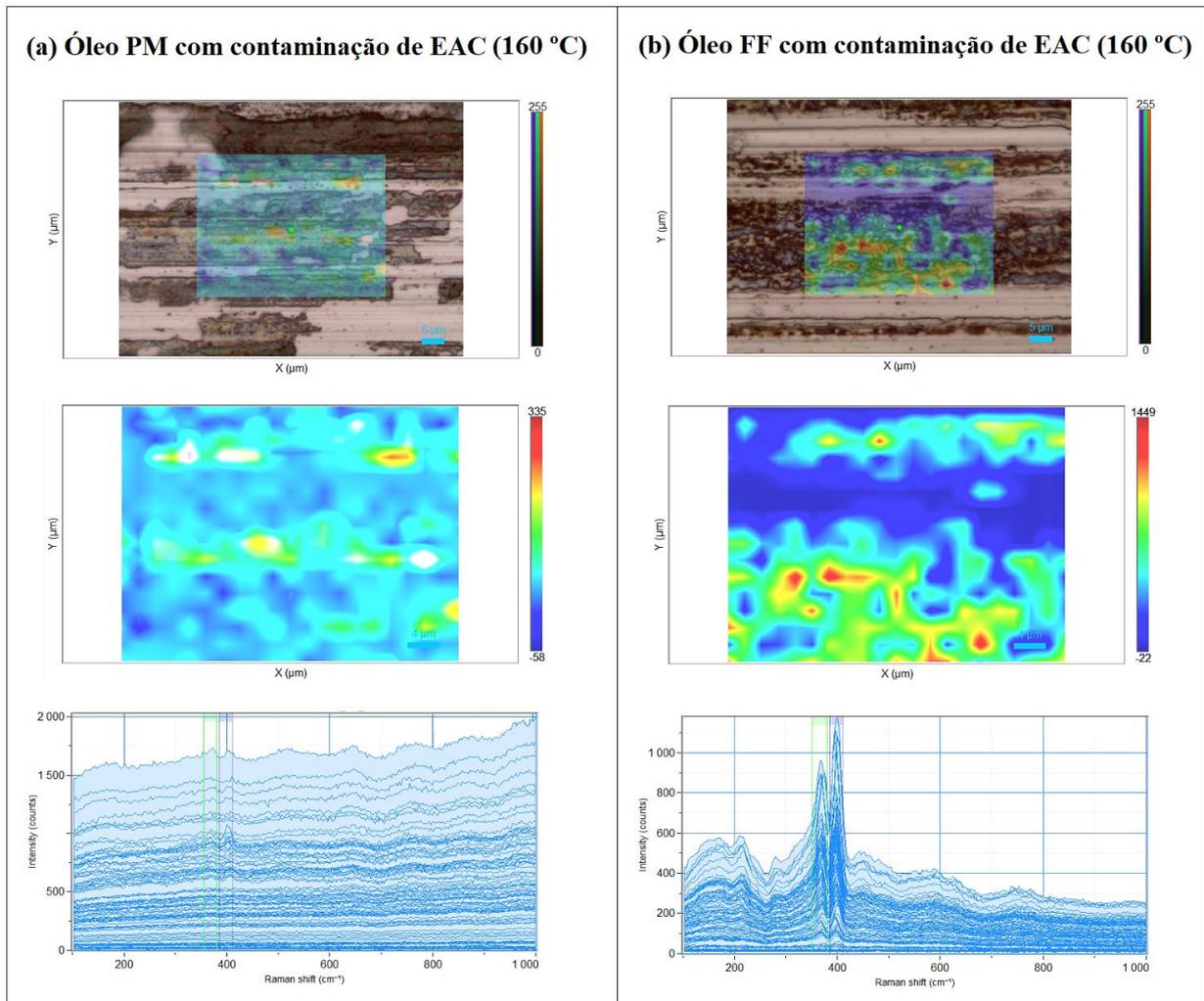
Fonte: Próprio autor.

A Figura 5-20 ilustra uma comparação entre os resultados dos mapas de Raman para amostras ensaiadas com óleos PM e FF, contaminados com EAC, à 160 °C. Nestas condições, é possível notar uma diferença em relação aos espectros obtidos e, por conseguinte, aos compostos presentes e suas respectivas concentrações nas trilhas de desgaste. Neste caso, enquanto o óleo FF possibilitou a ativação do MoDTC (Figura 5-20b), a presença de regiões contendo MoS₂ foi minimamente observada para a condição PM_EAC (160 °C) (Figura 5-20a), exceto por alguns poucos pontos que acusaram a presença deste composto. Neste cenário, é importante ressaltar que os picos característicos E_{12g}¹ e A_{1g} não foram detectados em intensidades significativas (Figura 5-20a), como relatado para as demais condições (Figura 5-17, Figura 5-18, Figura 5-19 e Figura 5-20b). Em adição, os picos em 820 e 990 cm⁻¹ observados em alguns espectros para a condição PM_EAC (160 °C) são referentes ao MoO₃ (OKUBO; YONEHARA; SASAKI, 2018).

As observações apresentadas no parágrafo anterior corroboram com os resultados dos ensaios tribológicos presentes na seção 5.2. Em relação ao comportamento do atrito especificamente, considerando o ensaio PM_EAC (160 °C), é possível notar que, após uma redução inicial dos

valores de μ , estes tornaram a aumentar com o decorrer do ensaio – por volta da metade do tempo de teste. Esta observação pode ser atribuída ao fato de que algumas regiões pontuais com MoS_2 foram detectadas, entretanto não em concentração suficiente para desempenhar papel como redutor de atrito. Neste contexto, pesquisadores (GRAHAM; SPIKES; KORCEK, 2001; XU et al., 2018) introduziram que a eficiência do MoDTC em reduzir atrito é dependente da fração da área de contato ocupada por nanocamadas de MoS_2 , sendo necessária uma área crítica mínima para que possibilite o efeito de redução de atrito. Outro fator importante foi a formação de subprodutos indesejados, como o MoO_3 , os quais podem influenciar significativamente na resposta do sistema tribológico. Este fator é discutido em mais detalhes no parágrafo subsequente.

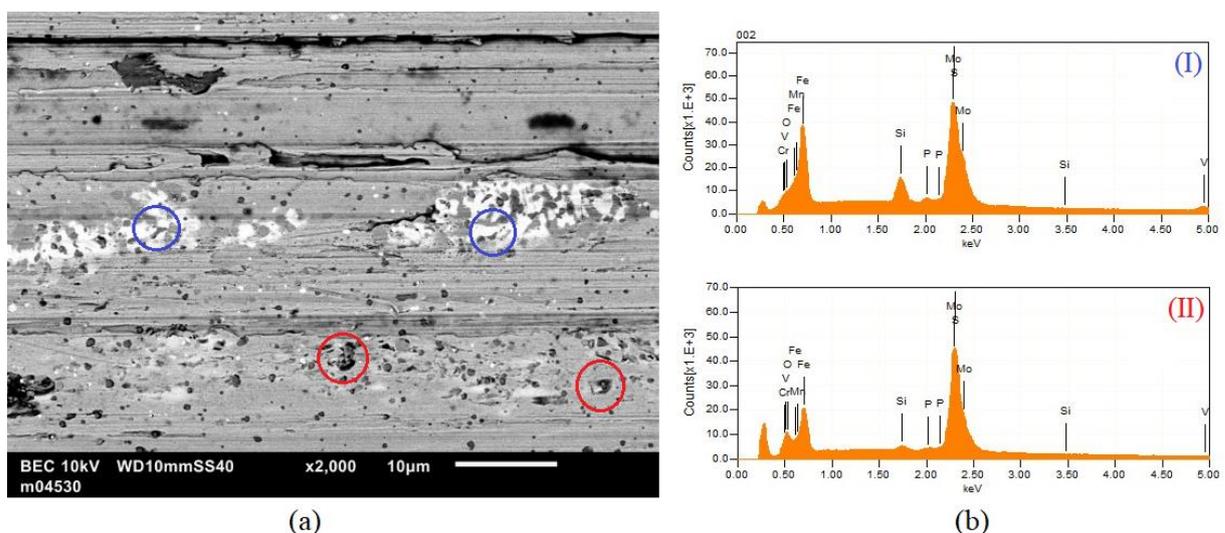
Figura 5-20 – Mapas obtidos por Espectroscopia Raman para placas testadas com os óleos (a) PM e (b) FF, ambas na condição de contaminado com EAC a 160 °C.



Fonte: Próprio autor.

A formação de sulfatos ricos em Mo e óxido de molibdênio (MoO_3) foi observada em diferentes regiões da trilha de desgaste das amostras testadas na condição PM_EAC (160 °C). Estes compostos, assim como seus respectivos espectros obtidos via MEV-EDS, são mostrados na Figura 5-21. Dentro do tema de aditivos à base de Mo, esses sulfatos – formados, geralmente, a partir da oxidação do MoDTC – são reconhecidos por elevar o atrito (KASRAI et al., 1998; SPIKES, 2015), enquanto o MoO_3 possui propriedades abrasivas, sendo a sua formação usualmente associada a taxas de desgaste elevadas (KOMORI; UMEHARA, 2015; MASUKO et al., 2015; XIA et al., 2008). Ao contrastar com os óleos PMZ e FF, vale ressaltar que o ZDDP possui a tendência de minimizar a formação de MoO_3 e sulfatos, com tendência de elevar o atrito (SPIKES, 2015). Em acordo, a condição PM_EAC (160 °C) foi a que, justamente, resultou nos maiores valores de atrito e desgaste dentre as condições testadas. Neste ponto, é importante salientar que para a condição de teste PM (160 °C), que difere da PM_EAC (160 °C) apenas pela ausência da diluição de etanol, a resposta tribológica foi consideravelmente distinta. Esta informação foi usada como um pretexto para algumas análises envolvendo a caracterização mecânica de tribofilmes (tópico 5.3.4).

Figura 5-21 – (a) Imagem de MEV com detector BSE de uma região onde foi observada a formação do óxido de molibdênio (I) e sulfatos ricos em Mo (II), além dos (b) espectros de EDS correspondentes às análises pontuais dos mesmos. Nota: A direção de ensaio coincide com a direção horizontal das imagens mostradas.



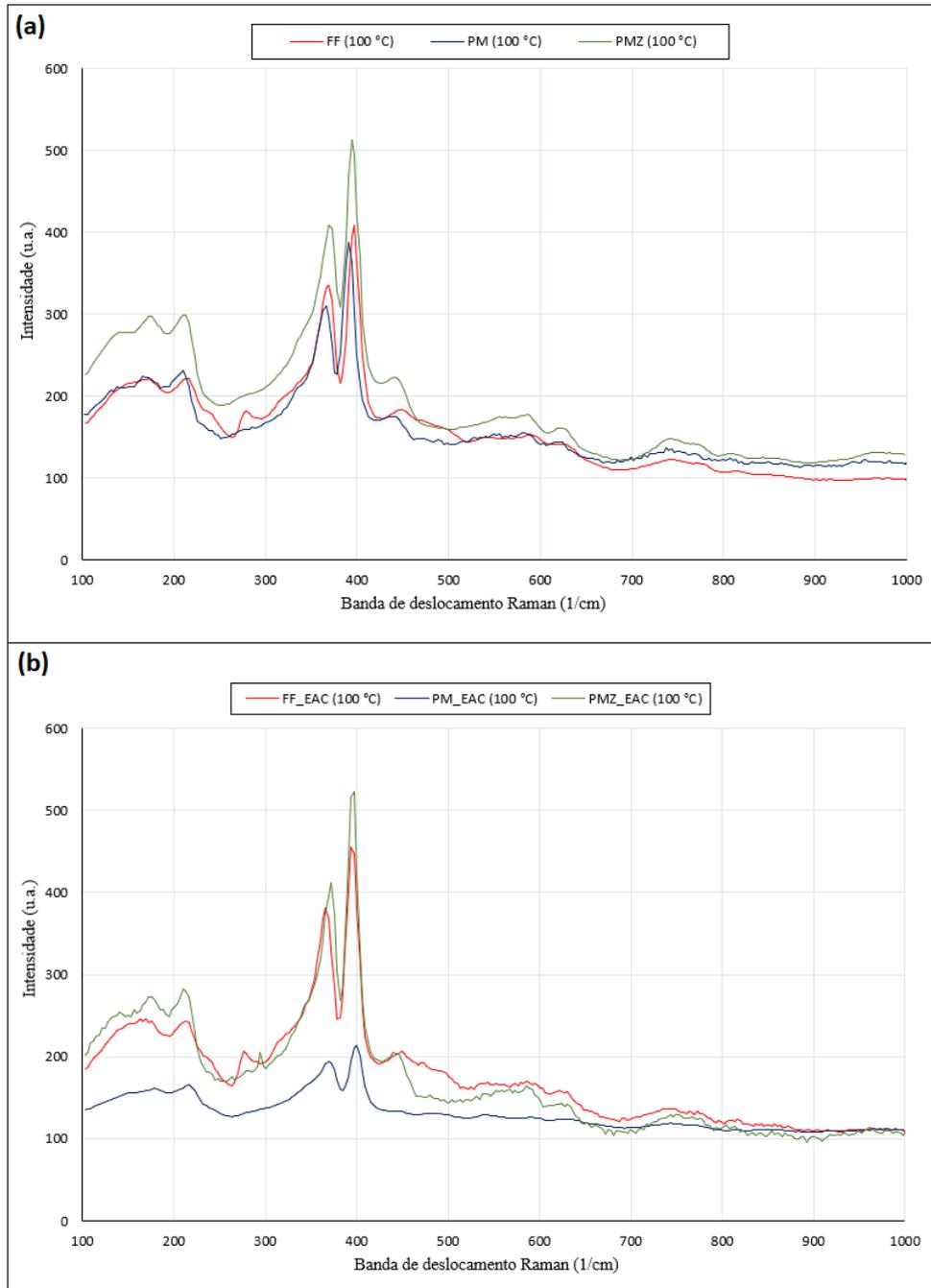
Fonte: Próprio autor.

A Figura 5-22 exibe os espectros médios, considerando a área total dos mapas analisados, para todas as condições dos lubrificantes ensaiados a 100 °C. Imediatamente, é possível observar

que os picos característicos do MoS₂ (E¹_{2g} e A_{1g}) foram mais intensos em ensaios com o lubrificante PMZ em comparação aos demais óleos lubrificantes. Além disso, estes picos se mostraram similares ao comparar as condições *fresh* e contaminada – esta última afirmação também é válida para os resultados obtidos com o óleo FF. Outro ponto importante é que, apesar da distinção em relação à formulação dos óleos PM e FF, os resultados apresentaram notória correlação para os ensaios na condição *fresh* (Figura 5-22a). Em contrapartida, o comportamento foi distinto para o caso dos ensaios com diluição de EAC (Figura 5-22b), sobretudo para o lubrificante PM, em que é nítido que a contaminação desempenhou papel determinante em relação à ativação dos aditivos e formação de outros compostos nas superfícies.

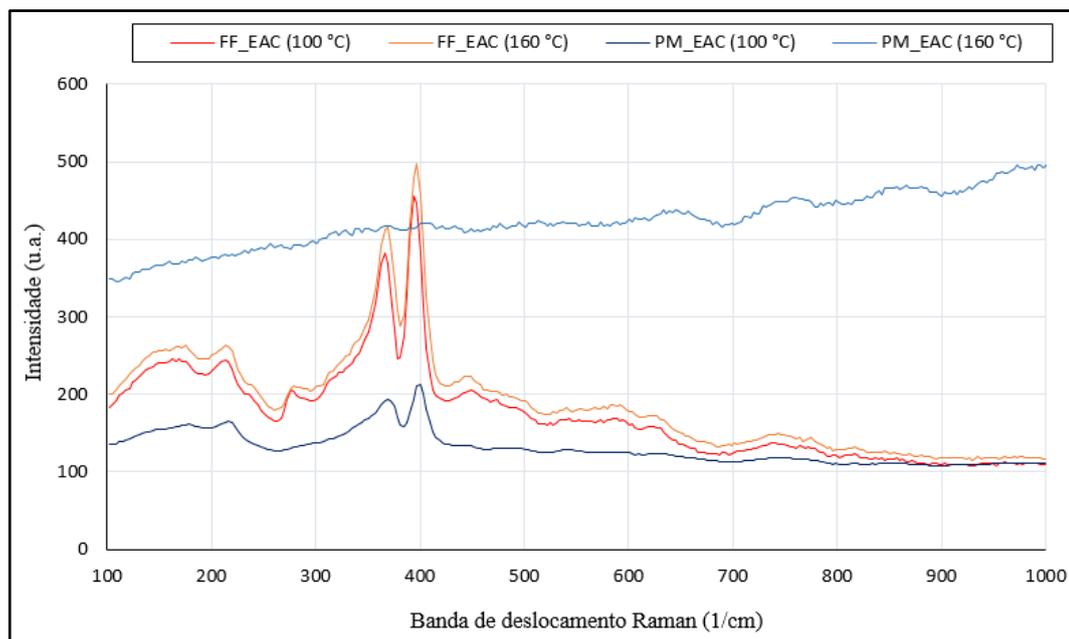
A afirmação acima corrobora com a Figura 5-23, a qual consolida os espectros médios obtidos a partir de ensaios com os óleos PM e FF contaminados com EAC, em função da temperatura de ensaio. Nesta figura, nota-se que os espectros referentes ao lubrificante FF apresentaram alta correlação em ambas as temperaturas testadas, o que não se confirmou para os ensaios com óleo PM. Mais precisamente, é possível observar picos E¹_{2g} e A_{1g} para a condição PM_EAC (100 °C), embora com intensidades mais baixas em comparação ao óleo FF, além da ausência destes para o caso do PM_EAC (160 °C).

Figura 5-22 – Espectro Raman (médico) para os ensaios realizados, sem (a) e com (b) diluição de EAC, a 100 °C.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5-23 – Espectro Raman (médio) para os ensaios com óleos lubrificantes PM e FF, contaminados com EAC, a 100 e 160 °C.



Fonte: Próprio autor.

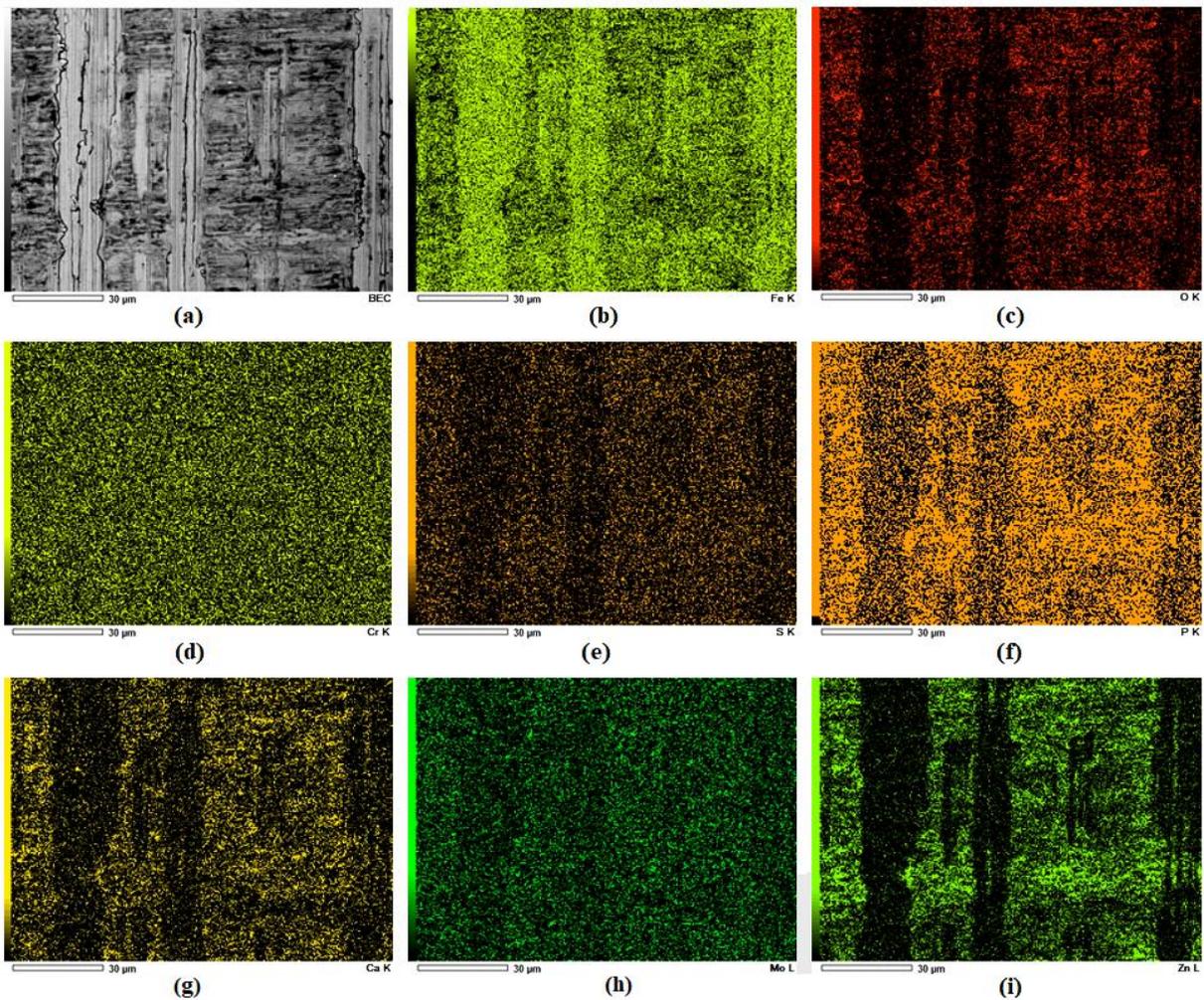
5.3.2.2. ZDDP

A Figura 5-24 exemplifica uma análise de mapa via MEV-EDS em uma amostra de placa ensaiada com óleo FF a 100 °C. O objetivo foi identificar, preponderantemente, a ativação e formação dos tribofilmes derivados do ZDDP. Na região analisada (Figura 5-24), é nítida a presença dos elementos O (Figura 5-24c), S (Figura 5-24e), P (Figura 5-24f), e Zn (Figura 5-24i), que são os principais constituintes dos tribofilmes de ZDDP. Nos casos específicos do Zn e P – que não fazem parte da composição química do aço AISI H13 e, portanto, não foram detectados em amostras não ensaiadas (Figura 5-3) –, é possível notar um contraste nítido nos mapas correspondentes (Figura 5-24f e Figura 5-24i), com elevadas intensidades presentes nas regiões da área analisada. Esta constatação indica a ativação do ZDDP nas trilhas de desgaste.

Em paralelo, o mapa referente ao molibdênio (Figura 5-24h) apresenta contraste, embora em menor grau, nas mesmas regiões mencionadas. O mesmo acontece para o cálcio (Figura 5-24g), sendo que a sua detecção na trilha de desgaste pode ser atribuída aos aditivos da classe detergente, baseados neste elemento e que são, normalmente, adicionados aos óleos completamente formulados (GROSSIORD, CAROL et al., 2000; MARTIN et al., 2003b). Este

resultado sugere que o tribofilme resultante do óleo FF é formado por uma mistura de elementos e compostos provenientes dos aditivos, o que está de acordo com outros trabalhos (BEC et al., 2004; GUERRET-PIÉCOURT et al., 2000; MARTIN et al., 2003a).

Figura 5-24 – Análise de MEV-EDS da região desgastada de uma placa ensaiada com lubrificante FF à 100 °C, sendo (a) imagem original obtida por BSE e mapas correspondentes aos elementos (b) Fe, (c) O, (d) Cr, (e) S, (f) P, (g) Ca, (h) Mo e (i) Zn.

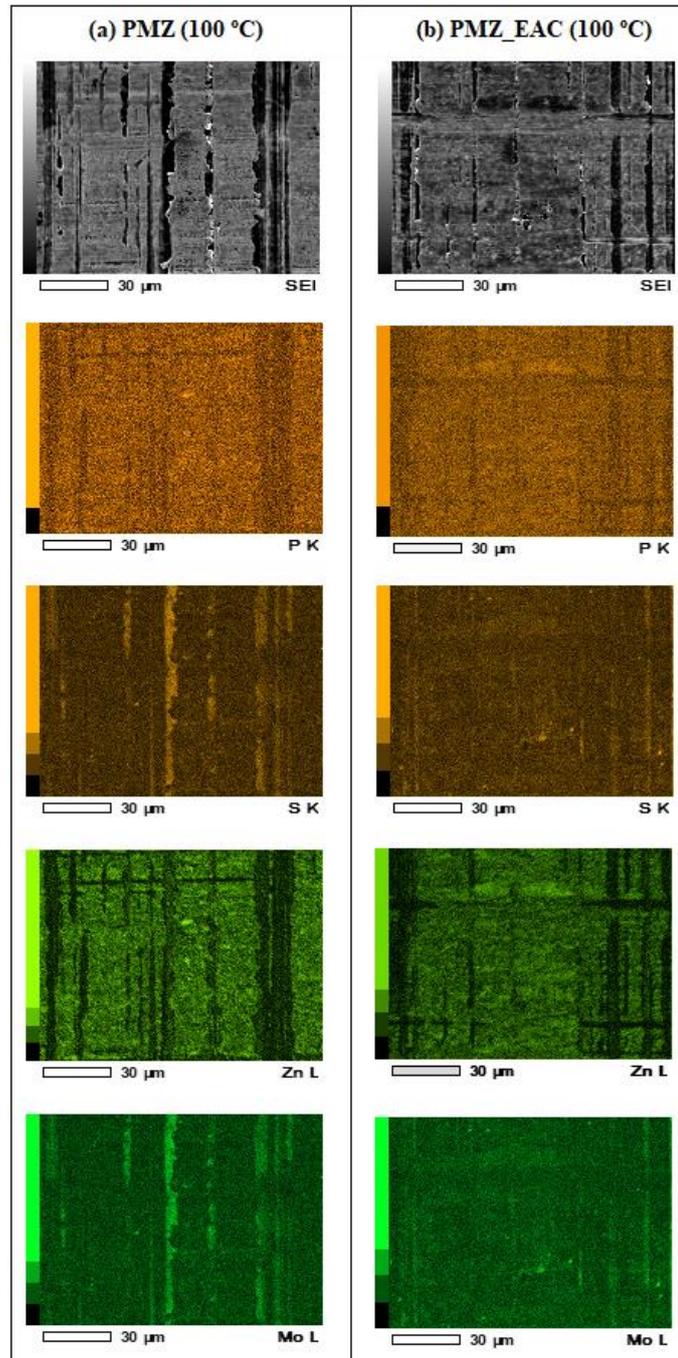


Fonte: Próprio autor.

Em adição, a Figura 5-25 exibe um comparativo entre imagens e mapas de composição para ensaios com (a) PMZ e (b) PMZ_EAC à 100 °C. Nesta figura, de cima para baixo, a primeira imagem corresponde a uma imagem de MEV com elétrons secundários e, na sequência, os mapas relativos aos elementos P, S, Zn e Mo, respectivamente (o símbolo dos elementos estão indicados no canto inferior direito das imagens dos mapas). Em geral, é possível notar um maior

contraste – e, conseqüentemente, maior concentração – dos elementos mencionados para a condição do lubrificante novo em oposição ao contaminado por EAC.

Figura 5-25 – Imagens e mapas de composição via MEV-EDS na trilha de desgaste de placas ensaiadas nas condições (a) PMZ (100 °C) e (b) PMZ_EAC (100 °C).



Fonte: Próprio autor.

As concentrações em massa dos principais elementos que constituem o tribofilme de ZDDP (S, P e Zn), fora e dentro das trilhas de desgaste das amostras ensaiadas com os óleos PMZ e FF, sugerem que o ZDDP foi ativado em todas as condições testadas (Tabela 5-4). Neste sentido, vale ressaltar que estes valores são considerados semiquantitativos e não devem ser utilizados de forma absoluta, dada a característica da técnica de abranger profundidades de análise superiores às espessuras esperadas para os tribofilmes investigados. Este fato pode ser considerado como uma limitação da técnica neste contexto. De qualquer forma, destacam-se os resultados obtidos para as condições PMZ (100 °C), PMZ_EAC (100 °C) e FF (160 °C), as quais revelaram elevados teores de P e Zn em regiões da superfície desgastada. Neste contexto, pesquisadores (VENGUDUSAMY et al., 2013) observaram que maiores teores de P e Zn nos tribofilmes resultaram em um ganho de resistência ao desgaste.

Para os ensaios com adição de EAC ao lubrificante, em contrapartida, os teores de Zn e P detectados foram inferiores, o que sugere que o etanol foi prejudicial ao tribofilme de ZDDP. Outros autores (COSTA; SPIKES, 2016) demonstraram este comportamento por meio da adição de etanol em ensaios lubrificadas em andamento (*in situ*), o que revelou que a espessura da tribocamada de ZDDP era reduzida de forma drástica, logo após a inserção do etanol ao tribossistema. Esta observação corrobora com os resultados relacionados ao desgaste apresentados anteriormente (tópico 5.3.1).

Tabela 5-4 – Medições de MEV-EDS da concentração em massa (%) dos principais elementos que constituem o tribofilme de ZDDP, considerando regiões fora e dentro das trilhas de desgaste os ensaios realizados com óleo FF. Nota: Os valores de concentração obtidos fora da trilha* são desprezíveis.

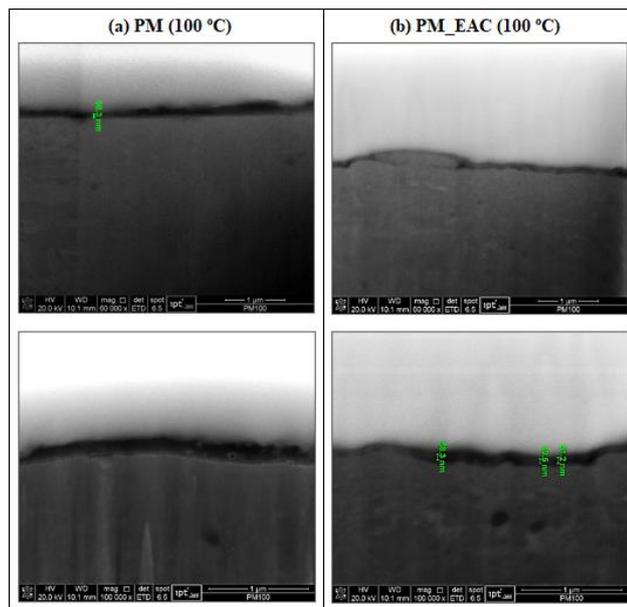
Elemento químico	Fora da trilha	Dentro da trilha					
	Padrão	PMZ (100 °C)	PMZ_EAC (100 °C)	FF (100 °C)	FF (160 °C)	FF_EAC (100 °C)	FF_EAC (160 °C)
S (%)	0,04*	1,82 ± 0,19	0,93 ± 0,12	0,46 ± 0,10	0,58 ± 0,12	0,45 ± 0,10	0,44 ± 0,11
P (%)	0,05*	1,72 ± 0,15	1,25 ± 0,13	0,58 ± 0,11	1,41 ± 0,21	0,34 ± 0,12	0,60 ± 0,17
Zn (%)	0,02*	3,78 ± 0,33	2,81 ± 0,20	1,68 ± 0,22	2,81 ± 0,25	0,70 ± 0,19	0,96 ± 0,15

Fonte: Próprio autor.

5.3.3. Espessura dos tribofilmes

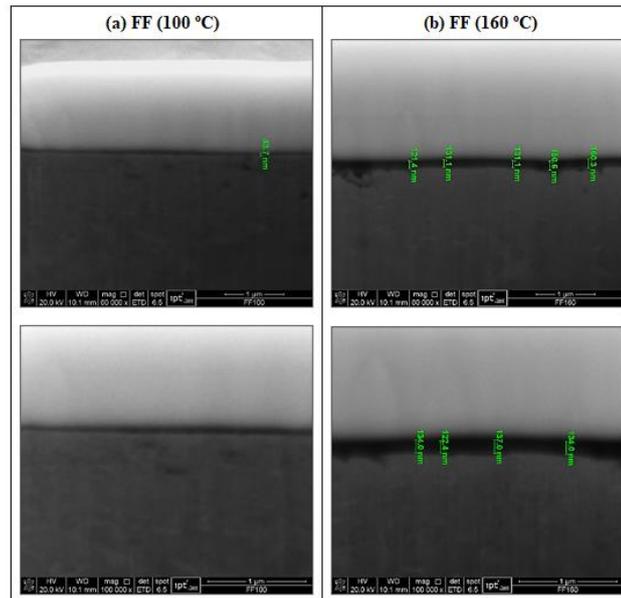
Uma vez identificados, conforme tópico anterior (5.3.2), a espessura dos tribofilmes formados foi medida por FEG-FIB. A Figura 5-26 exibe imagens obtidas a partir de uma seção transversal das placas, contendo alguns exemplos de medidas de espessura dos tribofilmes formados nas condições PM (100 °C) e PM_EAC (100 °C). Analogamente, a Figura 5-27 exibe os tribofilmes resultantes de ensaios com FF (100 °C) e FF (160 °C). Adicionalmente, a Tabela 5-5 consolida a espessura dos tribofilmes formados nas condições citadas.

Figura 5-26 – Imagens da seção transversal de amostras de placas contendo os tribofilmes formados a partir das condições (a) PM (100 °C) e (b) PM_EAC (100 °C). As imagens superiores referem-se a uma ampliação de 60.000x, enquanto as inferiores foram adquiridas com 100.000x.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5-27 – Imagens da seção transversal de amostras de placas contendo os tribofilmes formados a partir das condições (a) FF (100 °C) e (b) FF (160 °C). As imagens superiores referem-se à ampliação de 60.000x, enquanto as inferiores foram adquiridas com 100.000x.



Fonte: Próprio autor.

Em geral, a espessura dos tribofilmes pode variar consideravelmente, a depender das condições de ensaio e dos lubrificantes. Em ensaios com óleo base aditivado com MoDTC, tribofilmes com espessura da ordem de 30 a 75 nm foram reportados (BEC et al., 2004), ao passo que tribocamadas derivadas do ZDDP podem alcançar espessuras da ordem de 50 a 200 nm (DAWCZYK et al., 2019; SPIKES, 2004). No caso de óleos completamente formulados, valores de espessura de tribofilme que variam de 20 a 140 nm foram relatados (BEC et al., 2004). Portanto, de forma genérica, é possível inferir que as medidas apresentadas na Tabela 5-5 são condizentes com a literatura.

Tabela 5-5 – Espessura dos tribofilmes resultantes dos ensaios com PM (100 °C), PM_EAC (100 °C), FF (100 °C) e FF (160 °C).

Condição de ensaio	Espessura dos tribofilmes (nm)
PM (100 °C)	75 ± 25
PM_EAC (100 °C)	50 ± 20
FF (100 °C)	55 ± 15
FF (160 °C)	130 ± 30

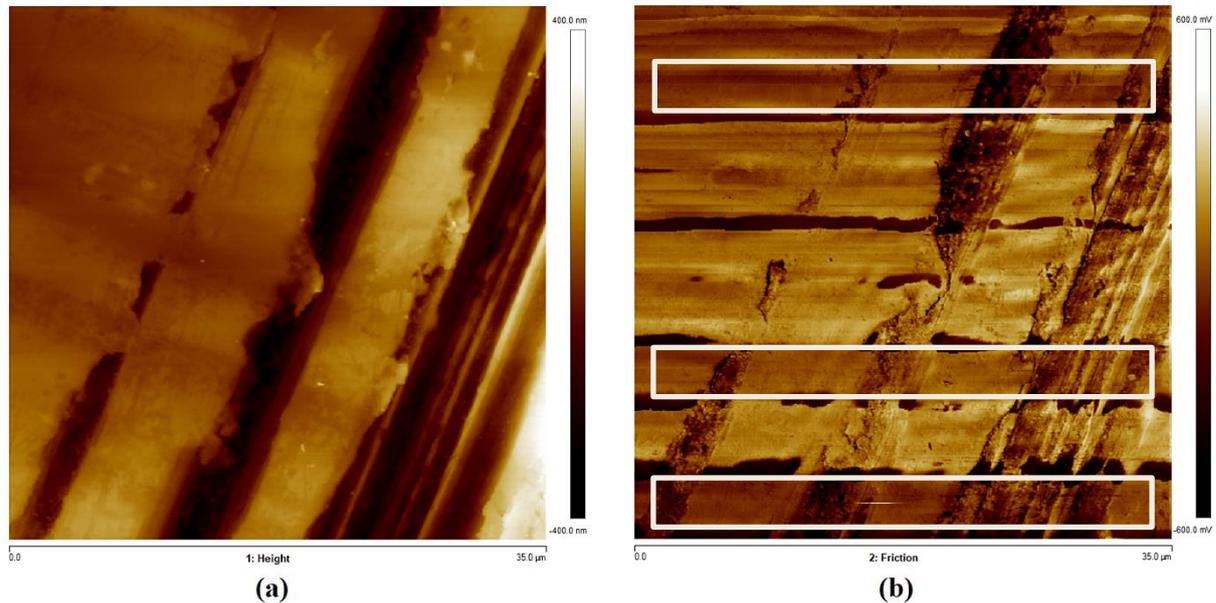
Fonte: Próprio autor.

De acordo com a Tabela 5-5, os tribofilmes mais espessos foram observados para a condição FF (160 °C), com um incremento notório em relação ao mesmo lubrificante ensaiado a 100 °C. Este efeito do aumento da temperatura em elevar a espessura de tribofilmes de óleos completamente formulados foi reportada anteriormente (COSTA; SPIKES, 2016). Ao comparar as condições PM (100 °C) e PM_EAC (100 °C), é possível afirmar que a inserção do EAC ao sistema ocasionou uma redução da espessura dos tribofilmes derivados do MoDTC. Neste ponto, outros autores (COSTA; SPIKES, 2016) relataram a mesma tendência ao investigar tribofilmes de ZDDP, contudo não foi encontrada referência equivalente para tribofilmes de MoDTC na literatura.

5.3.4. Caracterização mecânica dos tribofilmes

A Figura 5-28 exhibe os resultados de uma análise obtida por um microscópio de força atômica (AFM), conduzida no modo de força lateral, em uma amostra de placa ensaiada na condição PM (160 °C). Primeiramente, a região de análise foi escolhida em função de investigações prévias via Microscopia Raman, que revelaram a presença de MoS₂ na superfície desta. Na figura estão inclusas: (a) A imagem topográfica da região mencionada (Figura 5-28a), obtida por AFM de contato; e, (b) uma imagem referente à resposta do modo de força lateral (na mesma região). Sobre a última, é importante salientar que, na escala simétrica adotada (-600 a 600 mV), as regiões de mais baixo atrito estão associadas ao centro da escala - 0 mV (que representa a menor tendência à torção do cantiléver em comparação com os valores, positivos ou negativos, das extremidades), ou seja, com tons intermediários de marrom (Figura 5-28b). Por outro lado, regiões de coloração muito claras ou muito escuras podem ser consideradas, comparativamente, como sendo de atrito elevado. Mais especificamente, é possível notar que a camada com características de baixo atrito (neste caso, atribuída ao tribofilme de MoDTC) está presente em algumas faixas horizontais (como exemplo, algumas estão demarcadas por retângulos de contorno branco). Em adição, esta imagem sugere que a distribuição do tribofilme de MoDTC possui um caráter heterogêneo, o que está de acordo com análises prévias (tópico 5.3.2) e outros trabalhos publicados (GRAHAM; SPIKES; KORCEK, 2001).

Figura 5-28 - Imagens geradas por AFM, referentes a uma placa ensaiada na condição PM (160 °C), as quais são relativas à (a) topografia e (b) força lateral. A direção de deslizamento é horizontal em relação à figura e, perpendicular, às marcas de retífica. Os retângulos brancos, em (b), indicam regiões de baixo atrito.



Fonte: Próprio autor.

Na sequência, foram realizadas análises pela técnica AFM-QNM, a qual possibilita a geração de mapas com contraste de propriedades, obtidas por canais simultâneos de (1) topografia, (2) erro associado às alturas, (3) módulo elástico, (4) deformação, (5) adesão e (6) dissipação energética – armazenadas como informação no eixo z –, em função de um sistema de referência x-y de varredura. Desse modo, a intensidade das referidas propriedades é dada por uma escala de cores, sendo as mais claras relacionadas a maiores intensidades, enquanto o oposto é válido para as tonalidades mais escuras. Neste trabalho, a escolha da técnica foi baseada na possibilidade de contrastar as propriedades superficiais (sob a forma de mapa) de condições equivalentes, considerando o efeito da diluição de EAC ao óleo. Dessa forma, a Figura 5-29 e Figura 5-30 exibem análises via AFM-QNM, conduzidas em regiões contendo tribofilme de MoDTC, para as condições PM_EAC (160 °C) e PM (160 °C), respectivamente. A direção de deslizamento do ensaio de atrito é indicada por uma seta branca na imagem de topografia gerada.

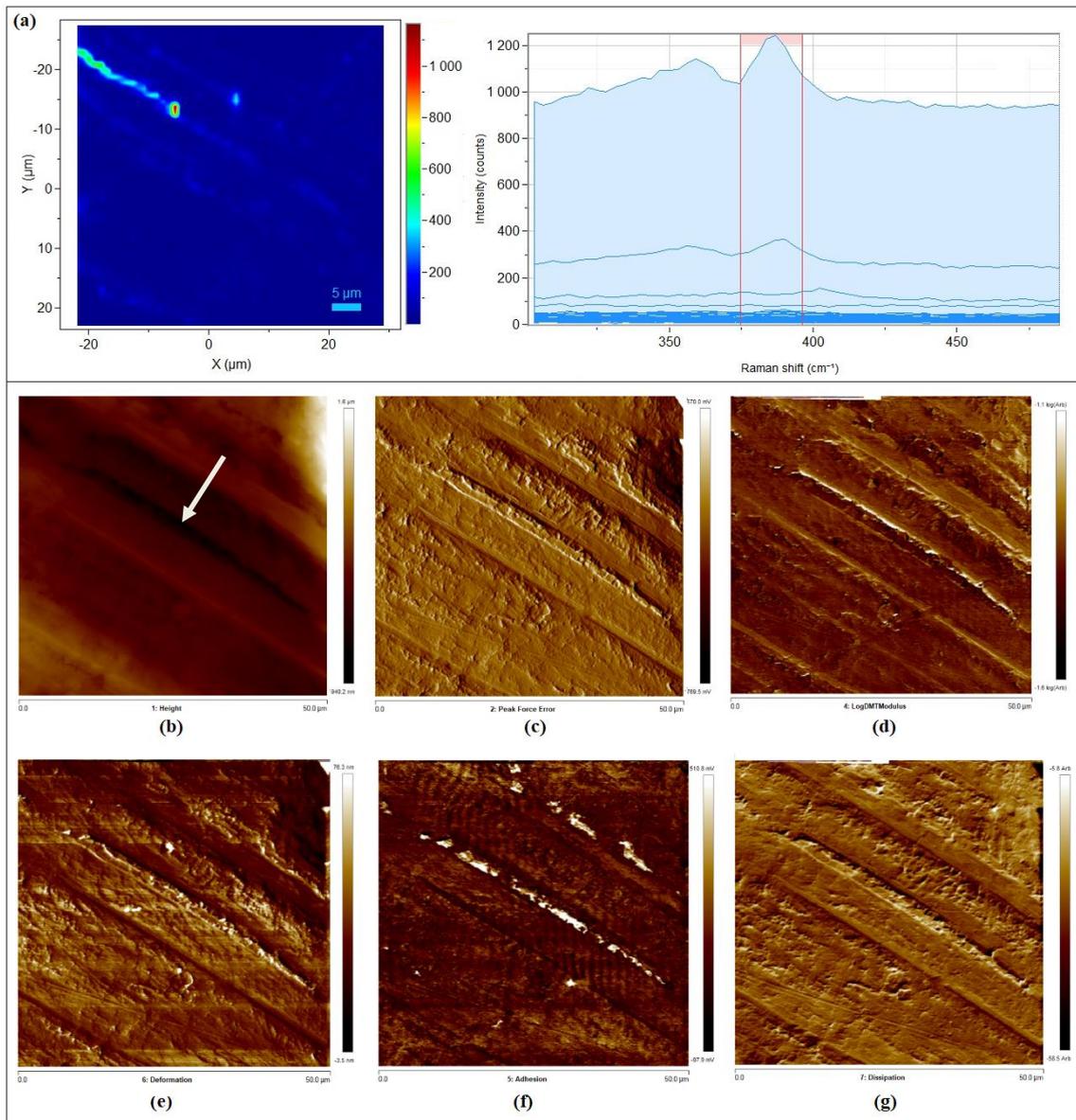
Para as condições mencionadas acima, vale lembrar que a resposta tribológica foi completamente distinta, conforme discutido em 5.2.1. Para o caso do ensaio PM_EAC (160 °C), dada a conclusão prévia de que o tribofilme foi degradado com o decorrer do tempo de

deslizamento, algumas poucas regiões contendo MoS_2 foram localizadas após os ensaios tribológicos. Neste contexto, a Figura 5-29a exibe uma região analisada por Microscopia Raman, a qual contém uma pequena área contendo o tribofilme derivado do MoDTC. Em adição, as Figura 5-29b-g são referentes aos mapas obtidos via AFM-QNM, sendo (b) topografia, (c) erro associado a topografia, (d) logaritmo do módulo elástico, (e) deformação, (f) adesão e (g) dissipação energética.

Primeiramente, a imagem relativa à topografia (Figura 5-29b) mostra que a tribocamada está localizada em uma região de alturas mais baixas em relação ao restante da área analisada, o que, em geral, é desfavorável para reduzir atrito. Além do mais, a pequena fração de área ocupada por tribofilme de MoS_2 também corrobora com os valores de atrito elevados obtidos ao final dos ensaios nesta condição, dado que uma área crítica mínima coberta por tribofilme é necessária para desempenhar algum papel neste sentido (GRAHAM; SPIKES; KORCEK, 2001; XU et al., 2018). Ainda sobre a região em que o tribofilme está presente, convém lembrar que MoDTC é decomposto preferencialmente em MoS_2 sob condições de contato e deslizamento relativo, o que ocorre principalmente em regiões localizadas nos picos das asperezas. Nestas condições, é provável que a camada foi formada e, então, removida e/ou deslocada com o decorrer do ensaio de atrito. Uma observação semelhante foi relatada recentemente (BALARINI et al., 2019). Esta hipótese explicaria a mudança de comportamento do atrito com o decorrer do ensaio.

Dentre os mapas indicados, o que apresenta o contraste de propriedade mais definido é aquele associado ao canal de adesão (Figura 5-29f), referente à própria adesão ponta-amostra. Neste sentido, o mapa indica que a região com presença de tribofilme apresenta alta adesão. Este resultado está de acordo com estudos sobre o caráter mecânico de nanocamadas de MoS_2 , sendo que, inclusive, alguns autores (BEC et al., 2004) relataram adesão de tribofilme proveniente do MoDTC em pontas de AFM usadas para a caracterização deste.

Figura 5-29 – Placa ensaiada com PM_EAC (160 °C), abrangendo um mapa gerado por Espectroscopia Raman (a) e os mapas via AFM-QNM para a mesma região, sendo correspondentes a (b) topografia, (c) erro associado a topografia, (d) logaritmo do módulo elástico, (e) deformação, (f) adesão e (g) dissipação energética. Nota: A seta em (b) indica o sentido de deslizamento do ensaio tribológico.

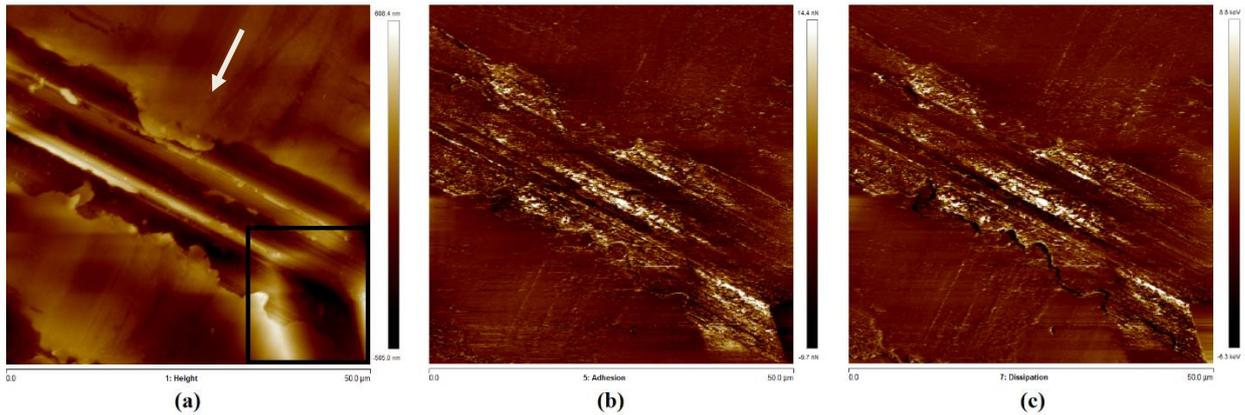


Fonte: Próprio autor.

Para a condição de teste PM (160 °C), uma região de tribofilme de MoDTC foi avaliada quanto à (a) topografia, (b) adesão e (c) dissipação energética (Figura 5-30). Em oposição ao ensaio anterior, é possível observar um contraste mais distribuído, mostrado em termos de adesão e dissipação energética. Neste caso, a dissipação energética pode estar relacionada com a plasticidade associada à tribocamada formada, o que também é discutido a partir de resultados de ensaios de nanoindentação presentes ao longo deste capítulo. Mais uma vez, este resultado

condiz com as baixas propriedades mecânicas atribuídas a esse tribofilme (BEC et al., 2004), o que sugere uma camada caracteristicamente macia.

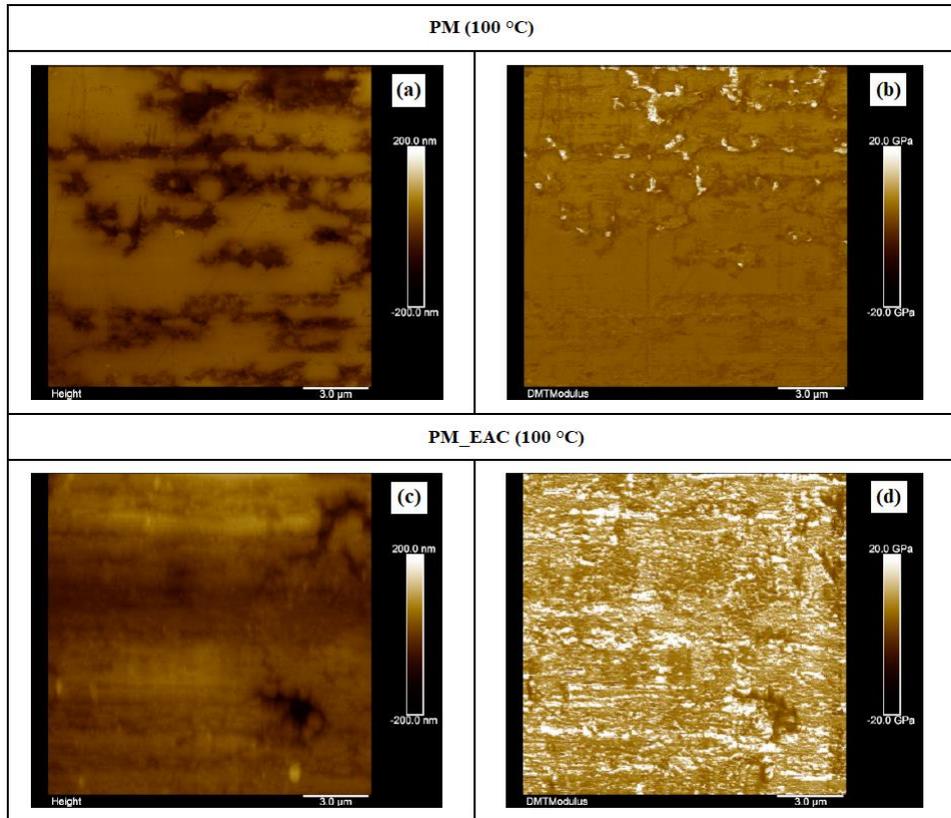
Figura 5-30 – Imagens geradas via AFM-QNM para a condição PM (160 °C), as quais representam mapas com informações de (a) topografia, (b) adesão ponta-amostra e (c) dissipação energética. Nota: Em relação a (a), o quadro em preto indica uma marca de microindentação, utilizada unicamente para fins de demarcação da região de interesse, enquanto a seta mostra o sentido de deslizamento do ensaio tribológico.



Fonte: Próprio autor.

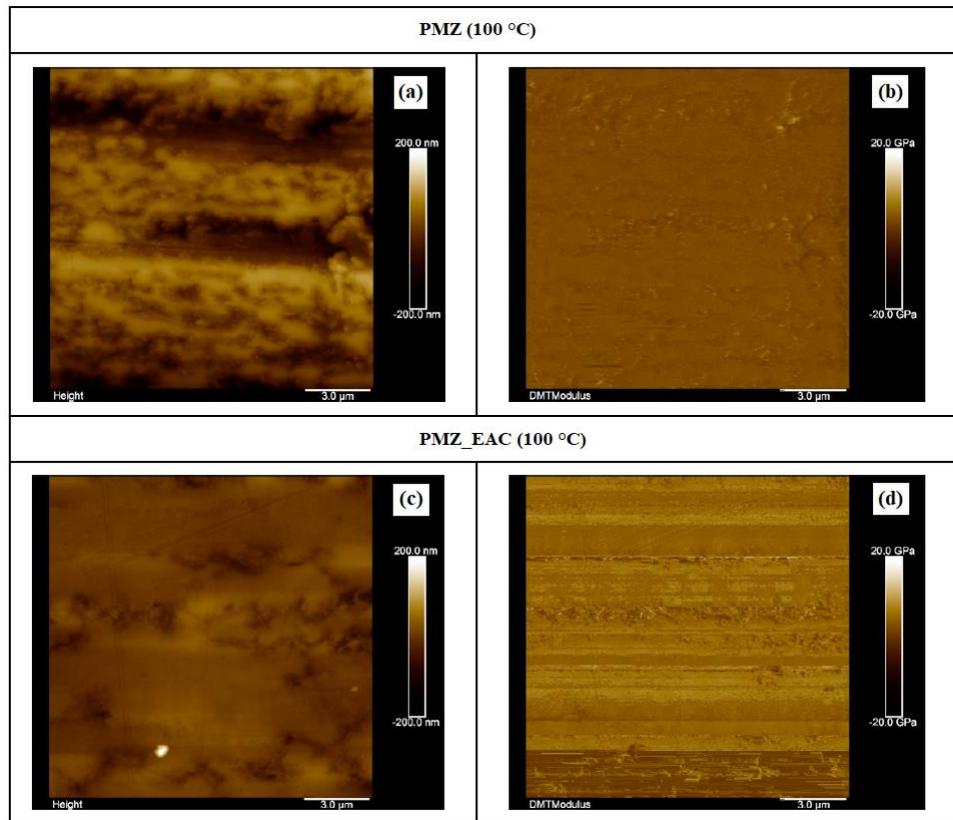
Até este estágio do presente capítulo, pode-se dizer que as análises apresentadas tiveram um caráter exploratório e qualitativo. Dito isso, visando comparar os tribofilmes gerados em ensaios com e sem diluição de etanol, os parâmetros e escalas foram fixadas para investigações subsequentes. Em mais detalhes, o modo QNM foi usado com foco no canal referente ao módulo de Young. Em paralelo, a metodologia de *Force Volume* foi aplicada, analogamente, com o intuito de caracterizar a mesma propriedade em áreas contendo os tribofilmes. As Figura 5-31 e Figura 5-32 exibem os resultados obtidos pelo QNM para os lubrificantes PM e PMZ. Para ambos os óleos, ao contrastar os mapas referentes ao módulo elástico (Figura 5-31b contra Figura 5-31d; e Figura 5-32b contra Figura 5-32d) é possível notar uma maior concentração de regiões mais claras para as condições contaminadas com EAC em relação ao óleo *fresh*. Portanto, infere-se que os ensaios contaminados resultaram em tribofilmes com valores mais elevados de módulo de elasticidade. Esta afirmação condiz com os resultados obtidos via AFM-FV, os quais foram inseridos no Anexo B. Neste ponto, contudo, vale salientar a necessidade de uma maior amostragem para análises via AFM-FV, objetivando validar, com maior acuidade, os resultados obtidos pela técnica.

Figura 5-31 – Análises de AFM-QNM para ensaios com o lubrificante PM a 100 °C, sendo (a) topografia e (b) módulo de elasticidade para a condição *fresh*; (c) topografia e (d) módulo de elasticidade para a condição contaminada.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5-32 – Análises de AFM-QNM para ensaios com o lubrificante PMZ a 100 °C, sendo (a) topografia e (b) módulo de elasticidade para a condição *fresh*; (c) topografia e (d) módulo de elasticidade para a condição contaminada.

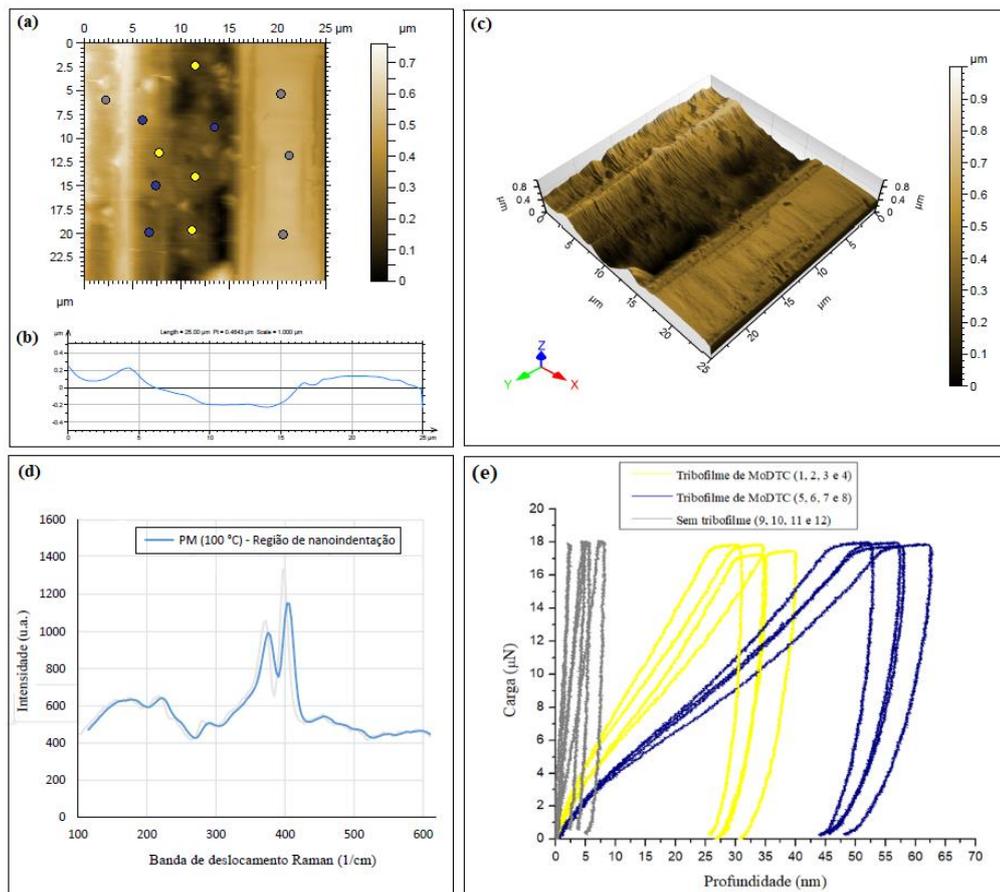


Fonte: Próprio autor.

Na sequência, algumas regiões contendo tribofilmes foram identificadas, demarcadas e ensaiadas por nanoindentação instrumentada. A Figura 5-33 mostra alguns resultados obtidos via nanoindentação instrumentada, com carga normal máxima de 20 μN , em uma amostra de placa ensaiada com óleo PM a 100 °C. Mais especificamente, nesta figura estão representadas as imagens de SPM da região analisada (a-c), espectro Raman correspondente (d) e as curvas carregamento-descarregamento (chamadas, popularmente, de curvas P-h) obtidas para essa condição (e). Em curvas obtidas por ensaios de nanoindentação, a área contida entre as curvas de carregamento e descarregamento é uma medida de energia plástica. Portanto, ao fixar uma mesma carga normal para dois materiais hipotéticos, em termos de comparação, quanto mais duro for um dado material, menor será a referida área (BHATTACHARYYA et al., 2017). Portanto, ao contrastar os resultados obtidos em regiões com (curvas 1-8) e sem (curvas 9-12) a presença de tribofilme de MoDTC, é correto afirmar que esta tribocamada apresenta comportamento altamente plástico e dureza reduzida. Ao investigar tribofilmes de MoDTC,

formados a partir de ensaios tribológicos com óleo base e MoDTC, outros pesquisadores (BEC et al., 2004) relataram um comportamento mecânico semelhante ao descrito neste parágrafo. Neste ponto, vale um adendo: Uma vez que a magnitude das profundidades máximas é superior a 10% da espessura dos tribofilmes investigados, existe ainda o efeito do substrato nas respostas obtidas via ensaios de nanoindentação (TABOR, 1951).

Figura 5-33 – Imagens de SPM em (a) 2D e o respectivo (c) perfil médio de rugosidade obtido na direção Leste-Oeste. (c) Imagem tridimensional obtida por SPM; (d) Espectro Raman relativo à região analisada e (e) curvas de carga-deslocamento em função da posição das indentações, conforme indicado em (a).



Fonte: Próprio autor.

Em adição, a Figura 5-34 exibe resultados de nanoindentação para a condição PM (160 °C), em uma região de 5 x 5 μm, com elevadas intensidades de MoS₂ identificadas por microscopia Raman (Figura 5-34b). Novamente, a tribocamada apresentou um comportamento mecânico altamente plástico, sendo que, para a mesma carga usada no caso anterior, elevadas

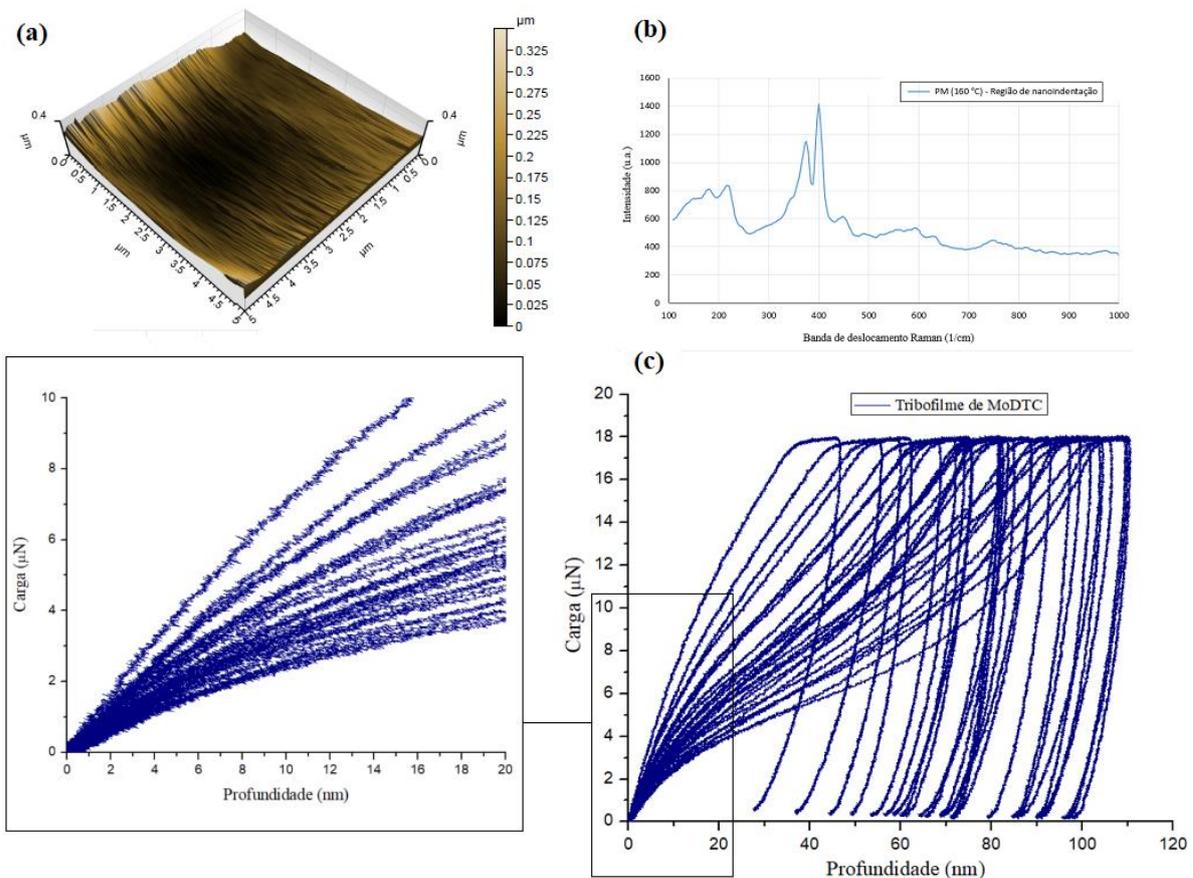
profundidades foram alcançadas (Figura 5-34d). Neste contexto, existem pelo menos duas explicações plausíveis para este comportamento: (i) A temperatura mais alta utilizada neste ensaio (160 °C), em comparação ao caso anterior (100 °C), pode ter gerado tribofilmes mais espessos, o que resultou no comportamento altamente plástico característico das tribocamadas de MoDTC (BEC et al., 2004); (ii) As maiores profundidades de penetração, com valores máximos da faixa de 70 a 110 nm, são relativas às medições realizadas nas regiões mais próximas às bordas da imagem de SPM, mostrada em Figura 5-34a. Em outras palavras, foi observado que os ensaios conduzidos nas regiões de topografia com aspecto irregular, com maior inclinação, resultaram em penetrações de ensaio consideravelmente superiores. Desse modo, é provável que a topografia, mesmo nesta escala, possua alguma influência sobre os resultados em questão.

De forma mais detalhada, em relação a (i), uma vez que a decomposição do MoDTC em MoS₂ é proveniente de reações triboquímicas, a temperatura é um parâmetro que desempenha um peso expressivo sobre a taxa de reação. Inclusive, alguns modelos de formação e crescimento de tribofilmes de MoDTC pressupõem que esta relação é exponencial. Em adição, conforme analogia baseada em estudos de Espectroscopia Raman, considerando a correlação entre a intensidade dos picos E_{2g}¹ e A_{1g}, a distância média entre os mesmos e o número de camadas correspondentes de MoS₂ (BALARINI et al., 2019; LEE; CHEONG, 2018), é possível que as intensidades mais elevadas sejam referentes a tribofilmes mais espessos – considerando que os parâmetros de medição foram idênticos. Portanto, é provável que os tribofilmes analisados para a condição PM (160 °C) apresentem maior espessura em comparação à condição PM (100 °C), o que pode ter motivado a diferença de comportamento observado nas curvas representadas em Figura 5-33e e Figura 5-34c. Neste ponto, vale a lembrança que os tribofilmes derivados do óleo FF tiveram um acréscimo notório de espessura ao comparar os ensaios realizados a 100 e 160 °C (Tabela 5-5).

Sobre a hipótese (ii), conforme apresentado na revisão da literatura (Figura 3-12), ensaios de nanoindentação realizados em topografias distintas – no centro e na extremidade de uma estrutura *pad-like* de um tribofilme de ZDTP – resultaram em variações superiores à 50% em relação à profundidade máxima de indentação, além de mais de 100% em relação aos valores de módulo de elasticidade medidos (NICHOLLS et al., 2005). Um comportamento similar em relação ao tribofilme oriundo do ZDDP foi abordado em outra publicação (GRAHAM; MCCAGUE; NORTON, 1999). Retornando à Figura 5-33, é possível observar que as curvas em azul (Figura 5-33e), que também foram obtidas de regiões topográficas irregulares (Figura

5-33a), com inclinações superiores às das curvas em amarelo, resultaram em profundidades de penetração consideravelmente superiores – aproximadamente, o dobro do valor. Portanto, existe a hipótese de que a própria topografia superficial apresenta influência nas medições do presente trabalho. Finalmente, vale destacar que a hipótese (i) não invalida a (ii) e, portanto, existe ainda a possibilidade de um efeito combinado entre as duas proposições.

Figura 5-34 – Análises de (a) SPM, (b) Espectroscopia Raman e (c) nanoindentação instrumentada em uma amostra de placa ensaiada com óleo PM a 160 °C, com ampliação na região inicial do carregamento.

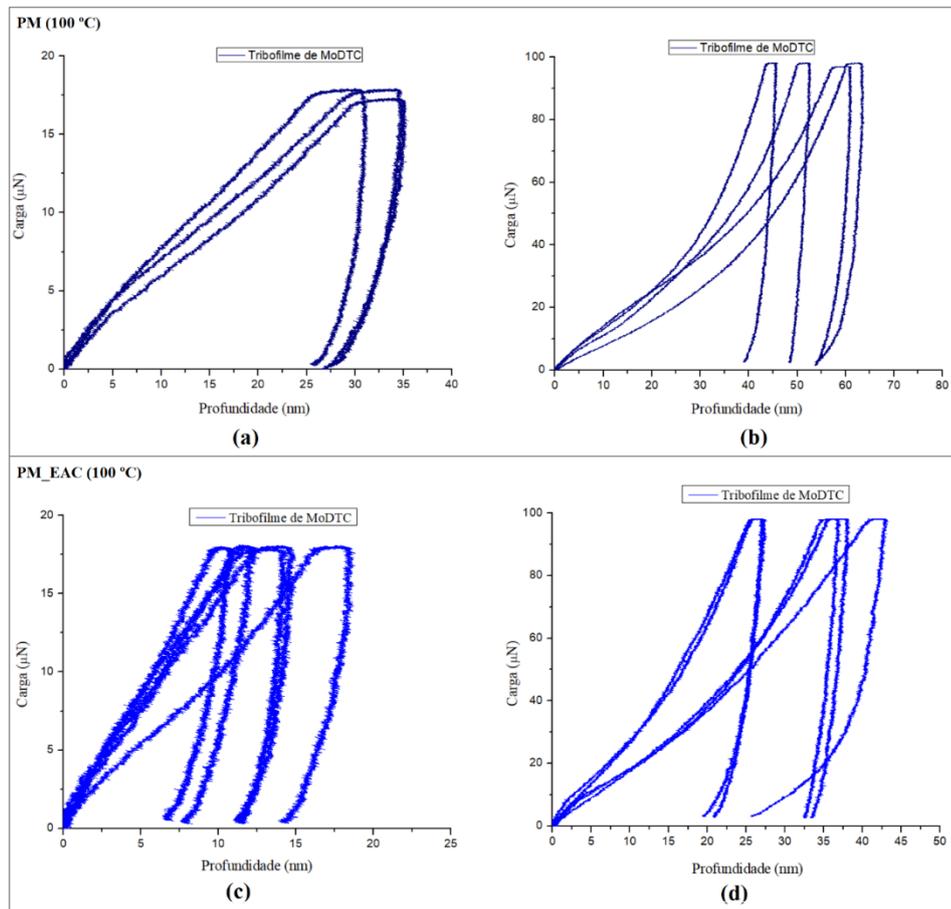


Fonte: Próprio autor.

A Figura 5-35 ilustra uma série de curvas de ensaios de nanoindentação (carga normal máxima de 20 e 100 μN) obtidas em regiões desgastadas com aspecto de *plateau* (consideravelmente planas), contendo tribofilmes de MoDTC, para ensaios realizados com o lubrificante PM. Neste ponto, é importante mencionar que a condição PM_EAC (160 °C), excepcionalmente, não foi incluída nessas análises, pois os tribofilmes de MoDTC foram minimamente detectados em

amostras testadas nessa condição. Em relação aos resultados exibidos nesta figura, é possível observar que as profundidades alcançadas em amostras relativas a ensaios com contaminação foram inferiores em comparação com ensaios com óleo sem diluição de EAC. Conforme mostrado anteriormente (Figura 5-23), a detecção de MoS_2 foi reduzida nesta última condição, além de uma oxidação superficial mais pronunciada, o que sugere que a maior dureza medida neste caso – em comparação com as condições sem contaminação – pode ser atribuída a um efeito mais pronunciado da influência da camada de óxidos gerada e/ou substrato.

Figura 5-35 – Curvas de nanoindentação (20 e 100 μN) em regiões contendo tribofilmes de MoDTC, sendo as medições realizadas em amostras ensaiadas com óleo novo (a-b) e contaminado (c-d) a 100 °C. A coluna da esquerda refere-se aos ensaios com carga de 20 μN , enquanto a da direita aos ensaios com 100 μN .

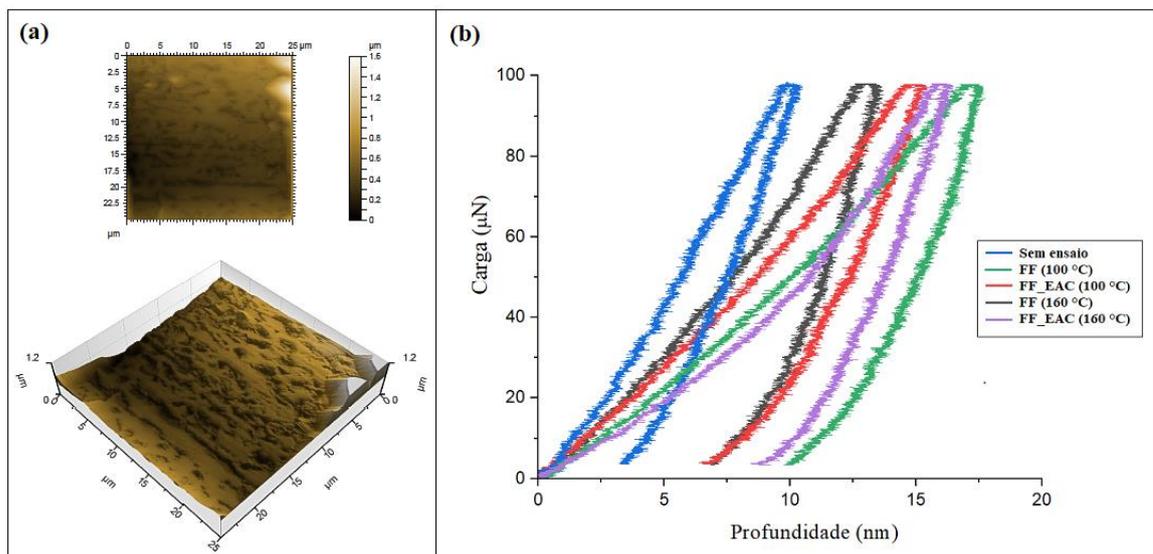


Fonte: Próprio autor.

Para o caso dos tribofilmes derivados do ZDDP e suas combinações, gerados em ensaios com os óleos PMZ e FF, a carga normal máxima aplicada nos ensaios de nanoindentação foi de 100

μN . Esta escolha foi embasada em ensaios preliminares somado ao fato de que estes tribofilmes são caracteristicamente mais resistentes – mecanicamente – que as tribocamadas geradas, simplesmente, a partir do MoDTC. Neste contexto, os resultados obtidos para o óleo FF são exibidos na Figura 5-36. Na imagem de SPM (Figura 5-36a), é possível observar a morfologia *pad-like* (previamente apresentado na Figura 3-12), característica de tribofilmes formados a partir do ZDDP e aditivos AW correlatos. Conforme mostrado em análises de MEV-EDS, estas tribocamadas apresentaram aspecto homogêneo e teores consideráveis de P e Zn. Em adição, vale destacar que tribofilmes à base de Mo também foram detectados nesta condição (MEV-EDS/Espectroscopia Raman), aparentemente combinados às estruturas *pad-like* derivadas do ZDDP (tópico 5.3.2). Esta observação, que também é válida para ensaios com o lubrificante PMZ, é condizente com outros trabalhos publicados (GRAHAM; MCCAGUE; NORTON, 1999; NICHOLLS et al., 2005; SPIKES, 2004).

Figura 5-36 – (a) Imagens de SPM (2D e 3D) de tribofilme formado em superfície de aço AISI H13 ensaiada com óleo FF a 100 °C e (b) as respectivas medições de nanoindentação no aço e nos tribofilmes resultantes para as diferentes condições do lubrificante.

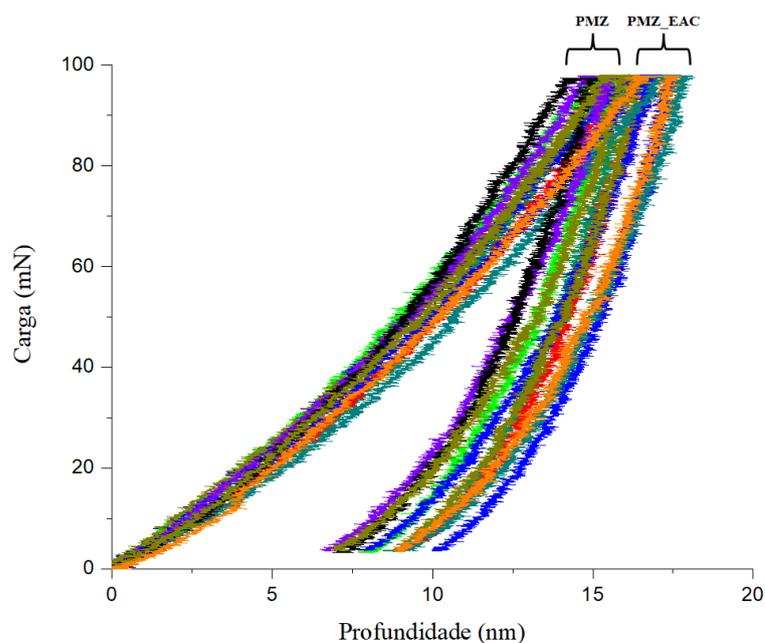


Fonte: Próprio autor.

Em termos de comportamento mecânico (Figura 5-36b), é possível notar que as profundidades de penetração máximas são inferiores em comparação às da condição equivalente com lubrificante PM. Este resultado era previsto, uma vez que o uso combinado de MoDTC e ZDDP na formulação de óleos resulta em um tribofilme misto, mais espesso e resistente, no qual os

fosfatos – provenientes da ativação do ZDDP – acomodam as nanocamadas de MoS₂ (MORINA; ZHAO; MOSSELMANS, 2014). Uma vez que os fosfatos em questão apresentam dureza superior ao MoS₂ (BEC et al., 2004; GUERRET-PIÉCOURT et al., 2000; TONCK et al., 1999), o filme completo apresenta maior dureza em comparação ao tribofilme derivado unicamente do MoDTC. Em relação às condições contaminadas com EAC, mais uma vez, as penetrações foram caracteristicamente baixas, sobretudo quando contrastado com resultados obtidos a partir do lubrificante PM. Este resultado está de acordo com as curvas equivalentes para os ensaios realizados com o óleo PMZ, conforme na Figura 5-37.

Figura 5-37 – Curvas de nanoindentação com carga normal de 100 μ N obtidas para as diferentes condições do óleo PMZ a 100 °C.



Fonte: Próprio autor.

Em relação aos resultados obtidos para o óleo PMZ, vide Figura 5-37, é possível notar uma alta correlação entre as réplicas dos ensaios de nanoindentação. Além disso, o formato das curvas apresenta semelhança com as propostas pelo método de Oliver e Pharr (PHARR; OLIVER, 1992). Por este motivo, foi possível extrair as propriedades a partir da metodologia em questão, ao contrário das curvas correspondentes para os tribofilmes de MoDTC (Figura 5-35). Neste ponto, os tribofilmes referentes aos ensaios PMZ (100 °C) resultaram em valores de dureza e módulo elástico de $4,7 \pm 1,2$ e 134 ± 22 GPa, respectivamente. Analogamente, para a condição

PMZ_EAC (100 °C), as mesmas propriedades foram de $3,9 \pm 0,7$ e 148 ± 20 GPa, respectivamente. Portanto, estatisticamente falando, estas propriedades são equivalentes para ambas as condições testadas. Entretanto, ao considerar os valores médios do módulo elástico, é possível afirmar que estes indicam a tendência de aumento desta propriedade, conforme também constatado pelas análises via AFM_QNM (Figura 5-32). Por fim, é importante destacar que o valor do módulo de elasticidade medido para a condição PMZ (100 °C) é equivalente a resultados publicados por outros autores (NICHOLLS et al., 2003).

As Tabela 5-6 e Tabela 5-7 reúnem os resultados obtidos para as propriedades dos tribofilmes investigados nesta seção, as quais foram calculadas em função das parcelas de energia elástica (W_e) e plástica (W_p) relacionada aos ensaios, sendo que a metodologia completa está descrita na literatura (TUCK et al., 2001b). Esta escolha foi baseada principalmente pelo formato das curvas de ensaios de nanoindentação obtidas neste trabalho, que, majoritariamente, não são aplicáveis ao método de Oliver e Pharr (PHARR; OLIVER, 1992). A razão entre a energia plástica (W_p) e energia total (W_t) relativa aos ensaios de nanoindentação, presente nas tabelas em questão, é um indicativo do caráter plástico dos filmes avaliados (VENKATESH et al., 2000). Neste ponto, é possível perceber uma diferença nítida entre o comportamento mecânico das tribocamadas de MoDTC em relação às derivadas do ZDDP e outros aditivos, sendo a primeira de caráter consideravelmente mais plástico. Além disso, referente às propriedades dos tribofilmes derivados de ensaios com o lubrificante PMZ, vale mencionar a correlação entre os resultados obtidos pelo método de Oliver e Pharr (parágrafo anterior) e pela metodologia de energia (Tabela 5-7).

Tabela 5-6 – Propriedades mecânicas dos tribofilmes de MoDTC formados a partir do lubrificante PM. Os resultados foram obtidos a partir de ensaios de nanoindentação com carga normal máxima de 20 μ N. Nota: *A condição PM (160 °C) não foi ensaiada por não ter gerado regiões de tribofilmes suficientemente homogêneos para as análises.

Condição de ensaio	Tribofilme de MoDTC		
	W_p/W_t	E_r (GPa)	H (GPa)
PM (100 °C)	0,89	$11,73 \pm 4,77$	$0,12 \pm 0,05$
PM (160 °C)	0,90	$4,45 \pm 1,62$	$0,04 \pm 0,02$
PM_EAC (100 °C)	0,90	$162,91 \pm 47,70$	$0,75 \pm 0,25$
PM_EAC (160 °C)*	-	-	-

Fonte: Próprio autor.

Tabela 5-7 – Propriedades dos tribofilmes formados a partir de ensaios com os óleos lubrificantes PMZ e FF. Os resultados foram obtidos a partir de ensaios de nanoindentação com carga normal máxima de 100 μ N.

Condição de ensaio	Tribofilmes de MoDTC/ZDDP e MoDTC/ZDDP+		
	Wp/Wt	Er (GPa)	H (GPa)
PMZ (100 °C)	0,54	135,12 \pm 24,92	4,9 \pm 0,73
PMZ_EAC (100 °C)	0,56	150,71 \pm 29,34	4,1 \pm 0,66
FF (100 °C)	0,63	170,77 \pm 52,9	4,81 \pm 1,13
FF (160 °C)	-	-	-
FF_EAC (100 °C)	0,61	187,60 \pm 40,23	5,44 \pm 1,3
FF_EAC (160 °C)	0,73	158,93 \pm 41,12	3,85 \pm 1,79

Fonte: Próprio autor.

Em tribofilmes de MoDTC, pesquisadores (BEC et al., 2004) apresentaram valores de dureza (H) na faixa de 0,02 a 0,1 GPa e módulo de elasticidade reduzido (Er) na faixa de 7–8 GPa (considerando o procedimento de lavagem de amostras mais próximo ao adotado neste trabalho – sem o uso do heptano), para profundidades de penetração da ordem de 40-50 nm e espessura do tribofilme estimada entre 30 e 75 nm. Portanto, em comparação com os valores de H medidos (Tabela 5-6), variando de 0,07–0,17 GPa para a condição PM (100 °C) e 0,02–0,06 GPa para a condição PM (160 °C), é possível afirmar que estes estão condizentes com o trabalho citado. Inclusive, os valores de Er medidos para o tribofilme de MoDTC também apresentaram correlação razoável, apesar de não estar claro qual o procedimento de limpeza foi usado para a obtenção dos valores de 7–8 GPa informados na mesma publicação (BEC et al., 2004). No presente trabalho, vale lembrar ainda que a espessura dos tribofilmes de MoDTC para a condição PM (100 °C) foi da faixa de 50 a 100 nm, isto é, mais espesso que o relatado no trabalho referenciado (BEC et al., 2004).

Para o caso específico do ensaio PM_EAC (100 °C), em que o efeito do etanol sobre a propriedade da tribocamada de MoDTC foi avaliado, os valores de dureza e módulo elástico foram superiores em relação ao tribofilme formado a partir do óleo na condição de novo. Uma possível explicação é que, como o etanol foi prejudicial à formação das nanocamadas de MoS₂ e aumentou a taxa de oxidação nos ensaios com EAC (discutido no tópico 5.3.2), sugere-se que a camada de óxido/substrato esteja, em conjunto, influenciando de forma mais significativa nas medições realizadas. Este argumento ainda pode ser relacionado com a redução da espessura

do tribofilme formado ao se incluir a diluição de EAC, vide Tabela 5-5. Adicionalmente, este resultado está de acordo com análises realizadas via AFM_QNM (Figura 5-31).

Sobre os tribofilmes formados a partir do óleo FF e PMZ (Tabela 5-7), é nítido observar que as propriedades mecânicas, realmente, são superiores em relação aos tribofilmes gerados pelo óleo PM. Este resultado, por si só, já está de acordo com investigações preliminares que comparam as características distintas entre tribofilmes de MoDTC e tribocamadas mais duras, formadas a partir de aditivos antidesgaste, tais como ZDDP, ZDTP, ZnDTP e outros (BEC et al., 2004; BEC; TONCK, 1996; DEMMOU et al., 2006; GRAHAM; MCCAGUE; NORTON, 1999; NICHOLLS et al., 2005).

Ao contrastar os óleos PMZ e FF, de um modo geral, nota-se que ambos apresentam tribofilmes de propriedades similares, entretanto o tribofilme derivado do óleo FF se mostrou caracteristicamente mais plástico (dado pelo parâmetro W_p/W_t). Para fins de comparação, o óleo FF apresenta boa correlação com o óleo completamente formulado investigado em outra publicação (BEC et al., 2004), uma vez que este último foi definido como sendo composto por MoDTC, ZDTP, dispersantes e detergentes. Desse modo, as propriedades de ambos foram comparadas para uma mesma faixa de profundidades de penetração (20 a 25 nm) e procedimento de lavagem similar. Desse modo, a dureza correspondente foi de 4–5 GPa no óleo tratado na literatura (BEC et al., 2004), em comparação com valores de H da ordem de 3,7–5,9 GPa obtidos no presente trabalho. Portanto, os valores apresentaram boa correlação com a literatura. Inclusive, esta faixa de valor é condizente com a camada mais externa de óxidos e sulfetos ($\sim 4,7$ GPa) que se formam, em muitos casos, combinados a tribofilmes de aditivos ZDPs (TONCK et al., 1999), o que também está de acordo com os valores correspondentes para a condição PMZ (100 °C).

Finalmente, fazendo um paralelo geral dos resultados obtidos nesta seção, conclui-se que as investigações resultaram em valores de propriedades condizentes com a literatura para óleos na condição *fresh*, levando em consideração que os parâmetros e metodologias não foram exatamente iguais entre os trabalhos comparados. Ademais, é imprescindível ressaltar que, ao contrário da literatura, este trabalho estende as análises aos tribofilmes gerados a partir de lubrificantes com contaminação de EAC. Além disso, é válido acrescentar que as medições de propriedades mecânicas dos tribofilmes, consideradas semiquantitativas, foram satisfatórias para a conclusão deste trabalho, dados os desafios experimentais que envolveram este projeto, tais como a distribuição heterogênea em termos de formação, composição e propriedades das

tribocamadas estudadas, além de, sobretudo, as espessuras muito reduzidas. Neste ponto, é importante salientar que, muito provavelmente, existe um efeito do substrato em relação às medidas apresentadas – assim como em outras publicações relacionadas ao tema. Desse modo, algumas sugestões para trabalhos futuros são listadas no Capítulo 7.

6. Conclusões

Neste trabalho, ensaios tribológicos – em condição de movimento alternado e lubrificado – foram realizados com o objetivo de avaliar o efeito da diluição de etanol em óleos lubrificantes. Em linhas gerais, a influência do etanol foi avaliada em termos do desempenho tribológico, da ativação dos aditivos MoDTC e ZDDP e, principalmente, das propriedades mecânicas dos tribofilmes formados a partir dos mesmos. Desse modo, seguem as conclusões resultantes:

- O óleo FF alcançou valores de coeficiente de atrito equivalentes ($\mu \sim 0,08$) para todas as condições testadas, incluindo ambas as temperaturas e condições de contaminação do lubrificante;
- O óleo PM foi significativamente influenciado pela adição de EAC, sendo que a condição PM (160 °C) alcançou valores estáveis de μ da ordem de 0,09, contra os valores da ordem de 0,19 para a condição equivalente contaminada – PM_EAC (160 °C);
- A adição de etanol aos óleos PMZ e FF, aparentemente, foi nociva aos tribofilmes de ZDDP, uma vez que os teores de P e Zn medidos foram inferiores em relação a condição *fresh*;
- No lubrificante FF, a ativação do MoDTC não foi impactada pela diluição de EAC ao óleo. Por outro lado, este impacto foi relevante para o lubrificante PM, no qual foi notada uma redução significativa de regiões contendo MoS₂ nas trilhas de desgaste;
- Em todos os casos, o desgaste foi potencializado pelo acréscimo de EAC ao lubrificante;
- Os tribofilmes resultantes do lubrificante PM tiveram uma redução de espessura ao se incluir a diluição de EAC ao óleo;
- A espessura dos tribofilmes gerados a partir do óleo completamente formulado foram superiores em ensaios na condição FF (160 °C) em comparação a FF (100 °C);
- O tribofilme de MoDTC apresentou comportamento mecânico altamente plástico ($W_p/W_t \sim 0,90$), com valores médios de dureza (H) e módulo de elasticidade reduzido (Er) da ordem de 0,08 GPa e 8 GPa, respectivamente;
- O tribofilme formado pelo óleo FF apresentou propriedades mecânicas superiores, $W_p/W_t \sim 0,60$, com valores médios de H e Er de, aproximadamente, 4 e 160 GPa, respectivamente;

- Os tribofilmes gerados pelo lubrificante PMZ apresentaram valores médios de H e Er semelhantes ao do óleo FF;
- O tribofilme de MoDTC, formado a partir de um ensaio com óleo contaminado com EAC, apresentou um aumento de dureza ($H \sim 0,75$ GPa) em relação à condição equivalente sem contaminação ($H \sim 0,12$ GPa);
- A adição de EAC resultou em um aumento do módulo de elasticidade nos tribofilmes oriundos dos ensaios com lubrificantes PM e PMZ.

7. Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar análises de técnicas mais específicas para a detecção de tribofilmes de ZDDP, como o XPS, com o intuito de obter uma caracterização adicional em relação aos compostos formados neste filme;
- Novas análises de AFM, visando obter maior resolução em ensaios de nanoindentação e, desse modo, reduzir a influência do substrato através do controle mais rigoroso das profundidades de penetração;
- Buscar fontes na literatura e/ou desenvolver uma metodologia que seja capaz de tratar com mais acuidade as medidas de propriedades mecânicas de filmes de espessura nanométrica e formados por materiais distintos. Existem alguns métodos para interpretar resultados de propriedades mecânicas combinadas, porém é necessário avançar mais neste sentido.

8. Referências

ACEA. **Position Paper: Post-2021 CO2 Regime for Passenger Cars** September 2017. [s.l.] European Automobile Manufacturers' Association (ACEA), 2017.

ACERO, J. S. R. **Influência do acabamento superficial no desempenho de lubrificantes de motor novos e usados em automóveis abastecidos com E22 e E100**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2015a.

ACERO, J. S. R. **Influência do acabamento superficial no desempenho de lubrificantes de motor novos e usados em automóveis abastecidos com E22 e E100**. [s.l.: s.n.].

ACERO, J. S. R. **Redução de atrito em motores de combustão interna com o uso do aditivo MoDTC: efeitos do material, acabamento da superfície e diluição de etanol**. [s.l.: s.n.].

ACERO, J. S. R. **Redução de atrito em motores de combustão interna com o uso do aditivo MoDTC: efeito da diluição de etanol**. São Paulo: [s.n.].

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

ANFAVEA. **Resultados de abril e do primeiro quadrimestre de 2019** Carta mensal de maio/2019. São Paulo, SP: Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA), 2019.

ANP. **Resolução ANP nº 19 - RANP 19**. [s.l.] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), 2015.

ASM HANDBOOK. **ASM Handbook, Vol. 18. Friction, lubrication and wear technology**. [s.l.: s.n.].

BALARINI, R. et al. Comparison of unidirectional and reciprocating tribometers in tests with MoDTC-containing oils under boundary lubrication. **Tribology International**, 2019a.

BALARINI, R. et al. Comparison of unidirectional and reciprocating tribometers in tests with MoDTC-containing oils under boundary lubrication. **Tribology International**, n. July 2018, p. 1–10, 2019b.

BALÁŽ, P. **Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering**. [s.l.] Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.

BEC, S. et al. Synergistic effects of MoDTC and ZDTP on frictional behaviour of tribofilms at the nanometer scale. **Tribology Letters**, v. 17, n. 4, p. 797–809, 2004.

BEC, S.; TONCK, A. Nanometer Scale Mechanical Properties of Tribochemical Films. **Tribology Series**, v. 31, p. 173–184, 1996.

BECKER, E. P. Trends in tribological materials and engine technology. **Tribology International**, v. 37, n. 7, p. 569–575, 2004.

BELINCANTA, J.; ALCHORNE, J. A.; SILVA, M. T. DA. The Brazilian experience with ethanol fuel: aspects of production, use, quality and distribution logistics. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 04, p. 1091–1102, 2016.

BHATTACHARYYA, A. S. et al. Nanoindentation and Scratch test on Thin Film Energy Materials. **Current Smart Materials**, v. 2, n. 1, p. 39–43, 2017.

BHUSHAN, B. **Handbook of Micro/Nano Tribology**. 2nd. ed. [s.l.] CRC Press, 1998.

BHUSHAN, B. **Modern Tribology Handbook, Two Volume Set**. 1st. ed. Boca Raton: CRC Press, 2000.

BHUSHAN, B. **Introduction to Tribology**. 1st. ed. [s.l.] Wiley, 2002.

BHUSHAN, B. **Introduction to Tribology**. 2nd. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2013a.

BHUSHAN, B. **Principles and Applications of Tribology**. 2nd. ed. [s.l.] Wiley, 2013b.

BLAU, P. J. The significance and use of the friction coefficient. **Wear**, v. 34, n. 2001, p. 585–591, 2008.

BLOCH, H.; BANNISTER, K. **Practical lubrication for industrial facilities**. 3rd. ed. [s.l.] The Fairmont Press, 2016.

BRUCE, R. W. **HANDBOOK of LUBRICATION and TRIBOLOGY**. Second ed. [s.l.] CRC Press, 2012. v. II

BUTT, H. J.; KAPPL, M. **Surface and Interfacial Forces**. [s.l.] WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

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

CHEN, J. M.; WANG, C. S. Second order Raman spectrum of MoS₂. **Solid State Communications**, v. 14, n. 9, p. 857–860, 1974.

CORDEIRO, T. C. et al. Hydrous ethanol – gasoline blends – Combustion and emission investigations on a Flex-Fuel engine. **Fuel**, v. 97, p. 796–804, 2012.

COSTA, H. L. et al. Use of XANES and XPS to investigate the effects of ethanol contamination on anti-wear ZDDP tribofilms. **Tribology International**, v. 159, 1 jul. 2021.

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

COSTA, H. L.; SPIKES, H. A. Impact of ethanol on the formation of antiwear tribofilms from engine lubricants. **Tribology International**, v. 93, p. 364–376, 2016.

COUSSEAU, T.; RUIZ ACERO, J. S.; SINATORA, A. Tribological response of fresh and used engine oils: The effect of surface texturing, roughness and fuel type. **Tribology International**, v. 100, p. 60–69, 2016.

CREPALDI, J. et al. A new tribology test procedure to investigate ethanol dilution on engine oils. **27º Congresso e Mostra Internacionais SAE BRASIL de Tecnologia da Mobilidade - SAE 2018**, 2018a.

CREPALDI, J. et al. Impact of ethanol on lubricant additive performance at Piston Ring-Cylinder Liner Interface. **3rd International Brazilian Conference on Tribology - TriboBR 2018**, p. 2018, 2018b.

CREPALDI, J. et al. Impact of ethanol on lubricant additive performance at Piston Ring-Cylinder Liner Interface. **SAE Brazil Congress**, 2021.

DAWCZYK, J. et al. Film Thickness and Friction of ZDDP Tribofilms. **Tribology Letters**, v. 67, n. 2, 1 jun. 2019.

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

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

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

DE FEO, M. et al. MoDTC lubrication of DLC-involving contacts. Impact of MoDTC degradation. **Wear**, v. 348–349, p. 116–125, 2016.

DE FEO, M. et al. Formation of interfacial molybdenum carbide for DLC lubricated by MoDTC: Origin of wear mechanism. **Wear**, v. 370–371, p. 17–28, 2017.

DE FREITAS, L. C.; KANEKO, S. Ethanol demand under the flex-fuel technology regime in Brazil. **Energy Economics**, v. 33, n. 6, p. 1146–1154, 2011.

DE OLIVEIRA, M. M. et al. Solid lubrication in fluid film lubrication. **Lubrication Science**, v. 30, n. 3, p. 102–115, 2018.

DEMMOU, K. et al. Temperature effects on mechanical properties of zinc dithiophosphate tribofilms. **Tribology International**, v. 39, n. 12, p. 1558–1563, 2006.

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

DOS SANTOS FILHO, D.; TSCHIPTSCHIN, A. P.; GOLDENSTEIN, H. Effects of ethanol content on cast iron cylinder wear in a flex-fuel internal combustion engine—A case study. **Wear**, v. 406–407, p. 105–117, 2018.

EUROPEAN COMMISSION. **Impact assessment - A Roadmap for moving to a competitive low carbon economy in 2050**. SEC(2011) 288 final. **Anais...**Brussels: Commission Staff Working Document, 2011a.

EUROPEAN COMMISSION. **Roadmap to a Single European Transport Area – Towards a competitive and resource efficient transport system**. COM(2011) 144 final. **Anais...**Brussels: 2011b.

EUROPEAN COMMISSION. **Renewable Energy Progress Report**. COM(2017) 57 final. **Anais...**Brussels: 2017.

FENG, L. et al. Variation in zinc dialkyldithiophosphate yield strength measured by nanopillar compression. **Tribology International**, v. 123, n. March, p. 325–328, 2018.

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

FORSBERG, P. et al. Performance of DLC coatings in heated commercial engine oils. **Wear**, v. 304, n. 1–2, p. 211–222, 2013.

GORBATCHEV, O. et al. Friction reduction efficiency of organic Mo-containing FM additives associated to ZDDP for steel and carbon-based contacts. **Tribology International**, v. 99, p. 278–288, 2016.

GRAHAM, J. F.; MCCAGUE, C.; NORTON, P. R. Topography and nanomechanical properties of tribochemical films derived from zinc dialkyl and diaryl dithiophosphates. **Tribology Letters**, v. 6, n. 3, p. 149–157, 1999.

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

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

GROSSIORD, C. et al. MoS₂ Single Sheet Lubrication By Molybdenum Dithiocarbamate. v. 31, n. 12, p. 737–743, 1998.

GROSSIORD, C. et al. Tribochemical interactions between Znntp, Modtc and calcium borate. **Tribology Letters**, v. 8, n. 4, p. 203–212, 2000.

GUERRET-PIÉCOURT, C. et al. Tribochemical interactions between molybdenum dithiophosphate and succinimide additives. **Surface and Interface Analysis**, v. 30, n. 1, p. 646–650, 2000.

HANESCH, M. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. **Geophysical Journal International**, v. 177, n. 3, p. 941–948, 1 jun. 2009.

HEYWOOD, J. B. **Internal combustion engine gasket**. 1st. ed. [s.l.] McGraw-Hill Education, 1988.

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

HUTCHINGS, I. M. **Tribology: Friction and wear of engineering materials**. London: Butterworth Heinemann, 1992.

HUTCHINGS, I.; SHIPWAY, P. **Tribology: Friction and wear of engineering materials**. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 2017.

ITO, K. et al. Low-friction tribofilm formed by the reaction of ZDDP on iron oxide. **Tribology International**, v. 39, n. 12, p. 1538–1544, 2006.

JHA, K. K.; SUKSAWANG, N.; AGARWAL, A. A new insight into the work-of-indentation approach used in the evaluation of material's hardness from nanoindentation measurement with Berkovich indenter. **Computational Materials Science**, v. 85, p. 32–37, 2014.

JOST, H. P. Tribology - Origin and future. **Wear**, v. 136, p. 1–17, 1990.

KAJDAS, C.; HIRATSUKA, K. **Tribocatalysis, Tribochemistry, and Tribocorrosion**. 1st. ed. [s.l.] Pan Stanford, 2018.

KAJDAS, C. K. Importance of the triboemission process for tribochemical reaction. **Tribology International**, v. 38, n. 3, p. 337–353, 2005.

KANO, M.; YASUDA, Y.; YE, J. P. The effect of ZDDP and MoDTC additives in engine oil on the friction properties of DLC-coated and steel cam followers. **Lubrication Science**, v. 17, n. 1, p. 95–103, 2004.

KASRAI, M. et al. The Chemistry of Antiwear Films Generated by the Combination of ZDDP and MoDTC Examined by X-ray Absorption Spectroscopy. **Tribology Transactions**, v. 41, n. 1, p. 69–77, 1998.

KHAEMBA, D. N.; NEVILLE, A.; MORINA, A. A methodology for Raman characterisation of MoDTC tribofilms and its application in investigating the influence of surface chemistry on friction performance of MoDTC lubricants. **Tribology Letters**, v. 59, n. 3, p. 38, jul. 2015.

KHAEMBA, D. N.; NEVILLE, A.; MORINA, A. New insights on the decomposition mechanism of Molybdenum DialkyldiThioCarbamate (MoDTC): A Raman spectroscopic study. **RSC Advances**, v. 6, n. 45, p. 38637–38646, 2016.

KHUONG, L. S. et al. A review on the effect of bioethanol dilution on the properties and performance of automotive lubricants in gasoline engines. **RSC Advances**, v. 6, n. 71, p. 66847–66869, 2016.

KIM, B. H.; SHARMA, V.; ASWATH, P. B. Chemical and mechanistic interpretation of thermal films formed by dithiophosphates using XANES. **Tribology International**, v. 114, n. February, p. 15–26, 2017.

KIM, B.; MOURHATCH, R.; ASWATH, P. B. Properties of tribofilms formed with ashless dithiophosphate and zinc dialkyl dithiophosphate under extreme pressure conditions. **Wear**, v. 268, n. 2–3, p. 579–591, 2010.

KOMORI, K.; UMEHARA, N. Effect of surface morphology of diamond-like carbon coating on friction, wear behavior and tribo-chemical reactions under engine-oil lubricated condition. **Tribology International**, v. 84, p. 100–109, 2015.

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

KOSARIEH, S. et al. Wear Mechanisms of Hydrogenated DLC in Oils Containing MoDTC. **Tribology Letters**, v. 64, n. 1, 2016.

KOUPAIE, M. M. et al. A study of hydrous ethanol combustion in an optical central direct injection spark ignition engine. **Applied Energy**, v. 237, n. April 2018, p. 258–269, 2019.

KRASZCZUK, A. **Caracterização microestrutural, mecânica e tribológica de um aço AISI 440B após os tratamentos de têmpera e nitretação a plasma**. Dissertação de mestrado—São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2017.

KUO, C. **Tribology - Lubricants and Lubrication**. First ed. Rijeka, Croatia: InTech, 2011.

LAKSHMINARAYANAN, P. A.; NAYAK, N. S. **Critical Component Wear in Heavy Duty Engines**. 1st. ed. [s.l.] John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2011.

LANSDOWN, A. R. **Lubrication and Lubricant Selection - A Practical Guide**. 3rd. ed. [s.l.] Professional Engineering Publishing Limited, 2004.

LEE, J. U.; CHEONG, H. Resonance Raman effects in transition metal dichalcogenides. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 49, n. 1, p. 66–75, 2018.

MÄKELÄ, K. et al. Global energy consumption due to friction in trucks and buses. **Tribology International**, v. 78, p. 94–114, 2014.

MARTIN, J.-M. et al. Friction-induced two-dimensional solid films from lubricant additives. **Lubrication Science**, v. 15, n. 2, p. 119–132, 2003a.

MARTIN, J.-M. et al. Friction-induced two-dimensional solid films from lubricant additives. **Lubrication Science**, v. 15, n. 2, p. 119–132, 2003b.

MASUKO, M. et al. Friction and wear characteristics of DLC coatings with different hydrogen content lubricated with several Mo-containing compounds and their related compounds. **Tribology International**, v. 82, n. PB, p. 350–357, 2015.

MIKLOZIC, K. T.; FORBUS, T. R.; SPIKES, H. A. Performance of friction modifiers on zddp-generated surfaces. **Tribology Transactions**, v. 50, n. 3, p. 328–335, 2007.

MIKLOZIC, K. T.; GRAHAM, J.; SPIKES, H. Chemical and physical analysis of reaction films formed by molybdenum dialkyl-dithiocarbamate friction modifier additive using Raman and atomic force microscopy. **Tribology Letters**, v. 11, n. 2, p. 71–81, 2001.

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

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

MORINA, A. et al. ZDDP and MoDTC interactions and their effect on tribological performance - Tribofilm characteristics and its evolution. **Tribology Letters**, v. 24, n. 3, p. 243–256, 2006b.

MORINA, A.; ZHAO, H.; MOSSELMANS, J. F. W. In-situ reflection-XANES study of ZDDP and MoDTC lubricant films formed on steel and diamond like carbon (DLC) surfaces. **Applied Surface Science**, v. 297, p. 167–175, 2014.

NICHOLLS, M. A. et al. Chemical and mechanical properties of ZDDP antiwear films on steel and thermal spray coatings studied by XANES spectroscopy and nanoindentation techniques. **Tribology Letters**, v. 15, n. 3, p. 241–248, 2003.

NICHOLLS, M. A. et al. Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyl-dithiophosphates. **Tribology International**, v. 38, n. 1, p. 15–39, 2005.

OKUBO, H.; YONEHARA, M.; SASAKI, S. In Situ Raman Observations of the Formation of MoDTC-Derived Tribofilms at Steel/Steel Contact Under Boundary Lubrication. **Tribology Transactions**, v. 61, n. 6, p. 1040–1047, 2 nov. 2018.

ONODERA, T. et al. Development of a quantum chemical molecular dynamics tribochemical simulator and its application to tribochemical reaction dynamics of lubricant additives. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**, v. 18, n. 3, 2010.

PARLIAMENT OF THE UNITED KINGDOM. **Climate Change Act 2008** London Printed in the UK by The Stationery Office Limited, , 2008.

PAWLAK, Z. **Tribochemistry of lubricating oils**. First ed. Salt Lake City: Elsevier B.V., 2003.

PERSSON, B. N. J. Contact mechanics for randomly rough surfaces. **Surface Science Reports**, v. 61, n. 4, p. 201–227, 2006.

PHARR, G. M.; OLIVER, W. C. Measurement of thin film mechanical properties using nanoindentation. **Mrs Bulletin**, v. 17, n. 7, p. 28–33, 1992.

PIRRO, D. M.; WEBSTER, M.; DASCHNER, E. **Lubrication Fundamentals**. 3rd. ed. [s.l.] CRC Press, 2016.

PITTENGER, B.; ERINA, N.; SU, C. **Quantitative mechanical property mapping at the nanoscale with PeakForce QNM**, 2010.

PONJAVIC, A. et al. Influence of NO_x and Air on the Ageing Behaviour of MoDTC. **Tribology Letters**, v. 65, n. 2, p. 1–7, 2017.

PULKRABEK, W. W. Engineering Fundamentals of the Internal Combustion Engine. **Prentice Hall**, p. 426, 2013.

QU, J. et al. Comparison of an oil-miscible ionic liquid and ZDDP as a lubricant anti-wear additive. **Tribology International**, v. 71, p. 88–97, 2014.

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

SADER, J. E. et al. A virtual instrument to standardise the calibration of atomic force microscope cantilevers. **Review of Scientific Instruments**, v. 87, n. 9, p. 093711, 1 set. 2016.

SAHA, R.; NIX, W. D. Effects of the Substrate on the Determination of Thin Film Mechanical Properties by Nanoindentation. **Acta Materialia**, v. 50, 2002.

SAHOO, R. R.; BISWAS, S. K. Deformation and friction of MoS₂ particles in liquid suspensions used to lubricate sliding contact. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 21, p. 5995–6005, 2010.

SAKURAI, T.; OKABE, H.; ISOYAMA, H. The Synthesis of Di- μ -thio-dithio-bis (dialkyldithiocarbamates) Dimolybdenum (V) and Their Effects on Boundary Lubrication. **Bulletin of The Japan Petroleum Institute**, v. 13, n. 2, p. 243–249, 1971.

SALVADORI, M. C. et al. Novel method for measuring nanofriction by atomic force microscope. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 26, n. 2, p. 643, 2008.

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

SERPINI, E. et al. Nanoscale frictional properties of ordered and disordered MoS₂. **Tribology International**, v. 136, n. February, p. 67–74, 2019.

SHIMIZU, Y.; SPIKES, H. A. The Tribofilm Formation of ZDDP Under Reciprocating Pure Sliding Conditions. **Tribology Letters**, v. 64, n. 3, p. 1–11, 2016.

SINATORA, A. **Tribologia : Um resgate histórico**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2005.

SPIKES, H. The history and mechanisms of ZDDP. **Tribology Letters**, v. 17, n. 3, p. 469–489, 2004.

SPIKES, H. Friction Modifier Additives. **Tribology Letters**, v. 60, n. 1, p. 1–26, 2015.

SPIKES, H. Stress-augmented thermal activation: Tribology feels the force. **Friction**, v. 6, n. 1, p. 1–31, 2018.

STACHOWIAK, G. W. **Wear - Materials, Mechanisms and Practice**. [s.l.] John Wiley & Sons Ltd, 2005.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. **Engineering Tribology**. Third edit ed. [s.l.] Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.

TABOR, D. **The Hardness of Metals**. [s.l.] Oxford University Press OUP, 1951.

TAYLOR, L.; DRATVA, A.; SPIKES, H. A. Friction and wear behavior of zinc dialkyldithiophosphate additive. **Tribology transactions**, v. 43, n. 3, p. 469–479, 2000.

TAYLOR, R. I.; MAINWARING, R.; MORTIER, R. M. Engine Lubricant Trends Since 1990. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology**, v. 219, n. 5, p. 331–346, 2005.

TERTULIANO, I. **Textura superficial: Efeito sobre o desempenho de óleos aditivados e não aditivados em ensaios alternados**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2017.

THE EUROPEAN PARLIAMENT AND THE COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. Directive 2009/29/EC. **Official Journal of the European Union**, v. 140, p. 63–87, 2009.

TODRES, Z. V. **Organic Mechanochemistry and Its Practical Applications**. [s.l.] CRC Press, 2006.

TOMS, L. A.; TOMS, A. M. Lubricant Properties and Test Methods. In: TOTTEN, G. E. (Ed.). **Handbook of Lubrication and Tribology. Vol I. - Application and Maintenance**. Second ed. [s.l.] CRC Press, 2006.

TONCK, A. et al. Structure and mechanical properties of ZDTP films in oil. **Tribol.Ser.(1999), 36(Lubrication at the Frontier), 39-47**, p. 39–47, 1999.

TOPOLOVEC-MIKLOZIC, K.; LOCKWOOD, F.; SPIKES, H. Behaviour of boundary lubricating additives on DLC coatings. **Wear**, v. 265, n. 11–12, p. 1893–1901, 2008.

TOTTEN, G. E. **Handbook of Lubrication and Tribology**. 2nd. ed. [s.l.] CRC Press, 2006. v. I

TRINDADE, E. D.; DURANGO, A. Z.; SINATORA, A. **Friction and wear performance of MoDTC- and ester-containing lubricants over steel surfaces under reciprocating conditions**. V World Tribology Congress. **Anais...**Torino, Italy: 2013.

TRINDADE, E.; ZULETA, A.; SINATORA, A. Friction and wear performance of MoDTC-containing and ester-containing lubricants over steel surfaces under reciprocating conditions. **Lubrication Science**, v. 27, p. 217–229, 2015.

TSEREGOUNIS, S. I.; MCMILLAN, M. L. Engine Oil Effects on Fuel Economy in GM Vehicles - Comparison with the ASTM Sequence VI-A Engine Dynamometer Test. **SAE Technical Paper Series**, v. 1, n. 41 2, 1995.

TSEREGOUNIS, S. I.; MCMILLAN, M. L.; OLREE, R. M. Engine Oil Effects on Fuel Economy in GM Vehicles -- Separation of Viscosity and Friction Modifier Effects. **SAE Technical Paper Series**, v. 1, n. 724, 2010.

TUCK, J. R. et al. On the application of the work-of-indentation approach to depth-sensing indentation experiments in coated systems. **Surface and Coatings Technology**, v. 137, n. 2–3, p. 217–224, 2001a.

TUCK, J. R. et al. On the application of the work-of-indentation approach to depth-sensing indentation experiments in coated systems. **Surface and Coatings Technology**, v. 137, n. 2–3, p. 217–224, 2001b.

TUNG, S. C.; MCMILLAN, M. L. Automotive tribology overview of current advances and challenges for the future. **Tribology International**, v. 37, n. 7, p. 517–536, 2004.

TZANAKIS, I. et al. Future perspectives on sustainable tribology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 4126–4140, 2012.

VAN ASSELT, H.; KANIE, N.; IGUCHI, M. Japan's position in international climate policy: Navigating between Kyoto and the APP. **International Environmental Agreements: Politics, Law and Economics**, v. 9, n. 3, p. 319–336, 2009.

VENGUDUSAMY, B. et al. Tribological behaviour of antiwear additives used in hydraulic applications: Synergistic or antagonistic with other surface-active additives? **Tribology International**, v. 67, p. 199–210, 2013.

VENKATESH, T. A. et al. Determination of elasto-plastic properties by instrumented sharp indentation: guidelines for property extraction. **Scripta Materialia**, v. 42, n. 9, p. 833–839, 2000.

WANG, Q. J.; CHUNG, Y.-W. **Encyclopedia of tribology**. [s.l.] Springer Science, 2013.

WICKER, R. B. et al. Practical Considerations for an E85-Fueled Vehicle Conversion. **SAE International**, 1999.

WONG, V. W.; TUNG, S. C. Overview of automotive engine friction and reduction trends—Effects of surface, material, and lubricant-additive technologies. **Friction**, v. 4, n. 1, p. 1–28, 2016.

WU, H. et al. Investigation on the lubrication advantages of MoS₂nanosheets compared with ZDDP using block-on-ring tests. **Wear**, v. 394–395, n. 28, p. 40–49, 2018.

XIA, Y. et al. Tribological properties of phosphor bronze and nanocrystalline nickel coatings under PAO + MoDTC and ionic Liquid lubricated condition. **Tribology Letters**, v. 31, n. 3, p. 149–158, 2008.

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

YAHAGI, Y.; MIZUTANI, Y. Corrosive wear of steel in gasoline-ethanol-water mixtures. **Wear**, v. 97, n. 1, p. 17–25, 1984.

YUE, W. et al. Effects of molybdenum dithiocarbamate and zinc dialkyl dithiophosphate additives on tribological behaviors of hydrogenated diamond-like carbon coatings. **Materials and Design**, v. 64, p. 601–607, 2014.

YUE, W. et al. Synergistic effects between sulfurized-nanocrystallized 316L steel and MoDTC lubricating oil additive for improvement of tribological performances. **Tribology International**, v. 94, p. 530–540, 2015.

ZHANG, J. et al. Oxidational wear in lubricated contacts – Or is it? **Tribology International**, v. 165, p. 107287, 1 jan. 2022.

ZHOU, B.; PROROK, B. C. A new paradigm In thin film Indentation. **Journal of Materials Research**, v. 25, n. 9, p. 1671–1678, 2010.

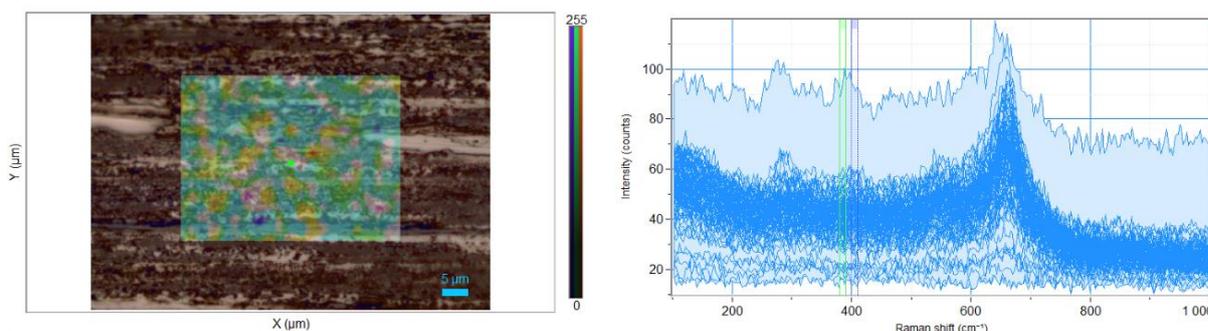
ZHU, D.; WANG, Q. J. On the λ ratio range of mixed lubrication. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology**, v. 226, n. 12, p. 1010–1022, 2012.

ZUM GAHR, K. H. **Microstructure and wear of materials**. [s.l.] Elsevier Science Publishers B.V., 1987.

ANEXOS

ANEXO A:

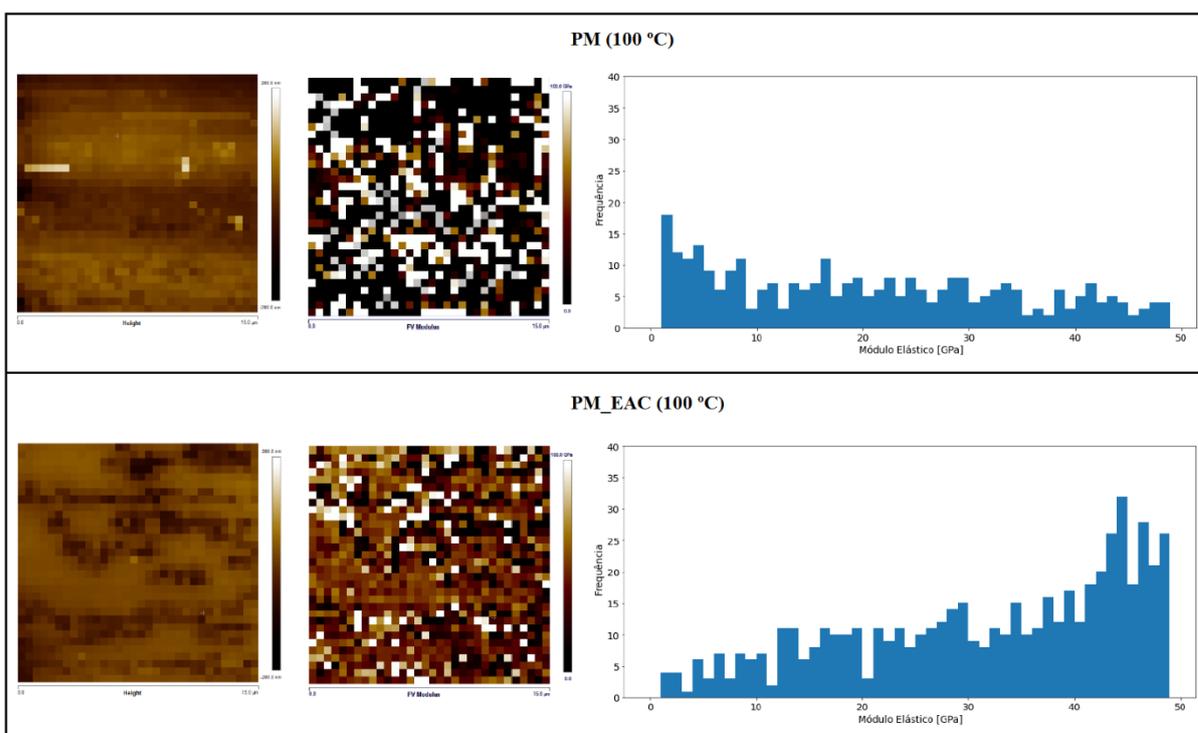
Mapa obtido via Espectroscopia Raman para uma amostra de placa ensaiada com o óleo base PAO 8 à temperatura de 100 °C. Como esperado, os espectros referentes ao MoS₂ não estão presentes, ao passo que uma oxidação superficial pronunciada foi observada nesta condição. O Fe₃O₄ possui um pico característico em 667 cm⁻¹, enquanto o Fe₂O₃ apresenta picos em 220, 285 e 400 cm⁻¹.



Fonte: Próprio autor.

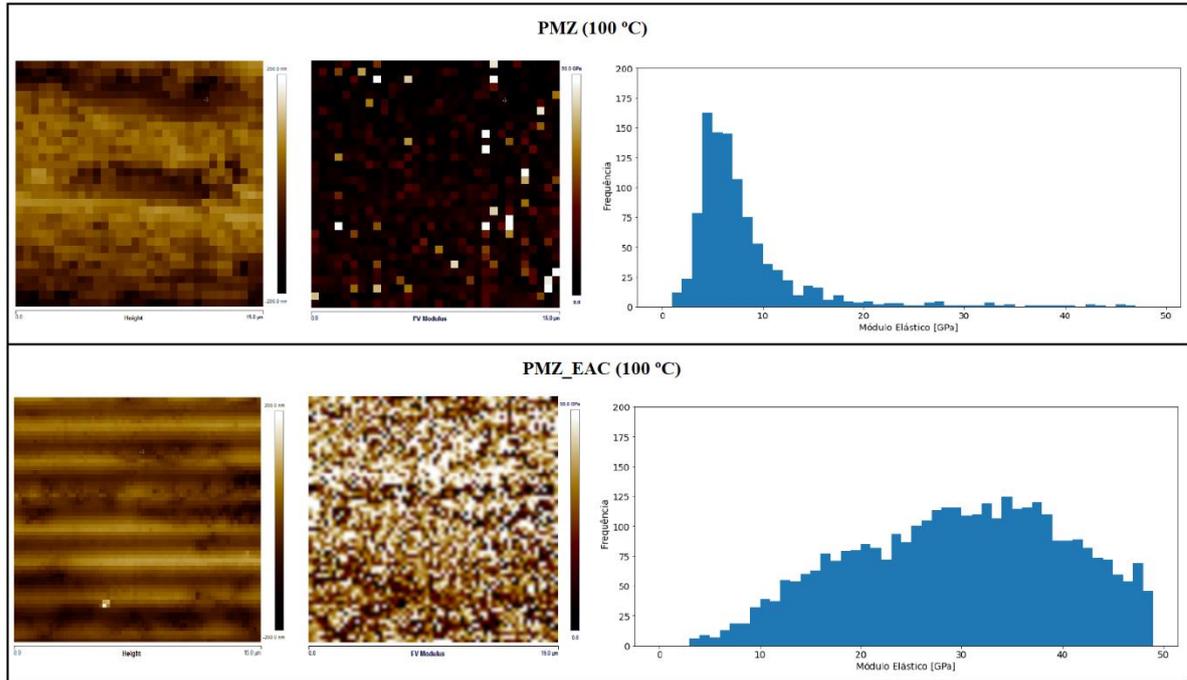
ANEXO B:

Seguem os resultados do AFM-FV para o óleo PM, contendo, da direita para a esquerda, o mapa de altura (topografia), *Force Volume* e um histograma com os valores obtidos no referido mapa de FV. Neste caso, a mapa relativo ao módulo elástico tem muitos pontos escuros, que correspondem a valores iguais a 0, em que as curvas não foram adequadas para realizar o cálculo.



Fonte: Próprio autor.

Analogamente, os resultados do AFM-FV para o óleo PMZ, contendo, da direita para a esquerda, o mapa de altura (topografia), *Force Volume* e um histograma com os valores obtidos no referido mapa de FV são mostrados abaixo.



Fonte: Próprio autor.