



Universidade Federal do ABC



**ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS TRIBOLÓGICAS DE PARTÍCULAS
DE ZnO E Al₂O₃ COMO ADITIVO PARA LUBRIFICANTES**

MARCOS BATISTA GARCIA

**TESE APRESENTADA COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
DOUTOR EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS
AVANÇADOS.**

ORIENTADOR:

Prof. Dr. Humberto Naoyuki Yoshimura

SANTO ANDRÉ

2014

**“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um
pode começar agora e fazer um novo fim”**

Chico Xavier

**À minha esposa Elaine, e aos meus queridos filhos Felipe e
Fernanda por compartilharem comigo nesta jornada.**

AGRADECIMENTOS

Ao orientador Prof. Dr. Humberto N. Yoshimura, por me mostrar os melhores caminhos a seguir, e pela insistência na realização deste projeto.

Aos amigos da Ipiranga Petróleo, Sergio L.Viscardi, Roberta M.Teixeira e Vanessa S.B.Valente, por permitir o uso das instalações e equipamentos, e pela honrosa satisfação em conviver com brilhantes profissionais.

Aos amigos da Volkswagen, César A.Phillipini e Gabriella R.Carrer, pela colaboração nas análises microscópicas

Aos amigos MSc. Afonso Chimanski e MSc. Marcelo F. Moreira, por compartilhar as análises microscópicas e a busca pelas melhores imagens.

Ao amigo Prof. Dr. Fernando S. Ortega pelas análises e brilhantes discussões relativas à distribuição de partículas em suspensões.

Aos amigos MSc. Amauri Loberto, MSc. Mauricio B.Lima e MSc. Luis Ybarra, pela dedicação nos estudos e saudáveis discussão durante os trabalhos.

Aos técnicos de laboratório, Wanderlei, Guilherme e Osmano, pelo empenho na busca de melhores recursos para as análises.

Aos amigos Everton M.Gonçalves e José R.Godoy, pelas orientações técnicas em lubrificação.

A amiga Dra. Marcia M.Maru, pela orientação complementar para definição do tema e saudáveis discussões dos resultados.

Aos meus Pais e familiares, que direta ou indiretamente colaboraram para realização deste projeto. Em memória de meu sogro Wilson Rodrigues, por deixar um aprendizado dos enigmas da vida.

Em memória do amigo Prof. MSc. Décio Daltin, pelas orientações preliminares em química de superfícies e tensoativos.

Ao CNPq pela bolsa nos primeiros anos do projeto.

ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS TRIBOLÓGICAS DE PARTÍCULAS DE ZnO E Al₂O₃ COMO ADITIVO PARA LUBRIFICANTES

Marcos Batista Garcia

RESUMO

O aumento da relação carga-lubrificante nos veículos automotores tem causado efeitos adversos no atrito e desgaste dos componentes e a regulamentação dos níveis de emissões indica a necessidade de substituição do tradicional aditivo organometálico, dialquil ditiofosfato de zinco (ZDDP), usado em lubrificantes. Neste trabalho estudaram-se os efeitos de adições de partículas submicrométricas em um óleo básico mineral parafínico nas propriedades de atrito e desgaste, visando substituir o aditivo ZDDP. Partículas submicrométricas de ZnO e Al₂O₃ modificadas com ácido oleico foram adicionadas separadamente em óleo mineral formando lubrificantes coloidais. As características da adição de 0,5% destas partículas em suspensão foram comparadas ao aditivo ZDDP, e ambos lubrificantes coloidais apresentaram estabilidade satisfatória determinadas através de análise de viscosidade e espectroscopia FTIR. Os ensaios foram realizados em tribômetro *Four Ball* (ASTM D4172) com três níveis de carregamento (147, 392 e 588 N), e neste tribossistema foram medidos o coeficiente de atrito e a temperatura do lubrificante. As características de desgaste nas esferas de aço (52100) e a incorporação de partículas (tribofilme) na região de contato foram analisadas por microscopias óptica, confocal e eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram que o lubrificante com Al₂O₃ apresentou menor coeficiente de atrito e variação da temperatura do lubrificante, enquanto a adição de ZnO mostrou o melhor comportamento anti-desgaste e capacidade de carga, ambos em cargas de 147 e 392 N. O melhor desempenho em desgaste em extrema pressão (588 N) foi observado para o aditivo ZDDP. Os resultados mostram a viabilidade da utilização de partículas coloidais cerâmicas como aditivos de óleos lubrificantes em substituição ao ZDDP em solicitações de cargas baixas e moderadas.

STUDY OF TRIBOLOGICAL CHARACTERISTICS OF ZnO AND Al₂O₃ PARTICLES AS ADDITIVE FOR LUBRICANT

Marcos Batista Garcia

ABSTRACT

The increase in the load-lubricant ratio in vehicle engines has caused adverse effects on the friction and wear of components, and the regulation of emissions indicates the need for replacement of the traditional organometallic additive, zinc dialkyl dithiophosphate (ZDDP), used in lubricants. In this work the effects of additions of submicrometric particles in a paraffinic mineral base oil on the friction and wear properties aiming to replace ZDDP additive were studied. Submicron ZnO and Al₂O₃ particles modified with oleic acid were individually added in mineral oil forming colloidal lubricants. The characteristics of 0.5 wt% addition of particles in suspension were compared to the ZDDP additive, and both colloidal lubricants presented satisfactory stability determined by viscosity analysis and FTIR spectroscopy. The tests were performed using a Four Ball tribometer, (ASTM D4172) in three levels of loading (147, 392 and 588 N), and in this tribosystem the coefficient of friction and temperature of lubricant were measured. The wear characteristics on steel (52100) spheres and the retention of particles (tribofilm) on the contact region were analyzed by optical, confocal and scanning electron microscopies. The results showed that the addition of Al₂O₃ resulted in lower friction coefficient and variation of lubricant temperature, while the addition of ZnO presented the best antiwear behavior and load carrying capacity, both at loads of 147 and 392 N. The best wear performance at extreme pressure (588 N) was observed for the ZDDP additive. The results showed the feasibility of using colloidal ceramic particles as additives in lubricating oils for replacement of ZDDP in low and moderate load conditions.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	08
1.1. Justificativas	10
1.2. Objetivos	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1. Lubrificantes e Aditivos	12
2.1.1. Reologia dos Lubrificantes	15
2.1.2. Características dos Óleos Básicos	16
2.1.3 Aditivos Inertes e Ativos	17
2.2. Lubrificantes Coloidais e Nanolubrificantes	21
2.2.1. Estabilidade de Sistemas Coloidas	23
2.2.2. Efeitos das Partículas na Transferência de Calor	27
2.3. Tribologia dos Lubrificantes	30
2.3.1 Regime de Lubrificação	35
2.3.2. Formação de Tribofilmes	39
2.3.3. Aspectos Tribológicos dos Nanolubrificantes	42
3. MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1. Materiais	49
3.1.1. Óleo Básico Mineral Parafínico	49
3.1.2. Dialquil Ditiofosfato de Zinco (ZDDP)	50
3.1.3. Partículas de Óxido de Zinco (ZnO)	50
3.1.4. Partículas de Óxido de Alumínio (Al ₂ O ₃)	52
3.1.5. Agente Modificador de Partículas - Ácido Oleico	54
3.2. Metodologias	55
3.2.1. Preparação das Amostras de Lubrificantes	55
3.2.2. Análises das Amostras de Lubrificantes	57

3.2.3. Ensaio Tribológico - Equipamento <i>Four Ball</i>	58
3.2.4. Análises da Região de Contato das Esferas	63
4. RESULTADOS	66
4.1. Dispersão e Estabilidade dos Lubrificantes	66
4.2. Características Físico-Químicas	71
4.3. Efeitos do Lubrificante com ZDDP no Tribossistema <i>Four Ball</i>	72
4.4. Efeitos do Lubrificante com ZnO no Tribossistema <i>Four Ball</i>	73
4.5. Efeitos do Lubrificante com Al ₂ O ₃ no Tribossistema <i>Four Ball</i>	75
4.6. Análises da Região de Contato utilizando ZDDP	79
4.6.1. Taxa de Desgaste e Capacidade de Carga	80
4.6.2. Características das superfícies de desgaste	82
4.7. Análises da Região de Contato utilizando ZnO	85
4.7.1. Taxa de Desgaste e Capacidade de Carga	86
4.7.2. Características das superfícies de desgaste	88
4.8. Análises da Região de Contato utilizando Al ₂ O ₃	91
4.8.1. Taxa de Desgaste e Capacidade de Carga	91
4.8.2. Características das superfícies de desgaste	93
5. DISCUSSÃO	96
5.1. Características do Tribossistema <i>Four Ball</i>	96
5.2. Condição de Partida dos Lubrificantes no Tribossistema	96
5.3. Comportamento Tribológico dos Lubrificantes	99
5.4. Efeito dos Lubrificantes na Variação da Temperatura	104
5.5. Características do Desgaste e Capacidade de Carga	106
5.6. Influência dos Aditivos na Formação dos Tribofilmes	111
6. CONCLUSÃO	117
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	119
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120

1. INTRODUÇÃO

Os motores de combustão interna são termodinamicamente muito ineficientes e ainda são susceptíveis a significativas perdas mecânicas pelo atrito. Além disso, a degradação do lubrificante tem efeito indesejável no atrito que resulta no desgaste de diversos componentes mecânicos do sistema propulsor e associado ao aumento do consumo de combustível serão em um futuro próximo os grandes desafios (GARCIA, 2009; SONG, 2012). Aproximadamente 12,6% da energia avaliada encontram-se no contato dos pneus com o pavimento, enquanto que o motor contribui com 62,4% da perda mecânica dissipada, principalmente por atrito (SHEN, 1997; HOLMBERG, 2012).

De acordo com SONG (2012), um terço da energia no mundo será consumido devido ao atrito, assim como a maioria das falhas dos elementos de máquina ocorrerá pelo excesso de desgaste. Neste sentido, as tendências tecnológicas e o vasto campo para atuação dos tribologistas vêm direcionando as pesquisas para os lubrificantes e componentes dos motores de combustão interna que são submetidos a diferentes regimes de lubrificação.

As principais causas de desgaste no motor são devido ao contato metal-metal (lubrificação limítrofe), na presença de partículas abrasivas e pelo ataque de ácidos corrosivos (KHORRAMIAN, 1993). Alguns produtos da decomposição do aditivo diaquil diotiofosfato de zinco (ZDDP), largamente usado em lubrificantes automotivos e industriais, aceleram o desgaste corrosivo, em função de uma reação da superfície com o excesso de enxofre oriundos dos subprodutos. Como consequência, os óleos usados causam um aumento do desgaste, mas por outro lado, pode ocorrer a diminuição do atrito (MASUKO, 2004).

DAM (2009) avaliou um lubrificante novo (sem a presença de fuligem) e outros com 1,75 e 3,5% de fuligem, ambos com aditivo modificador de atrito (FM), em um ensaio com motor diesel durante 25 e 50 horas, respectivamente. Ambos os lubrificantes foram avaliados conforme um procedimento (D12D FE) para

determinar a melhoria no consumo de combustível, e os resultados estão apresentados na Figura 1.1. Os dados indicaram uma tendência de piora na economia de combustível, com a presença de fuligem no lubrificante. Mas, sugere também uma redução do atrito em função da camada formada pelo modificador de atrito (óleo novo), e até mesmo na presença de menores teores de partículas abrasivas, como na condição de 1,75% de fuligem no lubrificante.

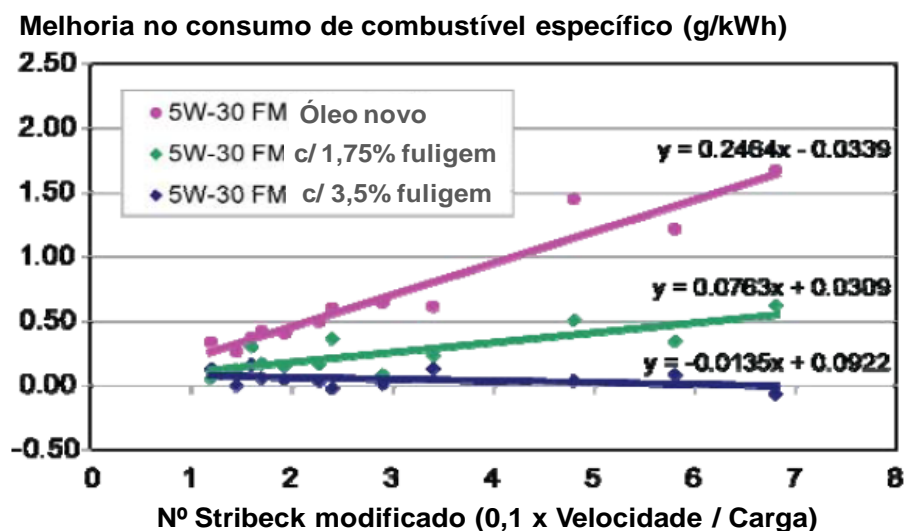


Figura 1.1 – O impacto da fuligem junto ao modificador de atrito nos benefícios da economia de combustível (DAM, 2009).

A propriedade de desgaste não pode ser atribuída apenas à concentração das partículas de fuligem, mas também pela morfologia, química de superfície e reatividade de suas espécies. Dependendo do tipo de fuligem, os aditivos do óleo podem apresentar diferentes mecanismos de adsorção e quimissorção sobre as superfícies de deslizamento, além de formar compostos abrasivos (ANTUSCH, 2010). Para evitar que ocorra aglomeração das partículas de fuligem nos lubrificantes usados, o pacote de aditivos contém dispersantes em mais da metade de sua composição.

Os fatores chaves que influenciam na evolução dos óleos de motores e tecnologias de aditivos são a economia de combustível, conservação ambiental e extensão dos intervalos de troca. Durante muito tempo tem sido reconhecido que a suspensão de partículas sólidas em líquido pode proporcionar vantagens para indústria de fluidos, onde se inclui produtos para transferência de calor, fluidos magnéticos e lubrificantes (HWANG, 2008). As propriedades únicas relativas ao

baixo peso, elevada dureza, estabilidade térmica e inércia química são os diferenciais das cerâmicas em relação a outros materiais de engenharia, e estão sendo considerada como o principal candidato para o uso em aplicações tribológicas (QURESHI, 1991; GARCIA, 2011).

1.1. Justificativas

O desenvolvimento deste estudo é justificado pela necessidade de se ampliar o conhecimento de nanolubrificantes e lubrificantes com micropartículas, principalmente no que tange à redução de atrito e aumento da capacidade de carga através da utilização de partículas cerâmica como aditivo para lubrificantes, de modo que prevaleça o mecanismo abrasivo em nanoescala durante o período inicial de operação e a melhoria do desempenho ao longo da vida útil do tribossistema.

Os estudos indicam a possibilidade de incorporar partículas de cerâmicas no lubrificante sobre as superfícies dos pares tribológicos, diminuindo o coeficiente de atrito e a taxa de degradação. Assim, há um potencial que tais lubrificantes coloidais ou nanolubrificantes resultem em características distintas e superiores relativas ao desempenho dos aditivos e lubrificantes convencionais.

Um dos principais ensaios tribológicos para avaliação do desempenho de lubrificantes e aditivos é o ensaio *Four Ball*, que também tem sido usado para estudos da formação de tribofilmes durante a lubrificação limítrofe e de extrema pressão. Durante o ensaio com tribômetro *Four Ball*, as condições de carga, velocidade e temperatura são relativamente baixas, de modo que o sistema recupera a zona de baixo atrito (CHANDRASEKARAN, 1985).

As causas e necessidades que motivaram este estudo foram:

- Compreender os efeitos dos lubrificantes coloidais durante o período inicial (transitório) e permanente ao longo de ensaios tribológicos, particularmente no ensaio *Four Ball*, bem como a influência das partículas cerâmicas no tribossistema principalmente no que tange a redução de atrito;
- Verificar os mecanismos de desgaste em nanoescala, bem como a formação de fragmentos e subprodutos de tamanho reduzido no tribossistema do *Four Ball*, assim como a sua incorporação no lubrificante e superfície de contato, de modo a evitar o contato metal-metal; e

- Análises das características tribológicas do aditivo químico ZDDP (dialquil ditiofosfato de zinco), de modo a compará-lo aos aditivos cerâmicos, pois estes podem ser uma alternativa mais ecológica para aplicação nos lubrificantes modernos, não necessitando de uma ativação química na região de contato.

1.2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho foram:

- 1) Estudar os efeitos da adição de partículas submicrométricas de ZnO e Al_2O_3 em um lubrificante (óleo básico mineral parafínico) visando verificar os efeitos no coeficiente de atrito e taxa de desgaste no tribossistema *Four Ball*;
- 2) Verificar a viabilidade de substituir o aditivo ZDDP (dialquil ditiofosfato de zinco) no óleo básico mineral parafínico por partículas submicrométricas de ZnO e Al_2O_3 ; e
- 3) Contribuir para o avanço do conhecimento sobre interações de superfícies que regem o comportamento tribológico entre pares metálicos e lubrificantes com partículas coloidais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Lubrificantes e Aditivos

Segundo AVILA (2005), a separação física da superfície resulta na resposta mecânica do lubrificante pelo movimento relativo. A lubrificação controla o atrito e o desgaste através da introdução de um filme entre as superfícies em contato, de modo a transferir a carga entre as superfícies por um efeito cunha (condição hidrodinâmica). Além disso, colabora na remoção dos fragmentos de desgaste e no esfriamento da superfície de contato. A espessura mínima deste filme lubrificante está relacionada à geometria de contato (rugosidade) e depende também da viscosidade do fluido, velocidade de deslizamento e carga aplicada.

Os lubrificantes são óleos, líquidos, como água ou emulsão, e às vezes até gases. A sua principal função é a redução do atrito e desgaste e, em alguns casos, o movimento relativo de duas superfícies deslizantes somente é possível com a presença de um lubrificante, que também protege e prolonga a vida dos equipamentos devido ao desempenho de suas funções, como: resfriamento - ajuda na dissipação de calor a partir das partes críticas do equipamento; limpeza - facilita o bom funcionamento do equipamento removendo e dispersando depósitos, tais como fuligem, carvão, borra e verniz; e proteção - previne danos nas superfícies metálicas pela oxidação e corrosão (MANG, 2007).

De acordo com a lei de Coulomb-Amontons, o coeficiente de atrito é um número adimensional definido como a razão entre a força de atrito e a carga normal (KYONNG; CHO, 1997). Após o carregamento e deslizamento, uma grande quantidade de energia é introduzida no sistema. A dissipação de energia total é representada pelo produto da força normal, velocidade e coeficiente de atrito de deslizamento. Portanto, os processos de atrito, desgaste e geração de calor dependem do fluxo de energia em função do tempo, como ilustrado pela Figura 2.1 (HEILMANN, 1981; SHAKHVOROSTOV, 2004).

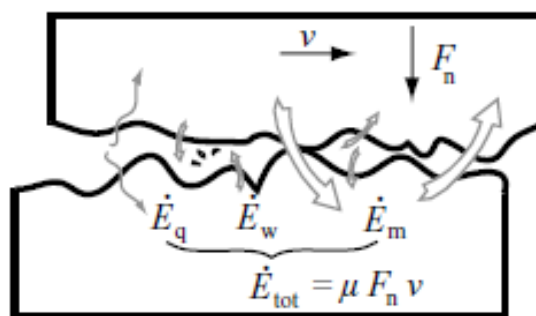


Figura 2.1 – Esquema do fluxo de energia em sistema tribológico. As setas indicam a energia de dissipação do calor (E_q), geração do desgaste (E_w) e mudança de material (E_m) que contribuem para a dissipação de energia total (E_{tot}) do sistema (SHAKHVOROSTOV, 2004).

Existem dois tipos de atrito, aquele entre as superfícies e o atrito do fluido. O atrito superfície-superfície ocorre quando há contato físico entre dois corpos sólidos que se deslocam relativamente. O tipo de movimento determina se o atrito é por rolamento ou deslizamento. Enquanto o atrito do fluido é aquele no qual um lubrificante está entre dois corpos sólidos em movimento relativo, causando uma resistência ao movimento entre as moléculas do fluido (KHORRAMIAN, 1993).

Além das importantes aplicações em motores de combustão interna dos veículos e das engrenagens industriais, compressores, turbinas e sistemas hidráulicos, há outras aplicações que requerem formulações específicas para os lubrificantes. Por isso, conforme BLAU (1992) foram amplamente classificados como lubrificantes de motor e não motor, assim como foram determinados níveis de viscosidade para cada aplicação, reconhecido internacionalmente.

Os lubrificantes de não motor são categorizados como fluidos de transmissão automática, manual, direção assistida, hidráulicos, amortecedores, engrenagens automotivas (SAE) e industriais (AGMA), diversos óleos industriais e graxas (ISO e SUS) para usinagem. Trata-se da lubrificação de equipamentos que operam sem o processo de combustão e são utilizados para o mecanismo de transferência de potência, a partir de outra fonte de energia. Enquanto os lubrificantes de motor são categorizados em termos de aplicação, como motores à gasolina, diesel (automotivo, estacionário, ferroviário e marítimo), gás natural, de aviação, motor dois tempos e combustíveis alternativos (MANG, 2007).

O Instituto Americano de Petróleo (API) em conjunto com a Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) e SAE (Sociedade de Engenharia Automotiva) criaram uma classificação para óleos de motor de acordo com algumas exigências, considerando os diferentes modelos, aplicações e condições de operação dos motores. A API tem definido uma classe para motores Otto (S - serviço ou por ignição) e para motores a diesel (C - comercial ou ignição por compressão).

A contaminação por poluentes oriundos do lubrificante à base de ZDDP tornou-se uma preocupação irreversível devido à natureza da degradação dos catalisadores. Muitos subprodutos da combustão são oriundos da queima de combustível, como os ácidos orgânicos e inorgânicos formados pela oxidação de impurezas sulfurosas e nitrogenadas do combustível, assim como a degradação oxidativa do lubrificante formando organo-ácidos. A intensidade de neutralização de um detergente *overbased* no lubrificante é indicada pelo número de base total (TBN) (HU, 2008).

BARTZ (1997) indica que as principais falhas nos motores estão relacionadas à interação de produtos da combustão com o óleo lubrificante, que resulta em contaminação, oxidação e formação de depósitos sobre as superfícies de contato, causando corrosão e desgaste excessivo.

Os óleos lubrificantes podem se tornar impróprios para uso devido ao processo de oxidação, decomposição térmica e contaminação, e os fatores que influenciam a oxidação são: temperatura – a taxa dobra a cada aumento de 8 a 10°C; catálise pelo oxigênio – condição de agitação do óleo com água; limite máximo – na reposição de inibidores (natural ou aditivado); e tipo de óleo – concentração de aromáticos e especialmente de compostos que contenham nitrogênio, oxigênio e enxofre (NEALE, 1993).

Na prática, o envelhecimento oxidativo do lubrificante é um processo dominante que influencia significativamente seu ciclo de vida e está relacionado ao aumento da densidade de potência, volumes reduzidos no carter (maior relação carga-óleo) e com a extensão do intervalo de troca, ou seja, a tensão térmica sobre as moléculas de lubrificante estão aumentando constantemente (BORIN, 2004).

Os óleos minerais são relativamente estáveis à decomposição térmica na ausência de oxigênio, mas para temperaturas acima de 330°C por determinado tempo pode-se decompor em fragmentos, que se polimerizam formando resíduos insolúveis duros. Outros resíduos de carbono são depositados nas superfícies mais quentes, reduzindo a taxa de fluxo e acentuando o superaquecimento (LUBRIZOL, 2002).

Ainda segundo o fabricante (LUBRIZOL, 2002), a contaminação é a razão mais comum de degradação dos óleos, que é classificada como: gasosa, pelo ar e amônia; líquida, como água, óleos de outros tipos e/ou viscosidade; e sólida, que compreende os subprodutos da combustão, poeira, cinzas e fragmentos de desgaste.

2.1.1. Reologia dos Lubrificantes

A viscosidade é devido ao atrito interno no fluido e pode ser definida como a razão entre a tensão externa aplicada (σ_s) e o fluxo resistente (T_s), conforme Equação 1. É definida como a resistência ao cisalhamento necessária para mover uma camada de fluido sobre a outra, para uma determinada espessura de camada total. Esta viscosidade independe da densidade do fluido (LUBRIZOL, 2002).

$$\eta = \frac{\sigma_s (\text{dina} / \text{cm}^2)}{\tau_s (\text{cm}^{-s} / \text{cm})} = 1P \left(\frac{\text{mPa.s}}{10^{-2}} \right) \quad (1)$$

A viscosidade cinemática (γ) é a medida resistiva do fluxo de um fluido sob a influência da gravidade, usualmente expressa em centistokes ($\text{cSt} = \text{mm}^2/\text{s}$). A viscosidade absoluta (η), chamada de dinâmica ou simplesmente viscosidade, é o produto da viscosidade cinemática e densidade do fluido ($\eta = \gamma \cdot \rho$).

Muitos fluidos apresentam proporcionalidade constante entre a resistência ao cisalhamento e taxa de cisalhamento, ou seja, a viscosidade independente da taxa de cisalhamento. Muitos solventes comuns, óleos básicos minerais, fluidos de base sintética e óleos monoviscosos totalmente formulados obedecem à lei de viscosidade de Newton, e são chamados de fluidos Newtonianos. Por outro lado, lubrificantes que mostram dependência da taxa de cisalhamento são conhecidos como não newtonianos ou fluidos com viscosidade

estrutural. A viscosidade estrutural e a redução permanente da viscosidade causada pelo cisalhamento do lubrificante também estão sujeitos a outros efeitos reológicos e, em particular, devido a partículas coloidais dispersas no fluido (MANG, 2007).

O conflito entre reduzir o atrito pela diminuição da viscosidade e a redução do desgaste pelo aumento da viscosidade exige uma compensação entre a seleção da viscosidade e a formulação adequada do lubrificante com determinados aditivos. Com isso, pode-se assumir através de experiências práticas que a influência da viscosidade nos lubrificantes automotivos para a economia de combustível é mais importante que os aditivos modificadores de atrito (BARTZ, 1997).

2.1.2. Características dos Óleos Básicos

Os óleos básicos são lubrificantes não tratados ou não formulados (base mineral, sintética ou vegetal), que não possuem características de lubrificação suficiente para serem eficazes perante as atuais exigências de aplicação e ambientais; no entanto, para melhorar seu desempenho necessita de aditivos (MANG, 2007).

Óleos minerais são refinados através de vários processos de destilação a partir do barril de petróleo bruto. Os maiores estoques são de petróleos parafinicos, que têm bom rendimento devido ao alto índice de viscosidade (HVI), embora contenham uma grande quantidade de cerol. Para determinadas aplicações, os petróleos naftênicos são preferidos porque fornecem alta qualidade, devido ao índice de viscosidade médio (MVI) e baixo (LVI), além do menor teor de cerol e baixo ponto de fluidez (MANG, 2007).

Os óleos básicos minerais e sintéticos são classificados na Tabela 2.1 em grupos, de acordo com as características qualitativas associadas à estabilidade térmica e química. A principal razão para esta classificação é a necessidade de melhorar a intercambiabilidade do óleo básico para os lubrificantes de motor.

Tabela 2.1 – Propriedades dos óleos básicos (MANG, 2007).

Grupo	Enxofre, % peso		Saturados, % volume	I.V.
I	>0,03	e/ou	<90	80-119
II	≤0,03	e	≥90	80-119
III	≤0,03	e	≥90	≥120
IV	Todas polialfaolefinas (PAOs)			
V	Todos os básicos não incluídos nos grupos de I a IV (Naftênicos e sintéticos não PAOs)			
VI	Poli-interna-olefinas (PIOs)			

Em termos de volume, os óleos básicos são os componentes mais importantes dos lubrificantes. Em uma média ponderada de todos os lubrificantes, ele é responsável por mais de 95% na formulação dos lubrificantes. Há alguns tipos de lubrificantes para óleos hidráulicos e compressores, que os aditivos representam apenas 1%, enquanto o restante 99% são de óleos básicos. Por outro lado, outros lubrificantes para alguns fluidos de usinagem, engrenagens ou graxas podem conter até 30% de aditivos (MANG, 2007).

2.1.3. Aditivos Ativos e Inertes

Os aditivos aumentam a capacidade de lubrificação dos óleos básicos, melhorando suas propriedades ou tornando-os adequados para atender aos requisitos de aplicação e ambiental. De longe, o maior mercado para os aditivos está na área de transporte, que inclui motores e transmissões de carros, caminhões, motos, ônibus, locomotivas, aeronaves e navios. As funções dos aditivos podem ser resumidas como: proteger as superfícies metálicas (anéis, rolamentos, engrenagens, etc); ampliar a faixa de aplicabilidade dos lubrificantes; e prolongar a vida útil do lubrificante (MANG, 2007).

A maioria dos aditivos de lubrificantes, exceto talvez alguns melhoradores de viscosidade e redutores do ponto de fluidez, consiste em grupos de hidrocarboneto oleofílico (apolar) e heteroátomos (N, O, S e P), com base de funcionalidade polar. Aqueles que requerem baixa solubilidade ou maior atividade na superfície como os inibidores de espuma e agentes de extrema pressão (EP) contêm pequenas cadeias de hidrocarbonetos. O equilíbrio adequado das

características polar e apolar são críticas para o desempenho do aditivo (LUBRIZOL, 2002).

Os aditivos para lubrificantes são amplamente classificados como sendo quimicamente inertes e ativos. Aditivos inertes melhoram as propriedades físicas que são críticas para o desempenho efetivo do lubrificante, e incluem (MANG, 2007):

- Emulsificante - promove formação de mistura estável, ou emulsão de óleo e água;
- Desmulsificante - tem a capacidade de separar a água de um determinado fluido;
- Redutor do ponto de fluidez - permite a fluidez do óleo em baixas temperaturas de operação;
- Inibidor de espuma - agente usado para suprimir formação de espuma nos produtos de petróleo em serviço;
- Modificador de viscosidade - usualmente um polímero com a função de promover propriedades reológicas benéficas aos óleos lubrificantes, assim como a tendência de reduzir a viscosidade do óleo com o aumento da temperatura;
- Modificador de atrito – classificado como compostos orgânicos de cadeia longa, com um grupo terminal polar e uma cadeia de hidrocarbonetos apolar (ácidos carboxílicos e fosfóricos, amidas/aminas e polímeros), e os não-orgânicos (organometálicos, molibdênio, grafite, boretos). Desenvolvidos para reduzir perdas mecânicas e atender requisitos de desempenho, com economia em torno de 6% no consumo de combustíveis; no entanto, têm vida útil limitada devido à oxidação e à instabilidade térmica e química.

Aditivos ativos têm a capacidade de interagir quimicamente com a superfície dos metais, formando um filme protetor também conhecido como tribofilme, devido a uma oxidação polar associada a subprodutos da degradação; são eles (MANG, 2007):

- Dispersante - mantém contaminantes sólidos em suspensão coloidal no caráter de óleo, prevenindo depósito de borra e verniz nos componentes do motor;

- Detergente – adicionado ao lubrificante para manter o sistema limpo. Na formulação dos óleos de motor, são usados os sabões metálicos com uma reserva alcalina para neutralizar os ácidos formados durante a combustão;
- Inibidor de oxidação - melhora o desempenho de produtos de petróleo, pelo controle de reações químicas indesejáveis. Aumentam a resistência à oxidação, estendendo a vida durante o estoque e em serviço;
- Inibidor de corrosão e ferrugem - protege a superfície metálica lubrificada de ataque químico da água e outros contaminantes;
- Antidesgaste (AW) - formam filmes finos tenazes quando os componentes estão submetidos a altas cargas, prevenindo o contato metal-metal. Oferecem proteção para as condições de lubrificação mista e limítrofe (*boundary*);
- Extrema pressão (EP) - em condições de elevada pressão, previni que ocorra engripamento (*seizure*) das superfícies metálicas deslizantes. São compostos orgânicos polares (alcóois, ésteres, aminas e ácidos graxos) ou inorgânicos (contendo enxofre, fósforo, cloro, nitrogênio, oxigênio, chumbo e zinco).

Os aditivos polares com afinidade em superfícies metálicas, tais como aditivos AW/EP e anticorrosivos, assim como os detergentes e dispersantes podem competir com os modificadores de atrito (BOS, 1975).

KHORRAMIAN (1993) destaca alguns agentes antidesgaste, como os ditiofosfatos metálicos (MeDTPs), e os mais populares compostos são MoDTP, SbDTP e ZnDTP (ou ZDDP como é mais conhecido). A maioria dos compostos de molibdênio não é recomendada como redutor de atrito para lubrificante de motores diesel, provavelmente pela sua contribuição para a corrosão do cobre. A fórmula geral dos DTPs com metais é $[(RO)_2PS_2]_xM$, onde R é um grupo alquil ou aril, M é o metal e x a valência do metal.

Desde 1944 quando foi patenteado, o dialquil ditiofosfato de zinco (ZDDP), representado na Figura 2.2, tem sido o aditivo multifuncional mais comumente usado como antidesgaste e antioxidante, e a sua concentração nos lubrificantes automotivos é de aproximadamente 0,5% em massa (LIN, 2002; MASUKO, 2004; MINAMI, 2005; NICHOLLS, 2005). A produção de aditivos ZDDP

ocorre pela sintetização através da reação de alcoóis com pentassulfeto de fósforo e sais de zinco, contendo ~ 8,3% em massa de P (MCQUEEN, 2005).

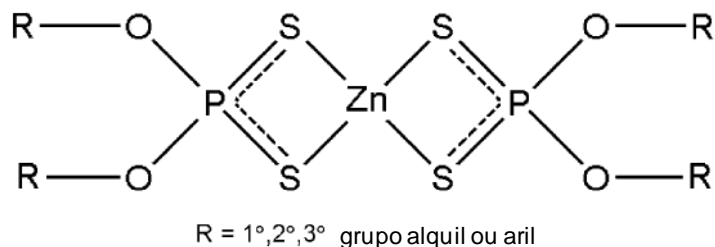


Figura 2.2 – Esquema da estrutura do ZDDP, sendo que o grupo R determina um alquil ou aril ditiofosfato (NICHOLLS, 2005).

Os antioxidantes agem de duas maneiras diferentes, por inibição de peróxidos ou por limpeza radical. Captadores de radicais reagem com peróxidos impedindo assim a propagação da cadeia de radical livre. Inibidores de peróxido reagem com as moléculas de hidroperóxido impedindo a formação dos radicais de peróxidos (BARNES, 2001).

Segundo BARNES (2001), discute-se que o ZDDP pode causar um aumento no atrito durante o regime de lubrificação mista. A rugosidade da superfície com ZDDP apresenta um efeito subsequente ao atrito. O desempenho antidesgaste diminui gradualmente com o aumento da decomposição do ZDDP. Alguns de seus subprodutos aceleram o desgaste corrosivo, devido à reação da superfície com o excesso de enxofre. Em consequência, observa-se nos óleos usados um aumento no desgaste, que por outro lado pode diminuir o atrito (MASUKO, 2004).

Estudo de NICHOLLS (2005) mostra que quanto maior a concentração de ZDDP tem-se um aumento na taxa de formação do filme. Uma concentração de 1% de ZDDP forma um filme mais resistente a 150°C, proporcionando a redução do atrito e uma baixa probabilidade de adesão.

A água tem sido considerada por CEN (2012) como um contaminante presente nos lubrificantes, que pode se encontrar na forma livre (emulsões) ou dissolvida (micelas), afetando o desempenho do ZDDP pela hidrólise que reduz o comprimento da cadeia de fosfato, resultando em um subproduto ácido, provavelmente derivado de ácido fosfórico. Por outro lado, também ocorre um decréscimo na espessura da camada formada sobre a região de desgaste.

Segundo AVILA (2005), as recentes exigências para prolongar a vida dos catalisadores de gases de escape estão considerando a redução nos níveis de enxofre e fósforo contidos no óleo de motor, pois estes elementos são considerados danosos ao catalisador. Assim, a redução nas concentrações de ZDDP deve ser providenciada em um futuro próximo.

2.2. Lubrificantes Coloidais e Nanolubrificantes

A nanociência e nanotecnologia (N&N), juntamente com a ciência de superfície, vêm contribuindo para os sistemas de energia sustentáveis, tanto para o uso mais eficiente das atuais fontes, bem como permitindo soluções inovadoras para os novos sistemas de energia (ZACH, 2006; SAIDUR, 2011).

As nanopartículas têm alta relação superfície-volume, que resultam em propriedades distintas comparadas aos materiais volumosos (*bulk*). Estudos com nanopartículas têm apresentado grande potencial no campo da tribologia, principalmente no que tange às recentes tecnologias para aditivos de lubrificantes (DAS, 2007; MARTIN, 2008). A lubrificação em nanoescala (controle do atrito e adesão) requer moléculas de lubrificantes não voláteis com alta resistência à oxidação e à decomposição térmica, boa aderência e coesão, assim como capacidade de auto-reparação e regeneração (KAMIMURA, 2007).

A pesquisa e aplicação de nanopartículas como aditivos em óleos lubrificantes estão em curso há aproximadamente 25 anos, e algumas melhorias tribológicas são atribuídas aos seguintes mecanismos: (i) têm papel de nanorolamento devido a sua forma quase esférica; (ii) devido à incorporação na superfície, as nanopartículas têm efeito de auto-reparação, e neste caso, elas agem como um terceiro corpo entre os vales das asperezas, reduzindo a abrasão e; (iii) podem reagir com a superfície através de tribo-sinterização e formar um filme protetivo (SONG, 2012; SMITH, 2000; LIU, 2006).

A dureza indicada para as nanopartículas refere-se à propriedade de um sólido, no entanto, para materiais policristalinos observa-se um aumento da resistência mecânica com a diminuição do tamanho de grão. Por outro lado, geralmente se observa um processo de amolecimento para tamanhos de grão menores que 100 nm, muito embora a dureza para tamanhos reduzidos seja maior que a dos sólidos (PITHAWALLA, 2002 apud BATTEZ, 2007).

As propriedades tribológicas das nanopartículas de LaF_3 , grafite, politetrafluoroetileno (PTFE), MoS_2 , TiO_2 , La(OH) , PbS , lantânio, borato de titânio, borato de zinco, borato férrico, óxido ferroso, níquel, CaCO_3 e ZnO estão sendo investigadas para utilização como aditivos de lubrificantes (BATTEZ, 2007).

Durante décadas, pós-finos (micro-escala) de alguns lubrificantes sólidos foram misturados com uma variedade de graxas e lubrificantes líquidos para atender as propriedades de redução do atrito e antidesgaste, para determinada gama de aplicações. Por exemplo, dissulfeto de molibdenio (MoS_2), grafita, nitreto de boro hexagonal (h-BN), ácido bórico (H_3BO_3) e ácido politetrafluoretileno (PTFE) foram misturados a graxas para melhorar a lubrificação. Dispersão coloidal (suspensão com partículas menores que $1\ \mu\text{m}$) de pós destes lubrificantes sólidos em óleos minerais ou sintéticos também tem sido experimentada para melhorar o desempenho (KAMIMURA, 2007).

A abordagem de RAO (2010) baseia-se na utilização das partículas de tamanho nanométrico como precursores de filmes tribológicos, consistindo de micelas reversas ou partículas sólidas encapsuladas. O fluido base ou meio de dispersão pode ser aquoso (polar) ou não aquoso (apolar). As partículas típicas de tamanhos nanométricos são metais, óxidos, carbonetos, nitretos e nanotubos de carbono, com formatos de esferas, discos ou bastonetes.

As partículas metálicas de baixo ponto de fusão apresentam algumas desvantagens: (a) não tem comportamento similar sob alta carga/velocidade; (b) não remove calor por atrito; (c) não lubrifica em longas distâncias; e (d) oxida-se no tribosistema (MARTIN, 2008). Por outro lado, as partículas não metálicas como as cerâmicas apresentam propriedades únicas relativas ao baixo peso, elevada dureza, estabilidade térmica e inércia química, que são os diferenciais em relação a outros materiais de engenharia, além de excelentes perspectivas para aplicações tribológicas em altas temperaturas (YANG, 2004).

Os óxidos estão sendo utilizados principalmente pela facilidade na fabricação e por sua estabilidade em suspensões comparada às partículas de metais, mas apresentam dificuldade de mistura sem aglomeração (XIE, 2002 apud DAS, 2007).

2.2.1. Estabilidade de Sistemas Coloidais

Quando as partículas coloidais estão suspensas em um meio líquido, elas se movimentam de forma rápida e aleatória. Esse movimento ocorre em decorrência do impacto das moléculas do líquido contra as partículas (movimento Browniano). O deslocamento médio das partículas após certo tempo é zero, caso não ocorra sedimentação na suspensão (DALTIM, 2011).

Os flocos são estruturas constituídas de partículas primárias unidas apenas pelas forças de Van der Waals, em decorrência da floculação. Nos flocos, as partículas se movimentam em conjunto e tem facilidade na separação. A aglomeração é a etapa seguinte de agrupamento das partículas primárias após a formação dos flocos, em que essas partículas apresentam outras forças de atração como pontes de hidrogênio, ligações químicas ou estruturas bem definidas, sendo mais resistentes e coesas que os flocos (DALTIM, 2011).

Os agrupamentos (flocos ou aglomerados) das partículas não apresentam umectação (molhabilidade) normalmente, devido à alta tensão superficial do líquido resultante na fase externa e da baixa umectação das superfícies sólidas. Com o agrupamento das partículas primárias, as faces internas do aglomerado ainda apresentam uma superfície sólido-ar não umectada, pois o líquido não consegue penetrar pelos poros entre as partículas DALTIM (2011).

Em estado estacionário, a velocidade da sedimentação de pequenas partículas esféricas em um líquido ocorre de acordo com a lei de *Stokes* (DAS, 2007; MARTIN, 2008):

$$V = \frac{2R^2}{9\mu}(\rho_p - \rho_L)g \quad (2)$$

onde, V é a velocidade de sedimentação, R é o raio da partícula esférica, μ é a viscosidade dinâmica do meio líquido, ρ_p e ρ_L são as densidades da partícula e do meio líquido, respectivamente, e g é a aceleração da gravidade.

De acordo com a Equação 2, algumas medidas podem ser tomadas para reduzir a velocidade de sedimentação das nanopartículas e melhorar a estabilidade de nanofluidos: (1) redução do raio das nanopartículas; (2) aumento

da viscosidade do fluido base; e (3) diminuição da diferença de densidade entre as nanopartículas e fluido base.

Polaridade e tensão superficial são importantes conceitos para subsidiar o entendimento do comportamento de tensoativos em solução. Os tensoativos são moléculas especiais na química de superfícies, pois apresentam afinidade pelos óleos, gorduras e superfície das soluções com sólidos, líquidos ou gases, mas também pela água, podendo pertencer aos dois meios. Usualmente a molécula apresenta uma parte com característica apolar ligada à outra polar (DALTIM, 2011).

A classificação mais comum para os tensoativos está baseada na carga de seu grupo polar, sendo dividida em aniônicos, catiônicos e não iônicos. Os mais comuns grupos hidrofóbicos utilizados em tensoativos são as cadeias hidrocarbônicas, normalmente variando entre 8 e 20 átomos de carbono. São produzidas através de fontes naturais, como óleo de coco e palma, sebo e lanolina de fonte animal, e também da indústria de petróleo (DALTIM, 2011).

No caso de uma partícula sólida carregada e suspensa em meio líquido, ocorre atração de íons de carga oposta (contra-íons) presentes na superfície de partículas em solução e repulsão de íons com a mesma carga (co-íons). Forma-se uma camada com alta concentração de íons determinantes de potencial adsorvidos, conhecida como camada de *Stern* (SOARES, 2009).

A estabilidade de suspensões contra a floculação pode ser obtida por dois mecanismos básicos: a estabilização eletrostática ou estérica. Na estabilização eletrostática forma-se uma nuvem de íons ao redor de cada partícula, conhecida como dupla camada elétrica. As nuvens tendem a manter as partículas afastadas e dessa forma atuam como tensoativos aniônicos ou catiônicos (DALTIM, 2011; SONG, 2012).

Na estabilização estérica ocorre adsorção de moléculas sobre a superfície das partículas, formando uma espécie de capa protetora ao redor delas. Assim, as partículas são mecanicamente impedidas de se aproximarem o suficiente para não entrarem no campo de atuação das forças de Van der Waals, evitando assim a floculação. É dessa forma que atuam os tensoativos não iônicos e os polímeros em suspensões. A combinação desses dois tipos de estabilização é chamada de eletroestérica (DALTIM, 2011).

LIU (2006) tem utilizado a polimerização para melhorar a capacidade de dispersão de partículas inorgânicas. Na dispersão de alumina superfina promove-se um encapsulamento através de uma camada de poli-metimetacrilato (PMMA), ou seja, partículas compostas PMMA/ Al_2O_3 com estrutura camada-núcleo sintetizada por polimerização em emulsão.

A Figura 2.3 apresenta uma imagem de MET enfatizando a morfologia da superfície de partículas compostas PMMA/ Al_2O_3 . Nota-se a existência de uma película translúcida, recobrindo satisfatoriamente a superfície das partículas. O diâmetro da partícula de Al_2O_3 tem cerca de 200 nm e a espessura da camada polimérica em torno de 10 nm (LIU, 2006). A análise termogravimétrica (TGA) mostrou que a perda de massa devida à temperatura de decomposição de PMMA puro e composto com partículas foi de 300 e 400°C, respectivamente (LIU, 2006).

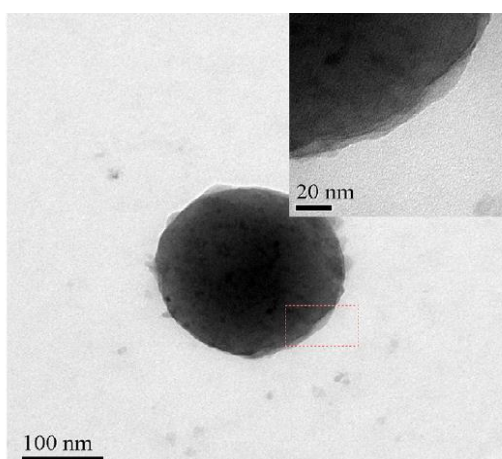


Figura 2.3 – Imagem de microscópio eletrônico de transmissão (MET) de partícula compósita PMMA/ Al_2O_3 (LIU, 2006).

O ácido oleico pode modificar a superfície da nanopartícula de ZnAl_2O_4 através da adsorção física e ligação química junto ao substrato. O mecanismo de incorporação das moléculas de ácido oleico sobre o ZnAl_2O_4 está ilustrado na Figura 2.4, sendo que o grupo carboxílico do ácido oleico reage com o grupo hidroxílico da superfície do ZnAl_2O_4 (SONG, 2012).

A Figura 2.5 apresenta fotomicrografia de nanopartícula de alumínio não modificada, indicando uma distribuição não uniforme das partículas agregadas, e a outra com nanopartículas modificadas com silano uniformemente distribuída (LUO, 2014).

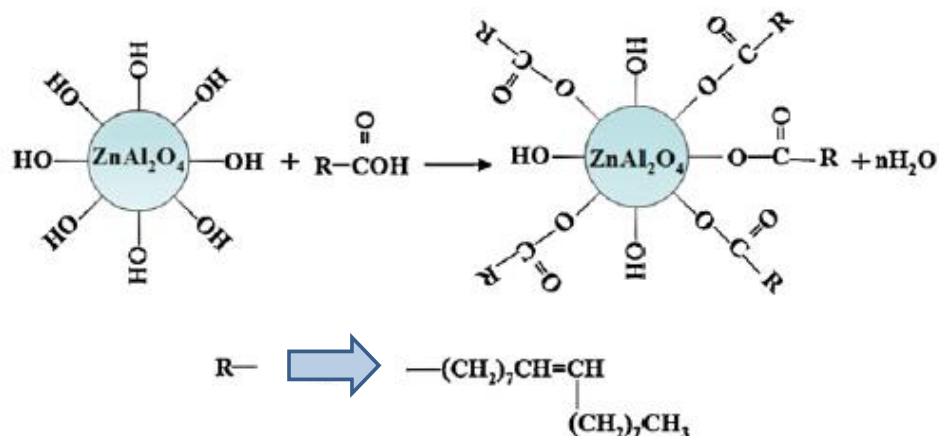


Figura 2.4 – Esquema da estrutura do ácido oléico modificando a superfície do ZnAl_2O_4 (SONG, 2012).

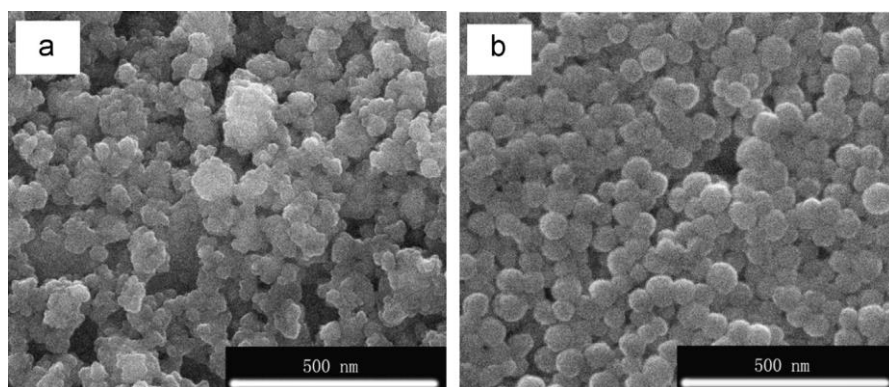


Figura 2.5 – Imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV): (a) nanopartícula de alumínio não modificada, e (b) modificada com silano KH-560 (LUO, 2014).

A agitação energética com processos de emulscionamento e o uso de dispersores podem contribuir para destruir fisicamente os agregados de partículas sólidas para propiciar a preparação de suspensões de nanopartículas estáveis (DALVIN, 2011).

A organização do meio pela diminuição do atrito entre as camadas das partículas reduz a viscosidade. A elevação da taxa de cisalhamento representa um aumento na organização do meio e, portanto, maior facilidade no escorregamento das camadas e queda na viscosidade. A Figura 2.6 ilustra as diferentes situações de organização do meio.

Os resultados experimentais de LI (2009) mostraram que a viscosidade relativa de nanofluidos à base de alumina não teve grande influência da temperatura e do diâmetro das nanopartículas, mas sim pela fração volumétrica. Os aditivos com partículas de alumina (36 e 47 nm) e de óxido de cobre (29 nm)

foram testados por LIN (2011), e mostraram que os valores de viscosidade dependeram fortemente da temperatura e da fração volumétrica de partículas. A estabilidade dos nanofluidos foi verificada com a medição da absorção de luz ao longo do tempo de armazenagem (Fig. 2.7).

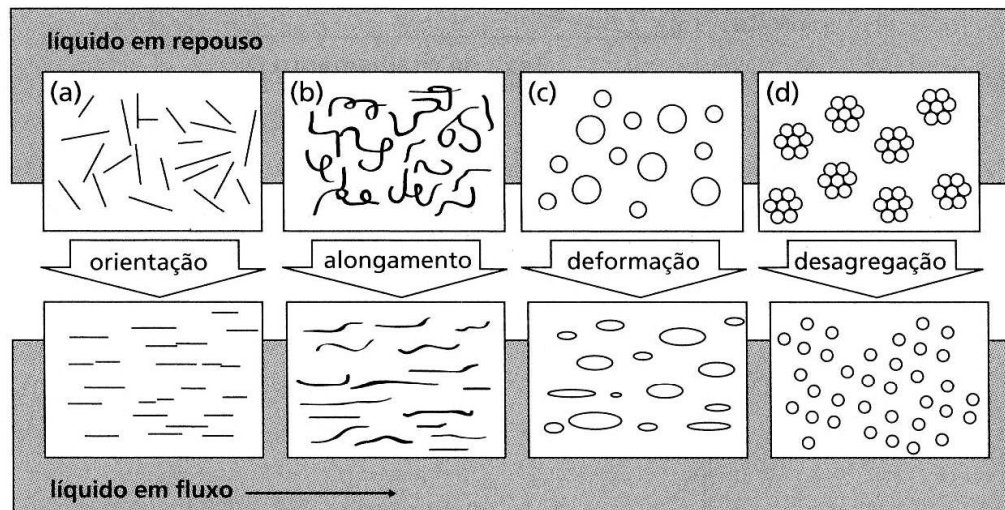


Figura 2.6 – Esquema dos possíveis efeitos causados em sistemas quando se aplica uma tensão de cisalhamento: (a) e (d) partículas ou moléculas; (b) gotículas ou moléculas; e (c) gotículas esféricas (DALTIM, 2011).

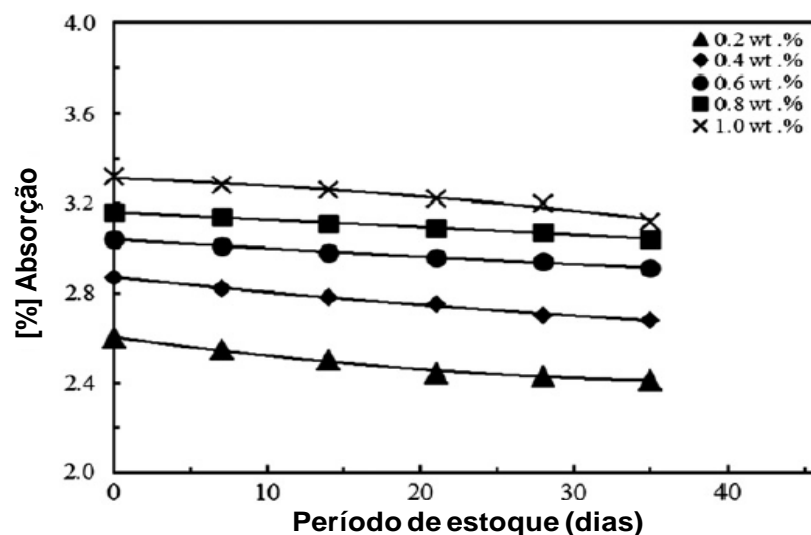


Figura 2.7 – Variação da absorção de luz de nanofluidos com diferentes teores de Al_2O_3 ao longo do tempo de armazenagem (LIN, 2011).

2.2.2. Efeitos das Partículas na Transferência de Calor

O termo nanofluidos foi cunhado por CHOI (1995 apud DAS, 2007) para descrever uma nova classe da nanotecnologia que indica novos fluidos para

transferência de calor, com propriedades térmicas superiores aos fluidos convencionais. Nanofluidos são concebidos a partir da suspensão de partículas com dimensões nanométricas com uma pequena concentração em líquido, preferencialmente menor que 1% em volume (DAS, 2007; GHADIMI, 2011). Ainda segundo estes trabalhos, a condutância aumenta drasticamente quando a distância centro a centro entre as partículas é menor que 4 vezes o seu raio, devido à sua condição multipolar. A condutância de contato é duas a três ordens de grandeza menor do que antes do contato, o que sugere que a condutância térmica de uma rede de partículas pode ser maior que de uma haste contínua.

Os principais fatores que influenciam a melhoria significativa da transferência de calor em nanofluidos estão relacionados com a composição química da partícula sólida e do fluido base, origem e concentração das partículas, forma e tamanho da partícula, tensoativo, temperatura, valor de pH (carga superficial), ponto isoelétrico (IEP), monodispersividade e tempo de armazenagem ().

As possíveis explicações para o aumento anômalo da condutividade térmica são o movimento Browniano e a natureza do transporte de calor das nanopartículas, além da camada com espessura molecular de um líquido na interface com a partícula e os efeitos da dispersão/aglomeração de nanopartículas (Fig. 2.8) (TAYLOR, 2005; LI, 2009). Com a diminuição no tamanho da partícula e da tendência de aglomeração tem-se aumento da área de superfície proporcionando maior transferência de calor entre as fases e, portanto, aumento no transporte térmico (DAS, 2007).

Devido às características dipolares e atributos iônicos, as partículas coloidais (incluindo nanopartículas) suspensas em solventes estão carregadas eletricamente. Em estudo com nanofluido de alumina, a estrutura cristalina (α ou δ) apresentou pouco efeito na condutividade térmica. No entanto, quanto maior foi a diferença de pH_{iep} (pH no ponto isoelétrico), teve-se um aumento na hidratação das partículas, e conseqüentemente maior mobilidade das nanopartículas que elevou a capacidade de transporte térmico (XIE, 2011; DAS, 2007).

Nanofluidos com Al_2O_3 dispersos em água e etilenoglicol apresentaram maiores valores de condutividade térmica utilizando nanopartículas com formato cilíndrico comparado às partículas esféricas, mostrando a importância da

morfologia das nanopartículas neste processo. Com a elevação da temperatura em 34°C, a condutividade térmica aumentou mais de três vezes (XIE, 2011; DAS, 2007).

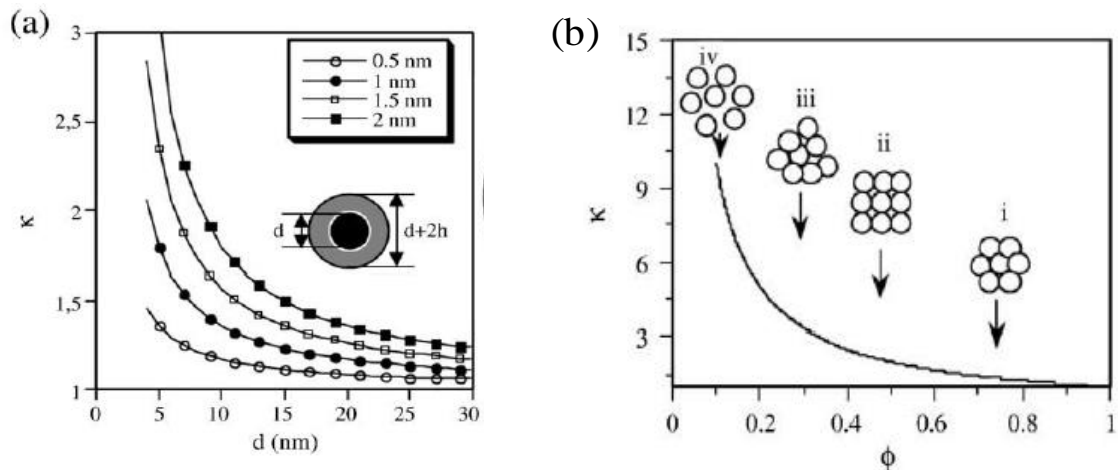


Figura 2.8 – Condutividade térmica (k) calculada para nanofluidos em função de: (a) diâmetro da partícula e espessura de camada; e (b) aumento efetivo de agregados (TAYLOR, 2005).

Nanofluidos metálicos têm mostrado maiores aumentos na condutividade térmica em comparação aos nanofluidos de óxidos (XIE, 2011). Apesar da menor condutividade térmica, as nanopartículas de óxidos metálicos são mais requisitadas do que as metálicas para a preparação de nanofluidos, devido à sua resistência à oxidação, baixa densidade e, portanto, menos problema na dispersão das partículas (SUGANTHI, 2012).

A Tabela 2.2 apresenta uma comparação da condutividade térmica de vários materiais para a transferência de calor. É bem conhecido que em temperatura ambiente (300 K), os materiais sólidos têm algumas ordens de grandeza maiores de condutividade térmica em comparação aos fluidos.

SAIDUR (2011) exemplifica que a condutividade térmica do cobre em temperatura ambiente (401 W/m.K) é aproximadamente 700 vezes maior que a da água (0,613 W/m.K), e em torno de 3000 vezes maior que a do óleo lubrificante de motor (0,145 W/m.K). A condutividade térmica de líquidos metálicos é muito maior que dos não metálicos.

A utilização de partículas de alumínio (80 nm) em óleo de motor indicou uma melhoria de 20 a 37% na condutividade térmica, para cargas volumétricas de 1 a 3% de nanopartículas em óleo básico (SAWJER, 2003). Embora Al_2O_3 tenha

sido amplamente estudado, o ZnO continua sendo um dos óxidos menos explorados para a formulação de nanofluidos (SUGANTHI, 2012).

Tabela 2.2 – Condutividade térmica de vários materiais (SAIDUR, 2011).

	Material	Condutividade térmica (w/m.K)
Sólidos Metálicos	Prata	429
	Cobre	401
	Alumínio	237
Sólidos Não Metálicos	Diamante	3300
	Nanotubo de Carbono	3000
	Silício	148
	Alumina	40
Líquido Metálico	Sódio (664°K)	72.3
Líquido Não Metálico	Água	0.613
	Etilenoglicol	0.253
	Óleo de Motor	0.145

Os nanofluidos podem ser usados para melhorar a transferência térmica e a eficiência energética em muitos sistemas de controle térmico, oferecendo vários benefícios como altíssima taxa de resfriamento em pequenos sistemas de arrefecimento, reinventando a condução dos fluidos de transferência térmica, assim como possibilitando a diminuição da potência necessária para o bombeamento, redução do coeficiente de atrito e melhoria na resistência ao desgaste.

2.3. Tribologia dos Lubrificantes

A tribologia se dedica ao estudo do desgaste, do atrito e, por conseguinte, da lubrificação, como forma tradicional de minimizar os dois primeiros fenômenos. Essa ciência se apoia na mecânica, física, química e ciências dos materiais (WINER, 1990).

A diferença entre tribologia convencional ou macrotribologia e a micro/nanotribologia é que na primeira os testes são conduzidos em componentes com volumes relativamente grandes (acima de $1 \mu\text{m}^3$), em condições muito carregadas que resultam em inevitáveis desgastes, nas quais as propriedades estruturais dos componentes dominam o desempenho tribológico. Na

micro/nanotribologia, as medições são feitas em um ou mais componentes, com volume relativamente pequeno sobre condições de carregamento reduzidas. Com isso, um insignificante desgaste ocorre e as propriedades da superfície são dominadas pelo sistema tribológico (BHUSHAN, 2008).

O estudo do atrito em nível atômico é denominado de nanotribologia (BARTZ, 1997), e o seu avanço mostra que as leis de atrito macroscópico não são aplicáveis em escala atômica. A força de atrito está diretamente relacionada à velocidade de deslizamento e área real de contato (KRIM, 1996).

O aumento gradual do atrito usualmente está associado à ocorrência de deformação e o aumento abrupto do atrito geralmente resulta em fraturas e falhas catastróficas de alguns componentes submetidos a movimentos relativos. A carga correspondente a um aumento abrupto do atrito ou acima de certo valor, tipicamente duas vezes o valor inicial, indica o limite de resistência ao risco ou à adesão da superfície, chamada de carga crítica (BHUSHAN, 2008).

A adesão começou a ser considerada como um efeito relevante no fenômeno de atrito a partir do trabalho de BOWDEN (1966), que sugere que a força de atrito é originária de duas fontes: uma força de adesão desenvolvida na área de contato real entre as superfícies (e asperezas) e a força de deformação necessária para separar as asperezas. No caso de atrito sem lubrificação, o fator mais importante seria a adesão que ocorre na região de contato real.

De acordo com o modelo de adesão e deformação pelo atrito de BHUSHAN (2008), o coeficiente de atrito (μ) seco pode ser representado pela soma da componente de adesão (μ_a) e a componente de deformação (μ_d). Caso tenha a presença de partículas, somam-se a componente de deformação dos picos das asperezas (μ_{ds}) e a componente de deformação das partículas (μ_{dp}), de modo que o coeficiente de atrito total é calculado por:

$$\mu = \mu_a + \mu_{ds} + \mu_{dp} \rightarrow \frac{F_a + F_{ds} + F_{dp}}{W} \rightarrow \frac{A_a \tau_a + A_{ds} \tau_{ds} + A_{dp} \tau_{dp}}{W} \quad (3)$$

onde, W é a carga normal, F é a força de atrito, A é a área real de contato e T é a resistência ao cisalhamento. Os subscritos a , ds e dp correspondem à adesão, deformação dos picos das asperezas e das partículas, respectivamente.

.De acordo com a norma alemã DIN 50320, "a perda progressiva de material da superfície de contato em sólidos como resultado de ações mecânicas" é definida como desgaste. Os parâmetros que afetam o desgaste são carga, velocidade, temperatura, geometria da superfície de contato, condições do meio, aspecto triboquímico (como a lubrificação) e material/tratamento superficial (ZUM GAHR, 1987).

Os mecanismos de desgaste típicos estão ilustrados na Figura 2.9.

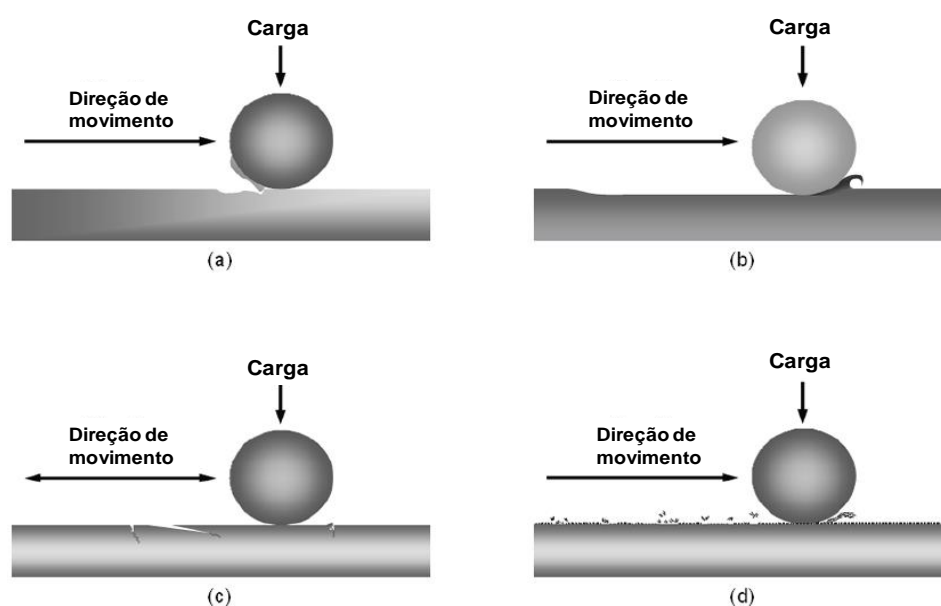


Figura 2.9 – Modos de desgaste em tribossistemas: (a) adesivo, (b) abrasivo, (c) por fadiga e (d) corrosivo (BURWELL, 1958 apud SOMAYAJI, 2008).

O desgaste adesivo ocorre devido à ligação localizada entre duas superfícies de contato levando à transferência de material entre elas. A abrasão ocorre quando um corpo está em contato com outro e ocorre a ruptura das asperezas da superfície dos corpos (JISHENG, 1997). A fadiga de contato ocorre devido à variação de tensão durante o movimento repetitivo entre as superfícies. Inicialmente, tal alteração no campo de tensão dá origem a uma trinca subsuperficial e, em seguida, ocorre a propagação da trinca, levando finalmente à delaminação do material da superfície. Se houver reações triboquímicas devido à valência do metal no sistema tribológico, a deformação plástica intensifica e contribui para a remoção de material da superfície (JEYARAJ, 2009).

O movimento relativo também pode resultar no desgaste corrosivo com a degradação de uma camada superficial do material devido às reações advindas do meio. A formação de fragmentos, oriundos da oxidação/corrosão, pode

provocar desgaste abrasivo (três corpos) na região de contato. A Figura 2.10 apresenta esquematicamente o comportamento típico da degradação para os diferentes mecanismos de desgaste. O mecanismo de desgaste abrasivo ocorre de forma linear em relação à taxa de desgaste e distância de deslizamento, enquanto os mecanismos de adesão, fadiga de superfície e triboquímico podem influenciar a taxa de desgaste em diferentes períodos de deslizamento (ZUM GAHR, 1987).

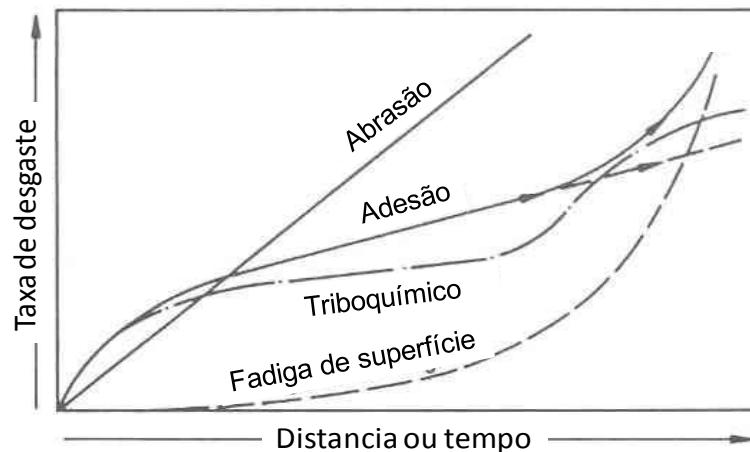


Figura 2.10 – Taxa de desgaste em função do tempo de operação ou distância de deslizamento e os mecanismos de desgaste dominante (ZUM GAHR, 1987).

A quantidade de desgaste adesivo ou abrasivo envolve deformação plástica, que é proporcional a carga (W) e a distância de deslizamento (x), dividido pela dureza (H), conforme:

$$V = k_0 \frac{Wx}{H} \quad (4)$$

sendo, V o volume de material removido e k_0 o coeficiente de desgaste adimensional.

De modo geral, o desgaste pode ser analisado por quantificação e análise dos mecanismos de desgaste dominantes (HUTCHINGS, 1992).

A acomodação dos componentes de sistemas complexos com inúmeras peças em movimento relativo pode apresentar diferentes taxas de degradação para cada componente ou subsistema, que estão simultaneamente relacionados com os processos de transição do desgaste (severo-moderado) que

ocorrem entre as superfícies de contato (NEVILLE, 2007; LI, 2006; HOLMBERG, 2001; POPOV, 2001; NEALE, 1993).

O desgaste por deslizamento pode ser classificado como moderado quando resulta de reações triboquímicas formando substâncias corrosivas (ou oxidativa) na superfície de contato, enquanto que o desgaste severo ocorre pela remoção da camada de óxido ou tribofilme propiciando o contato metal-metal, e pode englobar também todos os mecanismos oriundos da deformação plástica (BLAN, 2005).

Segundo HOLMBERG (2001), NEVILLE (2007) e LIN (2002), tais combinações dão origem a mecanismos e interações complexas ao longo do tempo, iniciando no período transitório (*running-in*), conhecido como assentamento ou amaciamento, seguindo para o período permanente ou progressivo. Em função disso, os valores de atrito e desgaste podem variar ao longo do ciclo de vida do tribossistema, conforme indica a Figura 2.11.

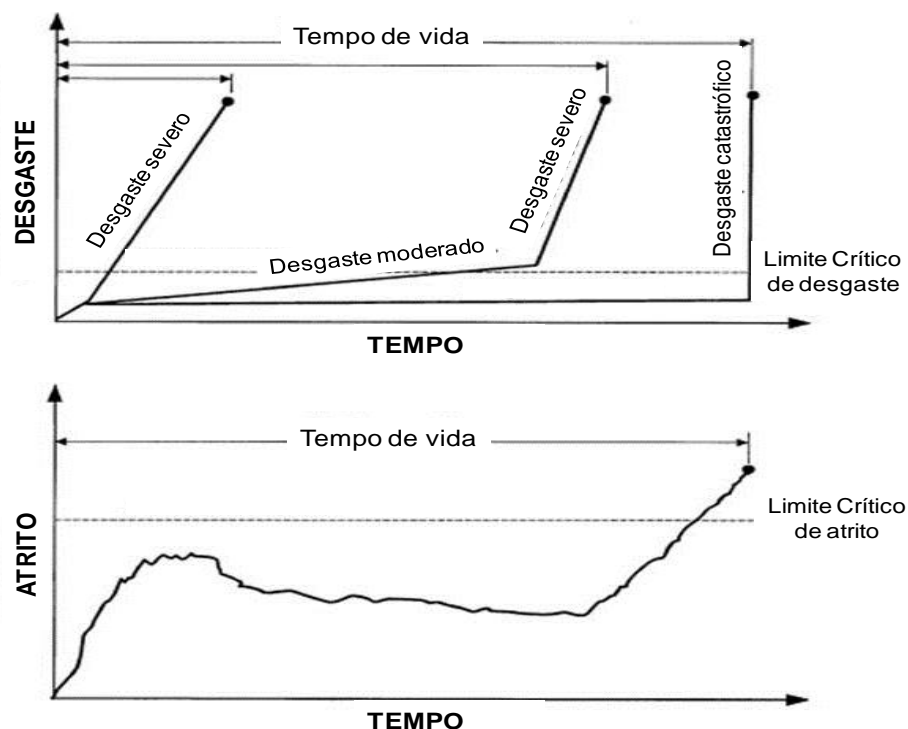


Figura 2.11 – Taxa de desgaste e atrito em função do tempo (vida) e os respectivos limites de controle. A linha tracejada indica o nível acima do qual ocorre a zona crítica (risco de falha) (HOLMBERG, 2001).

NEALE (1993) observa que na fase de amaciamento se formam as camadas encruadas, películas protetivas de óxido e os filmes adsorvidos, e após este tempo inicial ocorre o período permanente que apresenta menor atrito e desgaste, e assim seguem praticamente constantes.

Quanto menor o período relativo ao regime transitório (*running-in*), melhor o desempenho antidesgaste. Evidência experimental de SO (1999) mostra que a rugosidade da superfície e a dureza relativa do par tribológico determinam a duração do período de *running-in* e a taxa de desgaste, mesmo na presença de um aditivo antidesgaste adequado para o lubrificante. Assim, uma forma para a redução do período transitório é a diminuição da rugosidade inicial (CHEN, 2001), sendo que o comportamento do nitreto de silício em ensaio com a configuração pino esférico-sobre-disco variando a rugosidade RMS do disco de 300 nm para 40 nm levou à diminuição do período transitório de 30.000 para 10.000 ciclos.

2.3.1. Regimes de Lubrificação

A lubrificação tradicional é baseada principalmente em dois princípios: pressão de fluido para separar e evitar o contato das superfícies; e a formação de uma película química de sacrifício para proteger as superfícies de cisalhamento e abrasão (HSU, 2004).

A Figura 2.12 apresenta os diferentes modos de lubrificação representados pelo diagrama de Stribeck, normalmente utilizado para estudar as condições de lubrificação (ÁVILA, 2005; MANG, 2007). A curva de Stribeck é plotado com o coeficiente de atrito versus o índice adimensional de Sommerfield ($\eta V/w$), que é dado pelo produto entre a viscosidade dinâmica do fluido (η) e a velocidade relativa de deslizamento (V), dividido pela carga normal (w).

À medida que a velocidade de rotação do eixo aumenta (velocidade periférica), um espesso filme de lubrificante hidrodinâmico é criado, e causa inicialmente um atrito misto esporádico, mas que, no entanto, reduz significativamente o coeficiente de atrito. Ainda com o contínuo aumento da velocidade, um completo filme ininterrupto é formado sobre a superfície do mancal, reduzindo bruscamente o coeficiente de atrito (KHORRAMIAN, 1993).

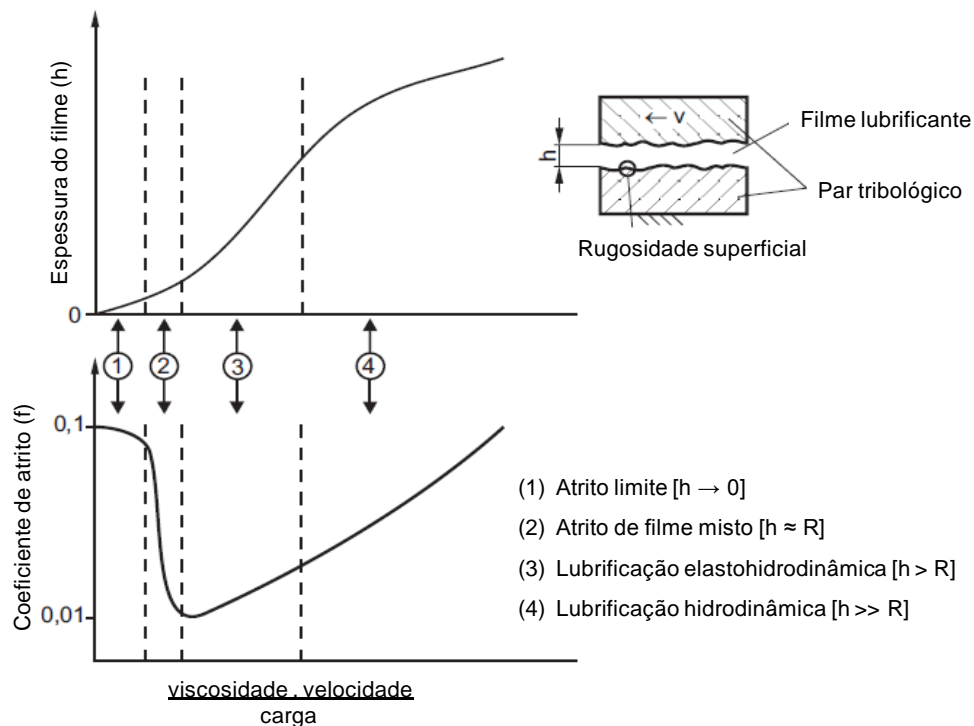


Figura 2.12 - Diagrama de Stribeck (CZICHOS; HABIG, 1992 apud MANG, 2007).

Conforme aumenta a velocidade, o atrito interno do filme lubrificante acrescenta ao atrito externo. A curva passa para um valor mínimo de coeficiente de atrito e, em seguida, aumenta apenas pelo atrito interno. A espessura da película de lubrificante (h), representado na Figura 2.12, depende do atrito e do regime de lubrificação, incluindo a rugosidade da superfície (R).

Neste sentido, DIZDAR e ANDERSON (1997 apud JISHENG, 1997) indicam outra abordagem conhecida como número de lubrificação $(\eta V)/(P\sigma)$, onde consideraram a viscosidade do fluido (η), a velocidade (V), a pressão média de contato (P) e a rugosidade equivalente (σ). Foi observado que o número de lubrificação é similar ao fator λ , considerando que a parcela $\eta V/P$ é proporcional à espessura do filme lubrificante. Segundo HUTCHINGS (1992), a espessura média do filme de óleo no regime elastohidrodinâmico pode ser calculada por fórmulas empíricas, considerando os parâmetros de carga, velocidade de deslizamento, características do lubrificante e das superfícies (rigidez, geometria das asperezas, perfil de contato).

O valor de λ é uma medida da severidade da interação entre as asperezas em um deslizamento lubrificado. É a razão entre a espessura mínima de filme h_0 e a rugosidade quadrática das superfícies σ , conforme:

$$\lambda = \frac{h_0}{(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2}} \quad (5)$$

Em função do valor de λ , os regimes de lubrificação podem ser identificados como (HUTCHINGS, 1992):

$\lambda > 3$: o filme fluído separa completamente as duas superfícies, e o contato entre asperezas é desprezível, assim como o desgaste. A pressão é suportada pela viscosidade e propriedades físicas do lubrificante;

$1 < \lambda < 3$ ($1 < \lambda \leq 5$, segundo DOWSON, 1973): o regime passa a ser elastohidrodinâmico ou misto, onde ocorre algum contato entre as asperezas. É necessário considerar tanto as propriedades físicas do lubrificante (viscosidade) como as interações químicas entre o lubrificante ou aditivo e as superfícies dos materiais. A ocorrência de um colapso do filme com a diminuição da espessura está associada a um aumento acentuado do atrito bem como um decréscimo no índice de Sommerfield ($\eta V/w$). O colapso do filme lubrificante nesse regime também pode ser devido a efeitos térmicos através da taxa de dissipação de energia promovida pelo atrito;

$\lambda \leq 1$: denominado regime de lubrificação limite, o comportamento do sistema depende criticamente das propriedades dos filmes adsorvidos, que foram originados pela reação entre os aditivos do lubrificante, apropriados para essa condição de solicitação severa, e aspecto da superfície do metal. Em cargas extremamente altas ou baixas velocidades de deslizamentos, pode haver diminuição na espessura do filme com a ocorrência de dano superficial severo, comumente denominado *scuffing*.

No regime de lubrificação limítrofe, a viscosidade do lubrificante se torna irrelevante e o atrito no deslizamento depende da natureza de interação direta entre as superfícies sólidas e as moléculas do lubrificante. Neste caso, o coeficiente de atrito não é mais função dos parâmetros carga, viscosidade e velocidade (HSU, 2004).

As perdas por atrito em sistemas lubrificados são de aproximadamente 2/3 para o regime hidrodinâmico e 1/3 para o misto, que envolve o elastohidrodinâmico e o *boundary* (limítrofe). Neste último, as condições do regime de lubrificação e os mecanismos de desgaste ocorrem em escala atômica,

ainda pouco explorado e carente de estudos sobre as reações físico-químicas que ocorrem na superfície de contato (BARTZ, 1997; BAYER, 1994).

A Figura 2.13 representa a viscosidade efetiva em função da espessura do filme lubrificante (λ). Quando a espessura tem dimensão molecular, a diminuição da espessura do filme lubrificante resulta no aumento da viscosidade e, também, na elasticidade do cisalhamento e no tempo de relaxamento do fluido. A dissipação de energia do fluido ocorre devido à espessura do filme lubrificante; quando suficientemente espesso (μm ou mais) obedece a uma relação contínua. Para menores espessuras (da ordem de nm), tem-se um aumento da viscosidade, prolongando o tempo de relaxamento, e, diminuindo ainda mais a espessura (nm para \AA), o filme lubrificante se torna sólido sobre a superfície de contato (CHO, 1997).

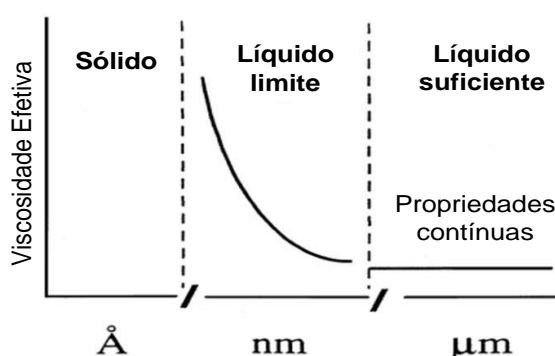


Figura 2.13 - Diagrama esquemático da relação de viscosidade e espessura do filme lubrificante (CHO, 1997).

A lubrificação da superfície em nanoescala é atingida através de filmes tenazes, de longa duração. Caso o fornecimento de lubrificante seja limitado, apenas uma ou duas camadas de moléculas estarão disponíveis durante a vida dos componentes, e a eficácia do filme em resistir a tensões de cisalhamento será essencial. No entanto, esse filme de monocamada não dura muito tempo depois de repetidos contatos deslizantes, pois algumas moléculas são removidas da superfície através de contato mecânico (HSU, 2004).

As manifestações de junções dependem principalmente da espessura do filme formado e também da fração de área superficial coberta pelo filme. A situação ótima para minimização do atrito e do desgaste ocorre para a menor espessura do filme e máxima fração da área superficial coberta pelo filme. Uma

expressão para o coeficiente de atrito no regime limítrofe é citada por BAYER (1994) e também BLAU (1995), conforme:

$$\mu = \beta \cdot \mu_m + (1 - \beta) \cdot \mu_1 \quad (6)$$

onde, β é a fração das junções não lubrificadas, $\mu_m = T_m/\sigma_p$, $\mu_1 = T_1/\sigma_p$, sendo σ_p a tensão de escoamento do substrato e pressão de contato, e T_m e T_1 são as tensões de cisalhamento das junções adesivas entre metais (T_m) e do filme formado (T_1).

O funcionamento de máquinas e engrenagens industriais em condições severas vem exigindo o desenvolvimento de lubrificantes que operam em altas temperaturas e pressões. Devido a um aumento excessivo da temperatura em condições extremas, o filme limítrofe de lubrificante colapsa causando uma adesão e danos à superfície metálica deslizante. Sob tais condições, os danos superficiais podem ser minimizados através da utilização de determinados aditivos de extrema pressão (EP) e antidesgaste (AW) (HUANG, 2002).

As superfícies de contato são cobertas com uma camada molecular de uma substância cujas propriedades específicas podem influenciar significativamente o atrito e características de desgaste. Um dos objetivos mais importantes no desenvolvimento de lubrificante é a formação de filmes sólidos de atrito para uma variedade de condições dinâmicas, geométricas e térmicas. Tais filmes de lubrificação limite são formados a partir da superfície ativa e agentes químicos do lubrificante, através de reações de adsorção, quimissorção e reações triboquímicas (MANG, 2007).

2.3.2. Formação de Tribofilmes

Tribofilme é definido como uma fina película sólida formada em consequência do contato por deslizamento, aderido à superfície de desgaste, mas apresenta diferentes composições químicas, estruturais e comportamento tribológico. Os tribofilmes são encontrados em muitos tribosistemas, onde atuam como um terceiro corpo, e tem uma influência notável no comportamento do atrito e na resistência ao desgaste. Até o momento, a compreensão fundamental do tribofilme está cada vez mais enriquecida, especialmente atribuída aos avanços instrumentais e técnicas de caracterização (LUO, 2014).

A diferença crucial entre os filmes de AW / EP (antidesgaste / extrema pressão) e FM (modificador de atrito) são suas propriedades mecânicas. Os filmes AW / EP são depósitos semiplásticos que são difíceis de remover por cisalhamento, tornando o coeficiente de atrito geralmente de moderado a alto. Por outro lado, os filmes lubrificantes oriundo dos modificadores de atrito (FM) são construídos em matrizes de ordem e forma compacta de múltiplas camadas moleculares, livremente aderidas entre si com uma cabeça polar ancorada na superfície do metal. As camadas externas podem ser facilmente cisalhadas, resultando em um baixo coeficiente de atrito (KENBEEK, 2000).

KORCEK (1999) indica que em alta temperatura de funcionamento do motor, a velocidade de formação do filme antidesgaste é relativamente alta, assim como a taxa de consumo de aditivo devido à oxidação. Por outro lado, em baixa temperatura de operação, a velocidade de formação deste filme antidesgaste pode ser reduzida, mas suficiente para manter um filme protetivo.

A deformação plástica pode acelerar os processos de adsorção química, bem como a reação do ZDDP sobre a superfície de contato em metais ferrosos. A rugosidade da superfície, direção (de usinagem) e dureza não afetam significativamente o coeficiente de atrito, com ou sem a presença de ZDDP (SO, 1999). Uma representação esquemática do tribofilme de ZDDP é ilustrada pela Figura 2.14. Nota-se que o primeiro tribofilme formado na superfície é o fosfato, um sólido iônico e não condutor elétrico, ou seja, um filme antidesgaste gerado a partir de fósforo inorgânico contido nos óleos de motor. Os filmes de alquil são compostos de grandes pacotes alongados, com pequeno teor de polifosfato e áreas de aproximadamente $25 \mu\text{m}^2$ (NICHOLLS, 2005; NEVILLE, 2007).

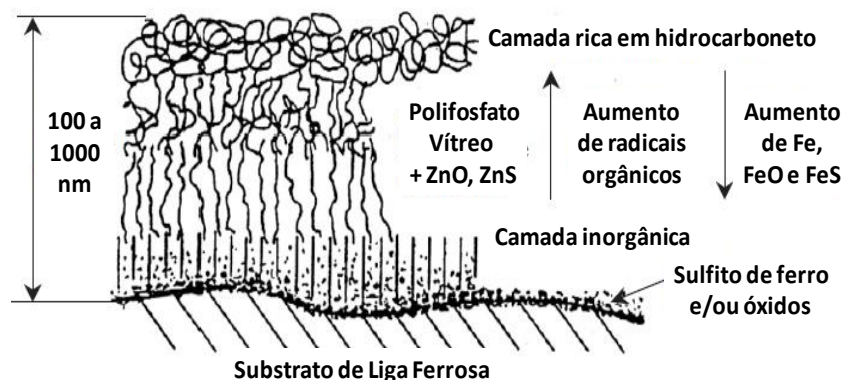


Figura 2.14 – Estrutura do filme ZDDP (NEVILLE, 2007).

O ZDDP forma um filme de fosfato vítreo, com diferentes comprimentos de cadeia, sobre uma determinada camada de oxissulfeto. Em estado estacionário, não há incorporação de fragmentos de desgaste na constituição do tribofilme ZDDP (NEVILLE, 2007). A formação do filme a 40°C é muito pobre, com uma fina espessura sobre a superfície de atrito. Em baixa temperatura, a concentração de fósforo apresenta pouco efeito sobre as características de formação do filme. Por outro lado, apresenta variações mais visíveis em temperaturas mais elevadas, entre 80 e 120°C. O coeficiente de atrito diminui ligeiramente com a elevação da temperatura, e aumenta com maiores concentrações de fósforo. No entanto, a utilização de óleos de motor sem fósforo, observa-se um desgaste excessivo, comparado aos demais óleos que contêm fósforo, independentemente da temperatura (MCQUEEN, 2005).

Segundo TONCK (1979), a formação do filme ZDDP pode apresentar quatro estágios, de acordo com a resistividade de condução elétrica (ECR):

- i. Período de indução para a formação da película de interface com baixos valores de ECR ($< 0,1 \Omega$);
- ii. Formação do filme de interface antidesgaste com aumento exponencial da ECR, caracterizado por um curto período de tempo para atingir valores em torno de 100 k Ω (aproximadamente 20 passes). Observações ópticas mostram que este aumento da ECR é devido ao aparecimento de uma película marrom no começo (1 k Ω) e, em seguida, a formação de um filme azul;
- iii. O valor de ECR é estabilizado em cerca de 100 k Ω e se observa um filme azul recobrendo grande parte da área de desgaste;
- iv. O valor ECR aumenta novamente entre 1 a 10 M Ω . Análise microscópica revela a presença de uma substância azul em toda a superfície de desgaste que se transforma na cor cinza ao final do teste. Um filme marrom é sempre visível na região da cunha de lubrificação na superfície de contato.

O filme marrom foi identificado como sendo uma mistura complexa de substâncias orgânicas e minerais, no qual o sulfeto de zinco (ZnS), óxido de zinco (ZnO) e fosfato de ferro (FePO₄) podem ser predominantes. O filme azul parece ser mais homogêneo em sua composição e sendo o principal constituinte o óxido de ferro (FeO) (TONCK, 1979).

Nos experimentos tribológicos (cilindro-placa, 350N, 80°C, 7 mm @ 7 Hz, 1h) de ITO (2006) utilizando lubrificante PAO com e sem dialquil ditiofosfato de zinco (1% ZDDP) a 80°C mostraram que os valores do coeficiente de atrito (0,06 a 0,08) foram 20% menores utilizando o ZDDP. A formação de um tribofilme com múltiplas camadas de óxido de ferro com 30 a 130 nm de espessura foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). A camada inferior do tribofilme apresentou 10 a 30 nm de espessura e continha Zn, Fe, S, P e S, sendo que os picos de intensidade de energia (EDS) indicaram maiores teores de Zn e S. Esta técnica, entretanto, usualmente não identifica elementos de baixo número atômico ($Z < 12$).

Ensaio tribológicos utilizando barras perpendiculares em movimento alternativo (700 N, 1 m/s, 8-10.10³ ciclos) mostraram que aditivos EP e AW padrões melhoram em até 25% as propriedades referente ao atrito e desgaste de superfícies revestidas com DLC (*diamond-like carbon*), em comparação às polialfaolefinas (PAO) puro e óleo de transmissão (GL-4). Em condições de lubrificação limite, a adição de aditivos proporcionou um ligeiro desgaste com um polimento no revestimento de DLC e a formação de um novo tribofilme sobre a superfície do aço, proveniente da reação do revestimento com os aditivos (PODGORNIK, 2003).

2.3.3. Aspestos Tribológicos dos Nanolubrificantes

Para MARTIN (2008), as nanopartículas apresentam importantes vantagens em relação a moléculas orgânicas atualmente utilizadas em aditivos para lubrificantes. O tamanho nanométrico permite que entre facilmente na área de contato e frequentemente são eficazes à temperatura ambiente, não necessitando de período de ativação para atingir interessantes propriedades tribológicas. Ainda descreve o autor que há muitas vantagens e potenciais aplicações de nanopartículas no campo tribológico, utilizadas em alguns nanolubrificantes à base de sistema micelar (nanodetergente), nanotubos de carbono (SWNT/ DWNT/ MWNT), compostos de boro, metais dicalcogênicos (MeS₂+IF), partículas encapsuladas (micelas reversas) e partículas metálicas de baixo ponto de fusão.

A Figura 2.15 apresenta modelo típico de compostos depositados sobre uma superfície de silício, com um filme de espessura nanométrica. Os dados indicam que a força de aderência pouco segue a polaridade dos grupos funcionais e a densidade de empacotamento. A medição da força de aderência das monocamadas na superfície, muitas vezes, é confundida com reações químicas indesejáveis (como hidratação e triboquímica) (PENG, 2010).

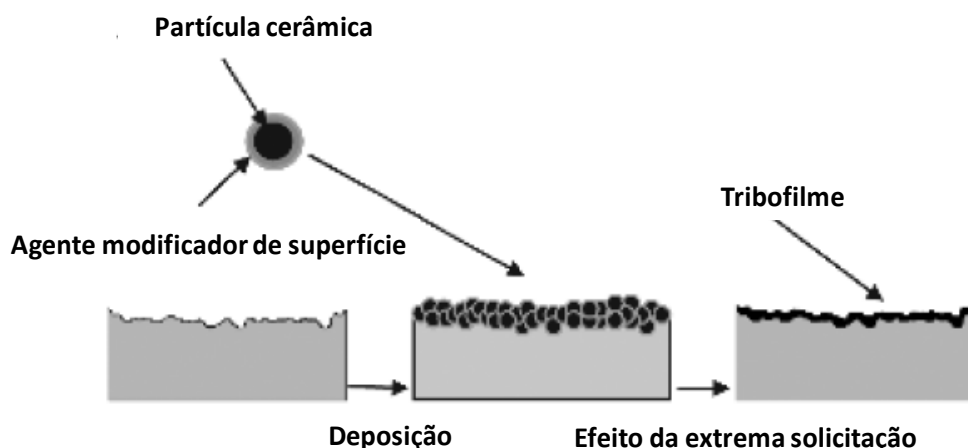


Figura 2.15 – Modelo físico de nanopartículas como aditivo (PENG, 2010).

Vários mecanismos pelos quais as nanopartículas dispersas em lubrificantes resultam em menor atrito e desgaste são citados na literatura e incluem: (i) formação de uma película de lubrificante sólida a partir de nanopartículas submetidas à pressão de contato; (ii) presença de nanopartículas esféricas na região de contato; (iii) redução do cisalhamento das asperezas através do depósito de nanopartículas nos vales da superfície de contato; (iv) cisalhamento das nanopartículas incorporadas na interface, sem a formação de tribofilme; e (v) a degradação do filme de transferência metálico com a redução da deformação e outros mecanismos associados (MOSLEH, 2013; ALVES, 2013).

Ainda segundo ALVES (2013), a formação de filmes é fortemente influenciada pelo óleo básico e aditivo EP (extrema pressão), assim como o comportamento antidesgaste das nanopartículas de óxido depende do óleo básico. Nanolubrificante não apresenta boa capacidade antidesgaste quando combinado com óleo vegetal oriundo da flor de girassol e soja, devido à natureza química dos grupos polares que favorece a formação de filme lubrificante.

A importância e a necessidade de superfícies muito lisas para a ocorrência do ultrabaixo coeficiente de atrito foi investigada por HSU (2004), que utilizou partículas submicrométricas de diamante para obter superfícies com rugosidade nanométrica.

MOSLEH (2013) observou que a calota de desgaste de esferas ensaiadas em tribômetro *Four Ball* modificado (regime de lubrificação mista) com um nanolubrificante (1% de diamante, 350 nm) apresentou uma diminuição da rugosidade RMS em comparação com a superfície original da esfera. A redução na rugosidade da superfície foi maior quanto menor foi a espessura do filme lubrificante (Fig. 2.16). Para esferas ensaiadas com o óleo básico, ocorreu ligeiro aumento da rugosidade em relação à superfície não ensaiada (*in natura*). Os valores iniciais de rugosidade da superfície das esferas de aço foram de RMS 68 a 76 μm . As esferas ensaiadas com nanolubrificante geralmente apresentaram calotas de desgaste mais polida. Por outro lado, as calotas de desgaste daquelas testadas com óleo básico apresentaram riscos intensos, regiões irregulares e a formação de depósitos no centro da faixa de desgaste (MOSLEH, 2013).

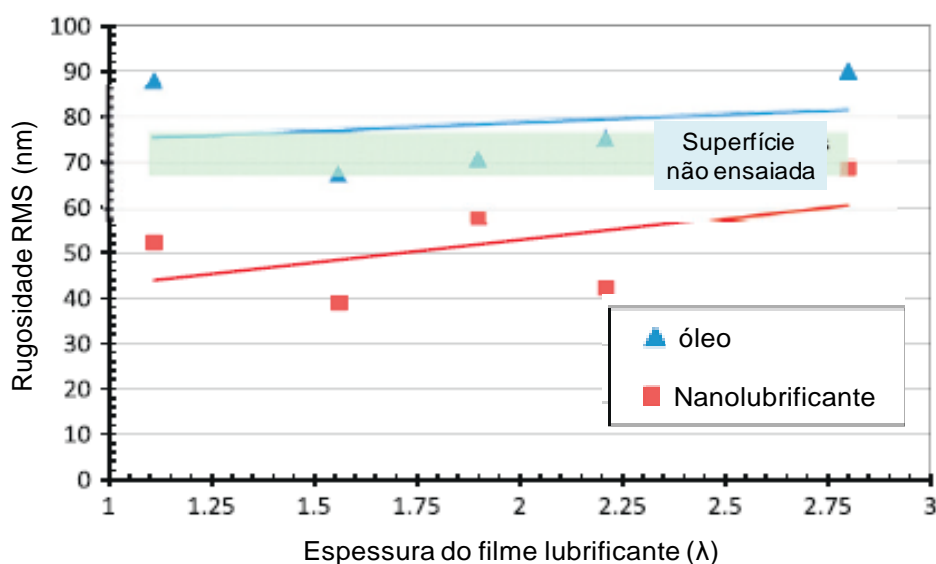


Figura 2.16 – Rugosidade perpendicular a direção de deslizamento, medida no centro da calota de desgaste, em função da espessura do filme lubrificante após ensaio *Four Ball* (MOSLEH, 2013).

A condição da superfície é modificada durante o período de *running-in*, e caso esta mudança seja lenta e bem controlada, a superfície continuará assim até que se torne lisa o suficiente para estabilizar o desgaste. O amaciamento

continua até que não haja mais contato direto entre as asperezas, para uma dada condição de funcionamento, indicando que a espessura mínima do filme de óleo entre os picos maiores de rugosidade é próxima de zero (JACOBSON, 2000).

Foi observado por BATTEZ (2006) que as nanopartículas penetram no contato lubrificado EHD (elasto-hidrodinâmico) através de uma retenção mecânica em baixa velocidade; quando o diâmetro das partículas é maior que a espessura da película de lubrificante, elas determinam a espessura do filme. Além disso, o filme limítrofe formado pelas nanopartículas na região de contato é semelhante a um sólido, sendo incapaz de reparar a superfície em altas velocidades, pois nesta condição a espessura do filme é menor que o diâmetro da partícula.

BATTEZ (2008) realizou estudos dos efeitos da adição de diferentes nanopartículas cerâmicas submetidas a ensaios tribológicos (geometria bloco sobre anel, 165 N, 2 m/s, 3066 m), nos quais os tamanhos das partículas de ZnO, CuO e ZrO₂ foram de 20, 30-50 e 20-30 nm, respectivamente, e todas foram dispersas em óleo básico PAO-6 (polialfaolefina) com concentrações de 0,5, 1,0 e 2,0% em massa, utilizando uma emulsão mecânica em sonda ultrassônica por 2 minutos. Os resultados dos ensaios comparativos estão representados pela Figura 2.17, que indicam a porcentagem de contribuição para a redução dos valores de atrito e desgaste.

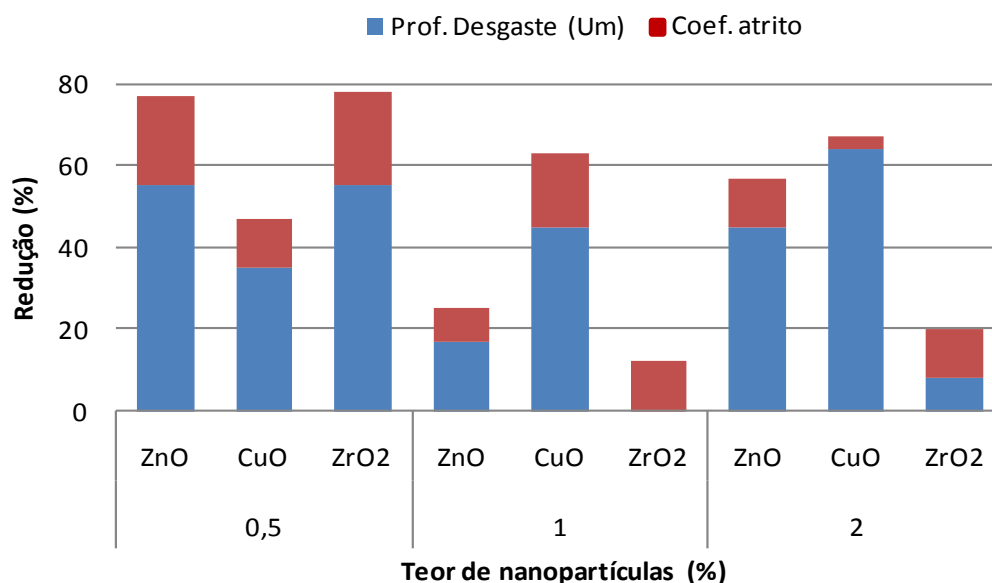


Figura 2.17 – Porcentagem de redução de atrito e desgaste em fluidos com diferentes teores de nanopartículas cerâmicas (BATTEZ, 2008).

Os resultados acima mostraram que, para adição de 0,5%, os menores coeficientes de atrito (maiores valores de redução) foram proporcionados pelos nanolubrificantes contendo ZnO e ZrO₂. Já para adições de 1 e 2%, as maiores reduções de coeficiente de atrito foram promovidas pela suspensão PAO 6 com CuO, que por sua vez apresentou melhores reduções também quanto ao desgaste, comparado aos valores de 1 e 2% de ZrO₂ (BATTEZ, 2008). As nanopartículas de ZnO e CuO tem durezas similares (cerca de 4 Mohs, equivalente a 40 HRC). Neste estudo a melhor resposta tribológica pode ser atribuída ao maior tamanho do CuO em relação ao ZnO, assim como a maior capacidade para separar as superfícies de contato. No entanto, os danos causados às superfícies foram semelhantes para ambas as suspensões. Por outro lado, quando utilizado ZrO₂ com uma dureza maior (cerca de 8 Mohs, equivalente a 70-77 HRC), observou-se uma maior deformação plástica na região de contato, para a suspensão PAO 6 + 0,5% ZrO₂ provavelmente devido ao menor tamanho das nanopartículas (BATTEZ, 2007).

A menor dureza do ZnO em comparação a superfície do aço (aproximadamente 65 HRC) indicou que as partículas maiores suspensas pode danificar a superfície de contato do aço. Como a propriedade térmica prevalece sobre a mecânica, pode se atribuir que as partículas mais moles provoquem danos de severidade semelhante às partículas duras. Este fenômeno ocorre devido à deformação plástica das partículas moles em contato EHD, que são reduzidas oferecendo uma interface maior para o atrito, enquanto as partículas mais duras mantêm relativamente a sua condição original (BATTEZ, 2006).

Ainda segundo o autor, altas concentrações de ZnO (acima de 0,3%) apresentaram um aumento do componente abrasivo, e também provocaram a deposição de zinco na superfície da esfera (*Four Ball*). Estes ensaios mostraram que as nanopartículas de ZnO não funcionam como agente antidesgaste (AW), e o desgaste pode aumentar caso as nanopartículas não estejam modificadas por um agente dispersante. Contudo, em condições de extrema pressão (EP) e sob carga inicial de engripamento (*seizure*), as nanopartículas de ZnO podem contribuir para diminuição do desgaste.

BATTEZ (2006) realizou estudo em tribômetro *Four Ball* (ASTM D4172) sobre o comportamento tribológico de nanopartículas de ZnO (20 nm), com aditivo

de óleo PAO-6 e dispersante Octacare (OL300). Os diâmetros de desgaste das esferas usadas para cada suspensão foram menores que a do óleo PAO-6. Contudo, quando 0,3% ZnO foram adicionados ao PAO-6 + 1,0 e 1,5% de OL300, foram observadas as maiores taxas de desgaste. Por outro lado, a adição de 0,3% ZnO no óleo PAO-6 + 3% OL300 não alterou o comportamento do desgaste. A análise da estabilidade das suspensões indicou a formação de agregados para misturas de 1,0 e 1,5% ZnO em PAO-6 + 3% OL300.

Para o lubrificante PAO-6 com 3% de ácido polihidroxiesteárico (dispersante OL300), o melhor comportamento de extrema pressão foi atingido com teor de 0,3% de ZnO. Nesta condição não apareceram resíduos de zinco sobre a superfície de desgaste (*seizure*), pois este comportamento pode estar relacionado ao OL300 que recobriu as nanopartículas (BATTEZ, 2006).

Experimentos de PENG (2010) (esfera sobre disco, 50 a 300 N, 500 rpm, temperatura ambiente), com líquido parafínico e 0,5% em massa de nanopartículas de alumínio, modificadas com ácido oleico, apresentaram os menores valores de atrito e desgaste, enquanto outras variações desta concentração resultaram em maiores taxas de desgaste.

As nanopartículas de Al_2O_3 foram usadas como aditivo lubrificante e investigada em ensaio *Four Ball* (147N, 1450 rpm, 75°C, 30 min) e os resultados mostraram que a concentração ótima de nanopartículas de Al_2O_3 modificadas com silano foi de 0,1% em massa. A redução do coeficiente de atrito foi de 17,61%, enquanto o desgaste diminuiu em 41,75% (LUO, 2014).

Estudos de JIAO (2011) sobre lubrificação contendo nanopartículas de Al_2O_3 em suspensão aquosa, utilizando equipamento *Four Ball* (147N, 1450 rpm, 75°C e 1800 s) indicaram que o coeficiente de atrito foi reduzido em 40-50%, em comparação a solução sem partículas de Al_2O_3 . Este óxido também apresentou melhorias tribológicas em compostos de epóxi deslizando contra aço.

Utilizando nanopartículas de ZnAl_2O_4 (95 nm) modificadas com 9% de ácido oléico a temperatura de 70°C e estavelmente dispersas em óleo lubrificante, o coeficiente de atrito (*Four Ball*, 1450 rpm, 75°C, 1800 s) apresentou uma grande redução (33,37%) e exibiu o melhor desempenho quando a concentração do aditivo foi de 0,1% em massa, assim como foi mais eficaz para a propriedade

antidesgaste (AW) com uma redução de 31,15%. Tais efeitos foram atribuídos ao mecanismo de tribo-sinterização e efeito de nano-rolamento (SONG, 2012).

Nanopartículas compostas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ com formato elíptico, tamanho de aproximadamente 70 nm e modificadas com silano, foram homogeneamente dispersas no lubrificante em uma concentração de 0,5% em massa. As nanopartículas apresentaram um efeito de rolamento entre as superfícies de contato, resultando em uma redução de 50% no atrito (comparado a 22% do Al_2O_3 puro), além de 25% a menos na taxa de desgaste (JIAO, 2011).

O comportamento tribológico (*Four Ball*, 147 N, 1450 rpm, 75°C e 1800 s) de nanopartículas cerâmicas indicou que o ZnO foi melhor no que tange a redução de atrito comparado ao Al_2O_3 , que por sua vez foi superior quanto a capacidade antidesgaste (SONG, 2012; PRASAD, 2000). A alumina abrasiva é comumente utilizada em polimentos metalográficos, sendo a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de estrutura cristalina cúbica mais fina e com menor dureza (8,0 Mohs), comparado a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hexagonal e dureza de 9,0 Mohs (VOORT, 1984).

Nesta seção foram apresentados resultados da literatura mostrando a importância da dispersão e estabilidade de suspensões com micro/nanopartículas no comportamento tribológico dos lubrificantes.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Os materiais utilizados na preparação dos lubrificantes foram óleo básico, aditivo organometálico (ZDDP) e tensoativo ácido oleico adquiridos no mercado pelo CTQA, Ipiranga Petróleo (RJ). As partículas cerâmicas (ZnO e Al_2O_3) utilizadas nos lubrificantes coloidais foram obtidas das empresas Votorantim Metais (Brasil) e Taimei Metals (Japão), respectivamente.

A análise de distribuição do tamanho de partículas foi realizada pelo laboratório de materiais da FEI (SBC) e a caracterização estrutural foi identificada através de microscopia eletrônica de varredura (FEG) no laboratório da Poli Minas/USP. A preparação e análises dos lubrificantes, assim como os ensaios tribológicos foram realizados pelo CTQA, Ipiranga Petróleo (RJ).

3.1.1. Óleo básico mineral parafínico

A Tabela 3.1 apresenta as propriedades químicas e físicas típicas do óleo básico mineral, tipo parafínico, grupo II (neutro leve), com teor de enxofre menor ou igual a 0,03% (em massa), percentagem de saturados menor ou igual a 90% (em volume) e índice de viscosidade entre 80 e 119, fabricado pela Oronite Chevron, Houston (USA), e indicado para aplicações em óleo de motor, hidráulico e de engrenagens.

Tabela 3.1 - Propriedades do óleo básico, tipo parafínico, grupo II.

<i>Item</i>	<i>Método ASTM</i>	<i>Valor</i>
Densidade 20/4°C (g/cm³)	D1298	0,8525
Índice de Viscosidade	D2270	114
Viscosidade a 40°C (cSt)	D445	40,93
Viscosidade a 100°C (cSt)	D445	6,61
TAN (mg/KOH/g)	D664	0,02
Ponto de fluidez (°C)	D5950	-12

3.1.2. Diaquil ditiofosfato de zinco (ZDDP)

O diaquil ditiofosfato de zinco (ZDDP) é um aditivo produzido em duas etapas. Primeiro trata-se o pentassulfureto de fósforo com álcoois apropriados para se obter o ácido ditiofosfórico, permitindo a lipofilicidade do zinco no produto final. O ditiofosfato resultante é então neutralizado pela adição de óxido de zinco.

A Tabela 3.2 indica as propriedades químicas e físicas típicas do aditivo organometálico (ZDDP) utilizado.

Tabela 3.2 - Propriedade do aditivo dialquil-ditiofosfato de zinco (ZDDP) – OLOA 267.

<i>Item</i>	<i>ASTM</i>	<i>Valor</i>
Química	D 4951	
Fósforo	(% em massa)	8,5
Zinco	(% em massa)	9,3
Enxofre	(% em massa)	17
Física		
Massa específica a 15°C	D 4052	1, 125
Viscosidade a 100°C (cSt)	D 445	12,5

3.1.3 Partículas de óxido de zinco (ZnO)

O ZnO é um óxido anfótero praticamente insolúvel em água e álcool, reage lentamente com os ácidos graxos em óleos, produzindo carboxilatos tais como oleato ou estearato. A diferença de eletronegatividade entre os seus íons é 1,9 eV e a condutividade térmica à temperatura ambiente está em torno de 50 WK⁻¹m⁻¹ para ZnO a granel, que diminui para 15 WK⁻¹m⁻¹ com o aumento da temperatura e porosidade (NANUM, 2014).

As partículas de ZnO utilizadas neste trabalho foram obtidas através do processo de volatilização utilizando zinco metálico pela Votorantim Metais (Brasil). As Tabelas 3.3 e 3.4 indicam, respectivamente, as propriedades químicas e físicas e as Figuras 3.1 e 3.2 apresentam imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV) mostrando a morfologia das partículas primárias e a distribuição do tamanho de aglomerados, respectivamente.

Tabela 3.3 – Composição química típica das partículas de óxido de zinco (%).

<i>ZnO</i>	<i>PbO</i>	<i>CdO</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cl</i>
99,5	0,003	0,001	0,0001	0,005	0,0001	0,005

Tabela 3.4 – Propriedades físicas das partículas de óxido de zinco.

<i>Características</i>	<i>ZnO</i>
Densidade aparente (g/cm ³)	0,5
pH (em água destilada)	7,33
Área superficial BET (m ² /g) ⁽¹⁾	4,2
Tamanho de partícula primária (nm) ⁽²⁾	100 a 500
Dureza Mohs (HRC) ⁽³⁾	4,5 (43)
Sistema cristalino ⁽⁴⁾	Hexagonal

- (1) Medido com adsortômetro – método BET
(2) Determinado por microscopia eletrônica de varredura (FEG)
(3) Informado pelo fabricante Votorantim Metais
(4) Dado da literatura: PRASAD (2000); MOEZZI (2012)

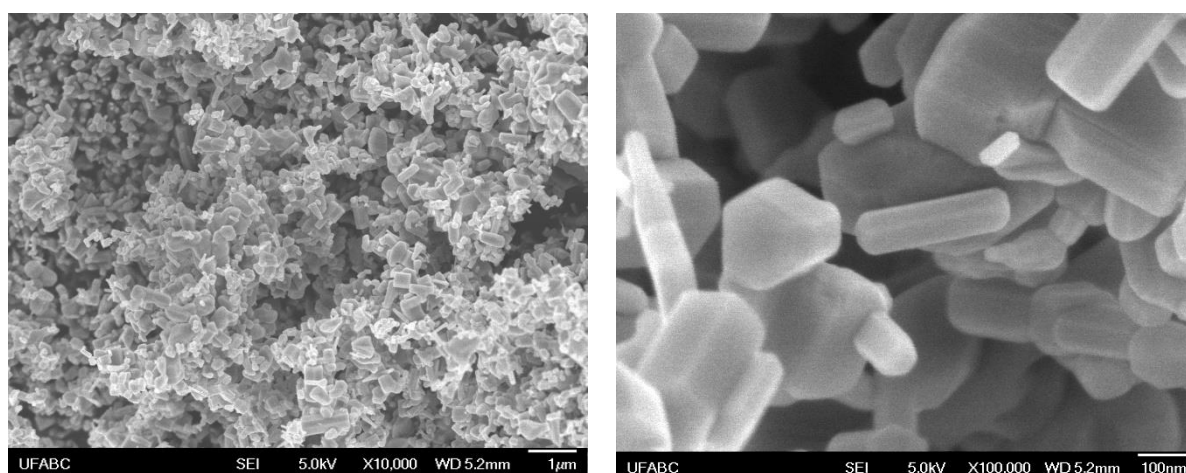


Figura 3.1 – Imagem de elétrons secundários (MEV-FEG) das partículas de óxido de zinco (Votorantim Metais).

Os tamanhos dos aglomerados de ZnO foram determinados através da técnica de espalhamento de laser e variaram entre 0,17 e 18,5 µm, sendo que a maior quantidade (8,9%) foi referente a aglomerados de partículas com tamanho

de 2,31 μm (Fig. 3.2). Já as imagens de MEV mostraram partículas primárias com superfícies facetadas, morfologia alongada (bastonete) e na forma de plaqueta, e dimensões de dezenas a centenas de nanômetros (Fig. 3.1).

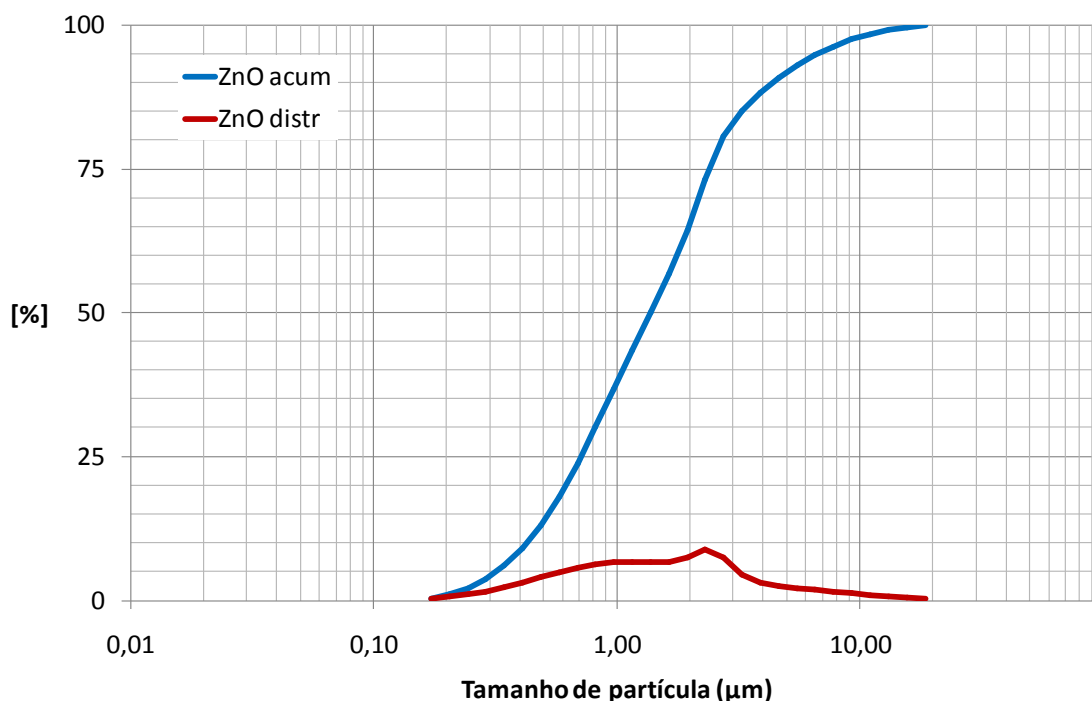


Figura 3.2 – Distribuição de tamanhos de aglomerados das partículas de ZnO.

3.1.4 Partículas de óxido de alumínio (Al_2O_3)

O Al_2O_3 é um óxido anfótero comumente conhecido como alumina, ou coríndon, amplamente usado para a produção do metal alumínio, mas também é empregado como abrasivo, devido à sua elevada dureza (9 Mohs), e como material refratário pelo seu alto ponto de fusão. Além disso, sua baixa retenção de calor (isolante térmico) e baixo calor específico permitem que seja utilizado em operações de retífica e ferramentas de corte.

O coríndon, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, é uma das mais importantes matérias primas cerâmicas, sendo a única forma termodinamicamente estável do óxido de alumínio. O prefixo α indica a estrutura de empacotamento hexagonal dos ânions de oxigênio (HART, 1990). O óxido de alumínio apresenta uma incompatibilidade com matrizes orgânicas. A diferença de eletronegatividade entre seus íons é 2,0 eV, e a condutividade térmica é de 40 W/m.K em temperatura ambiente.

As partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizadas neste trabalho foram obtidas pela técnica da síntese de alumínio composto, através da decomposição térmica de um sal de alumínio (dawsonita de amônio) pela Taimei Metals (Japão). As Tabelas 3.5 e 3.6 indicam, respectivamente, as propriedades químicas e físicas e as Figuras 3.3 e 3.4 apresentam a morfologia das partículas primárias e a distribuição do tamanho de aglomerados, respectivamente.

Tabela 3.5 – Composição química típica das partículas de óxido de alumínio (%).

Al_2O_3	<i>Si</i>	<i>Ca</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Mg</i>	<i>K</i>
99,99	0,001	0,0003	0,0001	0,0008	0,0002	0,0003

Tabela 3.6 – Propriedades físicas das partículas de óxido de alumínio.

<i>Características</i>	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Densidade aparente (g/cm^3)	0,8
pH (em água destilada)	5,66
Área superficial BET (m^2/g) ⁽¹⁾	14,95
Tamanho de partícula primária (nm) ⁽²⁾	50 - 250
Dureza Mohs (HRC) ⁽³⁾	9,0 (80)
Sistema cristalino ⁽⁴⁾	Hexagonal

(1) Medido com adsortômetro – método BET

(2) Determinado por microscopia eletrônica de varredura (FEG)

(3) Informado pelo fabricante Taimei Metals

(4) Dado da literatura: LUO (2014); CHIANG (1997); e VOORT (1984)

Os tamanhos de aglomerados de Al_2O_3 foram determinados através da técnica de espalhamento de laser e variaram entre 0,07 e 37 μm , sendo que a maior quantidade (11%) foi de aglomerados com 0,29 μm (Fig. 3.4). Já as imagens de MEV revelaram as nanopartículas primárias do pó de Al_2O_3 empregado (Fig. 3.3). As partículas de ZnO e Al_2O_3 foram modificadas com o tensoativo ácido oléico e adicionados ao óleo básico formando dois lubrificantes coloidais.

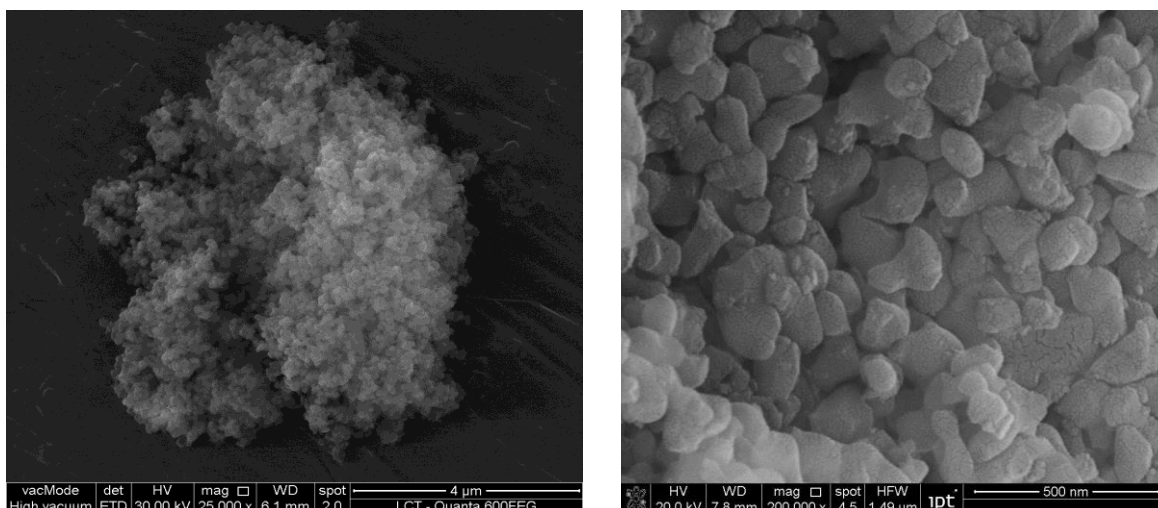


Figura 3.3 – Imagens de elétrons secundários (MEV-FEG) das nanopartículas de óxido de alumínio (Taimei Metals).

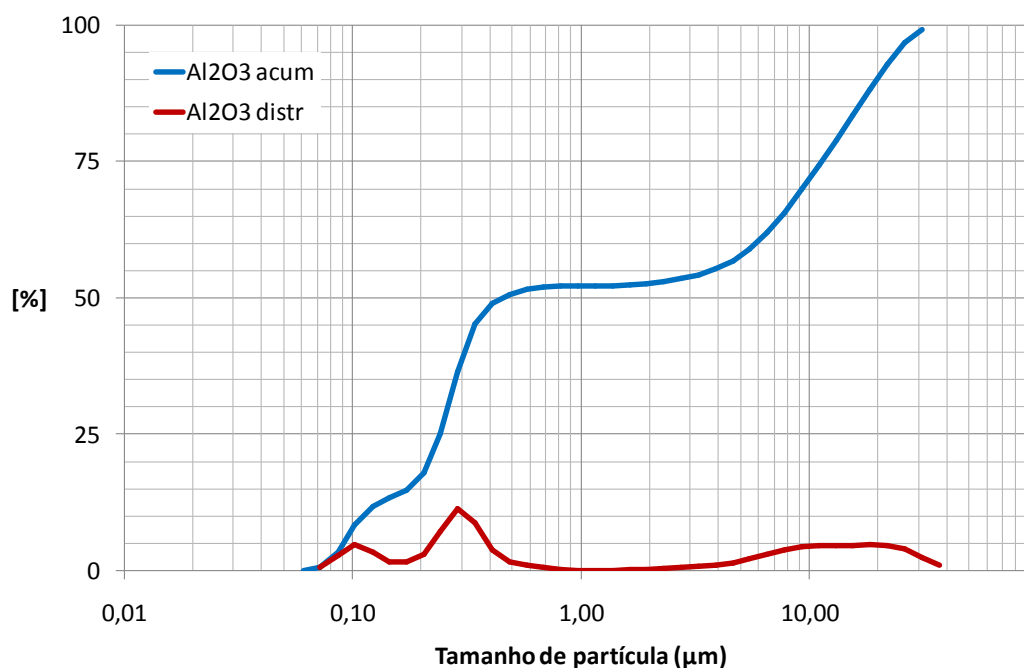


Figura 3.4 – Distribuição de tamanhos de aglomerados das partículas de Al_2O_3 .

3.1.5. Agente Modificador de Partículas – Ácido Oleico

O ácido oleico é um ácido carboxílico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) que possui um grupo funcional COOH , sendo um ácido graxo insaturado de cadeia longa que possui 18 carbonos na estrutura, com dupla ligação entre os carbonos. Sua nomenclatura IUPAC é ácido (9Z) 9 octadecenóico. O ácido oléico é obtido a partir da hidrólise de gordura animal e alguns óleos vegetais (óleo de oliva, palma, uva, etc) onde, após a separação da glicerina é submetido a uma destilação sob alto vácuo e

separado por cristalização fracionada da estearina através da diminuição de temperatura. À temperatura ambiente apresenta-se como um líquido incolor e levemente amarelado.

A Tabela 3.7 apresenta as características do tensoativo aniônico, ácido oleico, informadas pelo fabricante (AA Óleos Vegetais), que foi empregado para modificar as características superficiais das partículas de ZnO e Al₂O₃.

Tabela 3.7 - Propriedades do tensoativo, ácido oleico (oleína fluida clarificada).

<i>Item</i>	<i>Valor</i>
Densidade a 20°C (g/cm³)	0,8987
Índice de acidez (mg/KOH/g)	195
Umidade a 105°C (%)	0,03
Índice de saponificação (mg/KOH/g)	203,05

3.2. Metodologia

Para determinação da estabilidade dos lubrificantes e dos parâmetros tribológicos, como atrito, temperatura do óleo, taxa de desgaste, capacidade de carga e caracterização dos tribofilmes, foram empregados os métodos e equipamentos descritos a seguir.

3.2.1. Preparação das amostras de lubrificantes

As amostras de lubrificantes foram preparadas no laboratório do CTAQ/Ipiranga RJ. Os aditivos e o agente dispersante empregados na preparação das cinco amostras (sendo duas de referência) de lubrificante estão indicados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Composição das amostras de lubrificante.

<i>Amostra</i>	<i>Aditivo</i>	<i>Dispersante</i>
1	Sem adição	Sem adição
2	0,5% ZDDP	Sem adição
3	0,5% ZnO	Ácido Oléico
4	0,5% Al₂O₃	Ácido Oléico
5	0,5% Al ₂ O ₃	Sem adição

Obs: Lubrificantes 1 e 5 tratados como amostras de referência.

Os equipamentos utilizados na preparação dos lubrificantes foram: balança analítica (CPA 225D, Sartorius); chapa de aquecimento com agitação (MAG HS7, IKA); cuba ultrassônica (Ultra Cleaner 1600A, 40 kHz, Unique); e cronômetro digital.

O aditivo ZDDP foi misturado em uma proporção de 0,5% em massa ao óleo básico e mantido em chapa de aquecimento com agitação entre 1500 a 2000 rpm à temperatura de 80°C por 30 minutos (condição similar ao item 3 do procedimento descrito abaixo).

A preparação dos lubrificantes com adição de 0,5% de partículas cerâmicas (ZnO e Al₂O₃), modificadas com o aditivo em óleo básico, foi baseada nos métodos apresentados por PENG (2010), DALTIM (2011) e TANURDJAJA (2011) e adequados para o procedimento abaixo:

1. Dispersão das nanopartículas (NPs) em álcool etílico absoluto (79°C), seguindo para agitação ultrassônica por 60 minutos;
2. Adição do ácido oleico (AO) na proporção de 2/3 da quantidade de nanopartículas;
3. Aquecimento a 80°C da suspensão contendo as nanopartículas, agitando em uma rotação entre 1500 a 2000 rpm por 30 minutos (Fig. 3.5);
4. Continuação do aquecimento da suspensão a 50°C, com agitação em ultrassom (40 kHz) até a completa evaporação do álcool etílico;
5. Adição e dispersão das nanopartículas cerâmicas modificadas com AO em óleo básico, sob agitação em uma rotação de 1500 a 2000 rpm a 80°C por 30 minutos. Para finalizar, mais 30 minutos submetidos à agitação ultrassônica (40 kHz) a aproximadamente 50°C.

As nomenclaturas das três amostras de lubrificantes com adição de 0,5% de aditivo foram convencionadas neste estudo como: ZDDP, ZnO e Al₂O₃, sendo a superfície dos óxidos modificadas com ácido oleico, e as amostras de referência como óleo básico (lubrificante sem adição de aditivo) e Al₂O₃N para as partículas de alumina *in natura*, ou seja, superfície não modificada com ácido oleico.



Figura 3.5 – Foto da chapa de aquecimento com agitação e o aparato utilizado para a mistura da suspensão dos aditivos em óleo básico.

3.2.2. Análises das Amostras de Lubrificantes

As técnicas descritas abaixo foram utilizadas para as análises das amostras preparadas de lubrificantes:

- Tamanho de partículas por espalhamento de laser: usou-se um granulômetro (LS 100Q, Coulter Beckman) com capacidade de detecção na faixa de 0,4 a 975 μm . Para a dispersão de partículas em solução aquosa foi usado um sistema de agitação por ultrassom com potência de 100 watts acoplado ao analisador (Vibra-cells, Sonics);
- Área superficial de partículas por BET (teoria de adsorção multimolecular): usou-se um adsortômetro (Gemini-7 2390-T, Micromeritics). A análise realiza medidas de área superficial específica através da determinação do volume de gás nitrogênio adsorvido fisicamente na superfície da amostra. As partículas foram previamente preparadas no tubo de ensaio sob vácuo e temperatura de 250°C por 24 horas para limpeza da superfície;
- Espectrometria por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR): usou-se um espectrômetro FTIR (Spectrum 100, Perkin Elmer). O monitoramento da estabilidade dos lubrificantes com o tempo foi realizado nas seguintes condições: célula de caminho óptico de 0,10 mm com janelas de ZnSe; número de varredura (*scan*) 1; resolução de 4 cm^{-1} ; número de onda na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} ; espectros em transmitância (%); e solvente de lavagem de n-heptano;

- Viscosidade cinemática: usou-se um viscosímetro (SVM 3000, Anton Paar) para medição da viscosidade dinâmica e densidade dos óleos e combustíveis de acordo com a norma ASTM D7042. A partir destes resultados, o viscosímetro calculou automaticamente a viscosidade cinemática e forneceu resultados de medição que são equivalentes a ASTM D445;
- Número de base total (TBN): usou-se um método de teste padrão para determinação do número de base de produtos de petróleo por titulação potenciométrica com ácido perclórico, sendo uma medida de reserva alcalina (KOH) necessária para neutralizar toda ou parte da acidez do lubrificante. Esta propriedade é relevante para lubrificantes de motores de combustão interna, devido aos subprodutos ácidos da combustão gerados pela queima do combustível.

3.2.3 Ensaio Tribológico - Equipamento *Four Ball*

O tribômetro *Four Ball* tem sido amplamente utilizado para estudos da formação de tribofilmes durante a lubrificação limítrofe e de extrema pressão, principalmente para a avaliação de lubrificantes de engrenagens, usinagem e outras aplicações de extrema pressão. Pode ocorrer oxidação na superfície de contato, denominada de zona crítica de lubrificação (CHANDRASEKARAN, 1985).

Vários procedimentos são usados no equipamento *Four Ball* para avaliar o desempenho de lubrificantes, mas os principais métodos utilizados são para avaliar a eficácia antidesgaste (ASTM 4172-94) e o comportamento em pressão extrema (ASTM 2783-88). Para estudo das características tribológicas foi definido o método ASTM 4172-94, assim como para o procedimento de limpeza e calibração/aferição do equipamento. Neste método, as cargas usuais de ensaio são 147 e 392 N, mas neste trabalho também foi utilizada a carga de 588 N.

Os ensaios tribológicos foram realizados em um equipamento de bancada *Four Ball* modelo IDP, marca Aparatos (CTQA Ipiranga). O tribossistema consistiu de quatro esferas de aço AISI 52100 (65 HRC) com diâmetro de 12,7 mm (1/2 polegada) com acabamento extra polido, sendo três esferas fixadas conjuntamente (*down balls*) no dispositivo e sobre elas foi posicionada uma quarta esfera (*top ball*). A Figura 3.6 indica as condições de montagem do equipamento para os ensaios tribológicos. Durante os ensaios tribológicos foram realizadas as

medições de temperatura do óleo e força de atrito em frequência de 50 segundos. Ao término foi determinado o diâmetro e área da calota de desgaste das esferas através do analisador de imagem proveniente do microscópio óptico. A distância de deslizamento nos ensaios foi de cerca de 1800 m.

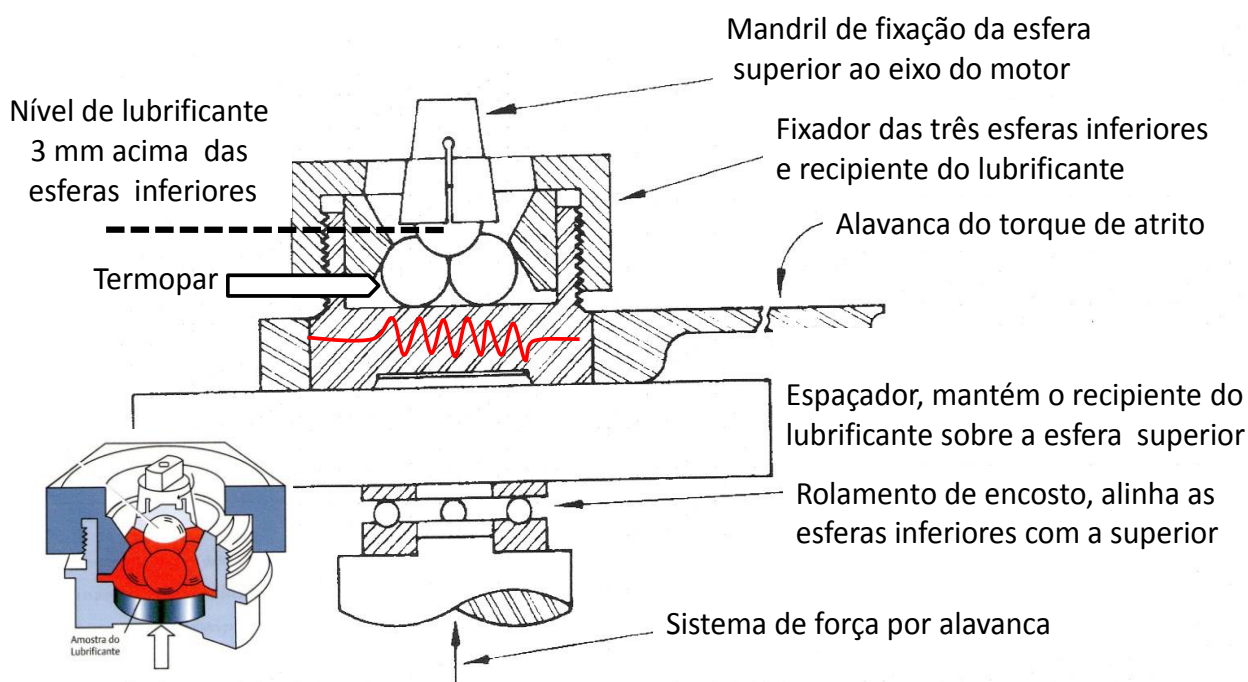


Figura 3.6 – Esquema de montagem do equipamento *Four Ball* e as condições de fixação das esferas e reservatório do lubrificante.

Os dados de precisão do ensaio tribológico *Four Ball* foram derivados de uma cooperativa de testes com 13 laboratórios, com 5 óleos submetidos às condições descritas na norma ASTM D4172. Os resultados de precisão deste método de ensaio foram determinados por análises estatísticas interlaboratorial, referente à repetibilidade e reprodutibilidade com variação nos valores de até 0,12 e 0,28 mm, respectivamente, na medida do diâmetro da área de desgaste.

As interfaces de aquisição dos sinais da célula de carga (força de atrito), tacômetro (rpm) e termopar (temperatura) possibilitaram adquirir e armazenar os dados em um arquivo formato ASCII. A Figura 3.7 mostra o equipamento *Four Ball* e seus acessórios.

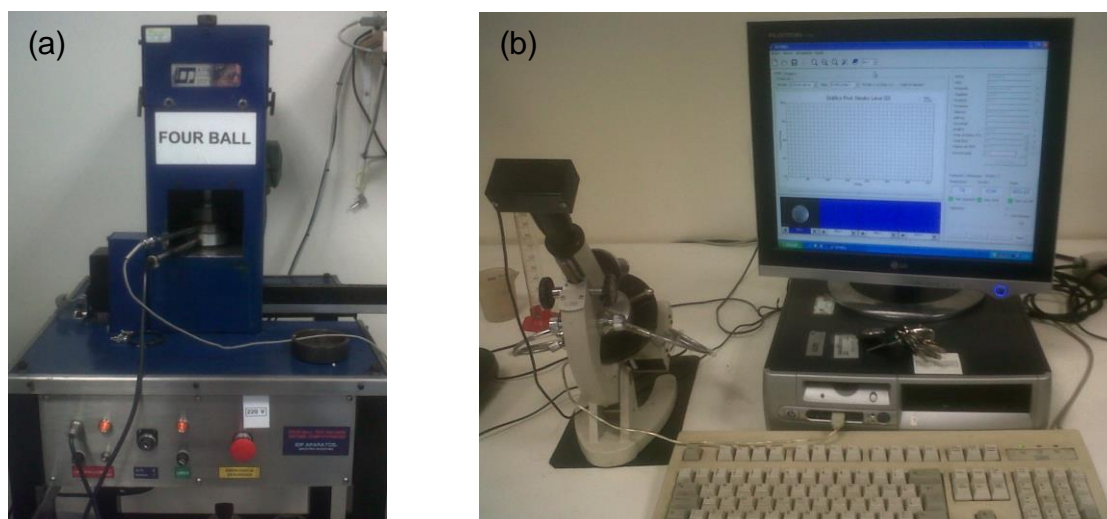


Figura 3.7 – Imagens do (a) equipamento *Four Ball* e (b) software de aquisição de dados e microscópio óptico acoplado.

As cargas utilizadas para o ensaio tribológico *Four Ball* foram determinadas conforme os métodos ASTM D4172 e D2783 através do gráfico de carga-desgaste (Figura 3.8). Este gráfico foi obtido de acordo com a norma ASTM D2783, utilizando ensaios cooperativos em 10 condições específicas em equipamento *Four Ball*. Na Figura 3.8 observa-se a faixa de índices carga-desgaste (LWI) na qual não ocorre adesão, *non seizure* (LNSL), onde a região de desgaste é igual ao diâmetro da região de compensação. Os diâmetros da região de desgaste (WSD) das esferas estacionárias indicam os resultados de extrema pressão (EP), no qual os parâmetros obtidos são carga inicial da adesão (ISL) e carga de soldagem (WL).

A linha contínua no gráfico da Figura 3.8 foi obtida através do diâmetro médio do contato de Hertz (D_h), em função da carga (P) pela Equação 7, que leva em consideração uma ligeira deformação nas esferas em condição estática. A linha de compensação (tracejada) foi obtida a partir dos diâmetros da região de compensação, no qual o desgaste das esferas estacionárias foi causado pela esfera rotativa sob respectivas cargas aplicadas na presença de lubrificantes padrões (BATTEZ, 2007).

$$D_h = 8,73 \times 10^{-2} (P)^{1/3} \quad (7)$$

As cargas escolhidas para os ensaios tribológicos foram 147, 392 e 588 N, no intervalo de carregamento não sujeito a desgaste adesivo, e estão indicadas no gráfico da Figura 3.8. Nestas condições pretendeu-se variar o regime de lubrificação deste tribosistema, assim como a espessura do filme de óleo na interface entre as superfícies de contato.

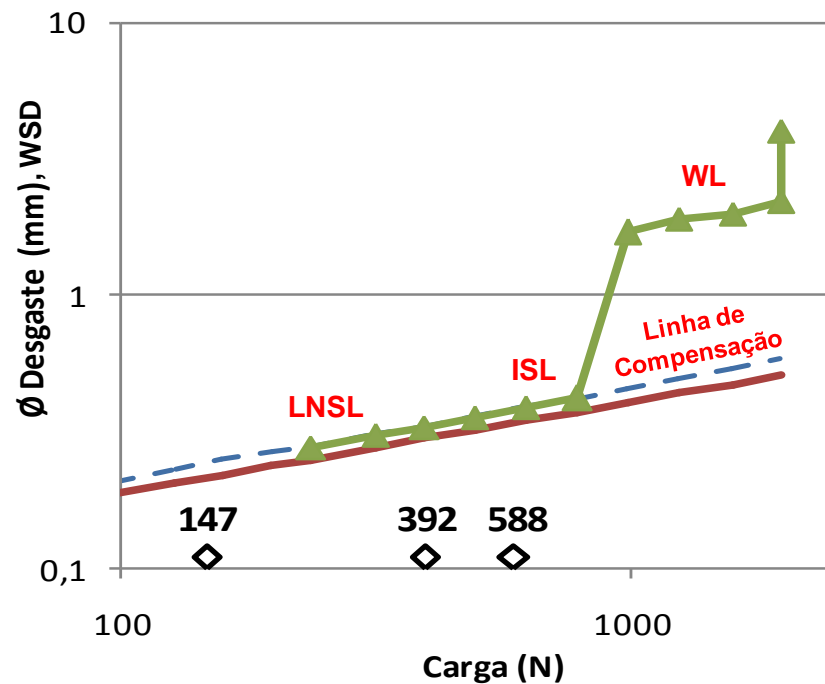


Figura 3.8 – Gráfico de desgaste-carga ASTM D2783-88 (BATTEZ, 2007) com indicação das cargas utilizadas no ensaio tribológico *Four Ball*.

As condições empregadas nos ensaios tribológicos no equipamento *Four Ball* estão descritas na Tabela 3.9, tendo sido realizadas 3 réplicas para cada amostra de lubrificante.

A Figura 3.9 apresenta a microestrutura do material AISI 52100 das esferas empregadas no ensaio *Four Ball*, mostrando matriz de martensita revenida com dispersão de carbonetos ricos em cromo.

Tabela 3.9 - Condições de ensaio em equipamento *Four Ball*.

PARÂMETROS	CONDIÇÕES ASTM
Objetivo	Propriedades FM, AW e EP
Geometria	4 Esferas (1 superior e 3 inferiores)
Temperatura de partida (°C)	75 ± 2
Velocidade (rpm)	1200 ± 60
Carga normal (N)	147 (15 kgf) ± 20
	392 (40 kgf) ± 20
	588 (60 kgf) ± 20
Medições	Temperatura do óleo (°C)
	Força de atrito (kgf)
	Diâmetro da região de contato (mm)
Lubrificante	Conforme Tabela 3.8
Tempo (minutos)	60 (3600 segundos) ± 1

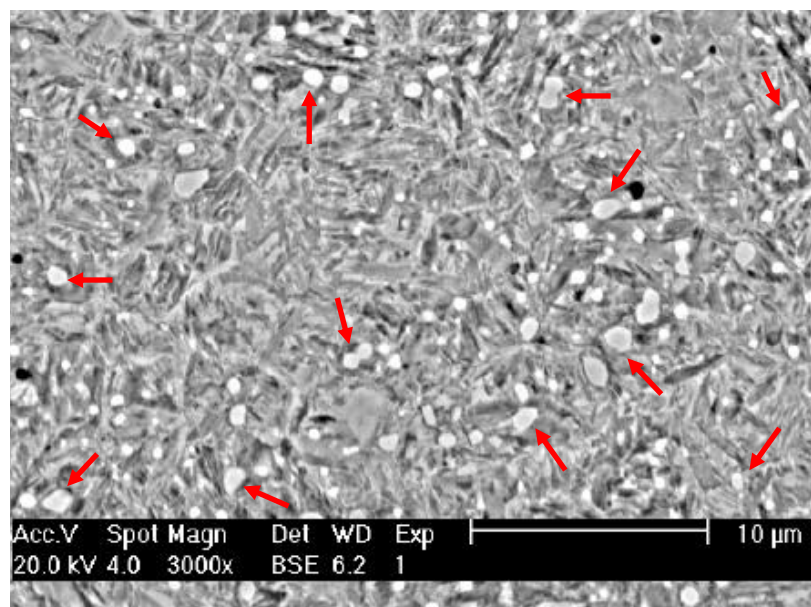


Figura 3.9 – Microestrutura do material da esfera (aço AISI 52100), ataque Nital 3%. Imagem de elétrons retroespalhados (MEV), onde se observa a presença de martensita fina e aproximadamente 10% de carbonetos ricos em cromo com tamanhos entre 0,3 a 1,7 µm (indicados com setas).

3.2.4. Análises da Região de Contato das Esferas

A quantificação do desgaste foi realizada pela medição dos diâmetros de desgaste, em função do tempo percorrido (mm/s). As variações topográficas das calotas de desgaste foram avaliadas através de perfilometria e rugosidade da região de contato. O efeito dos aditivos nas amostras de lubrificantes foi determinado pela média dos menores diâmetros (D) da região de desgaste (*scar wear*) e pressão final de contato ($P_n/0,785 D^2$) para as três esferas fixadas na parte inferior (Fig. 3.10).

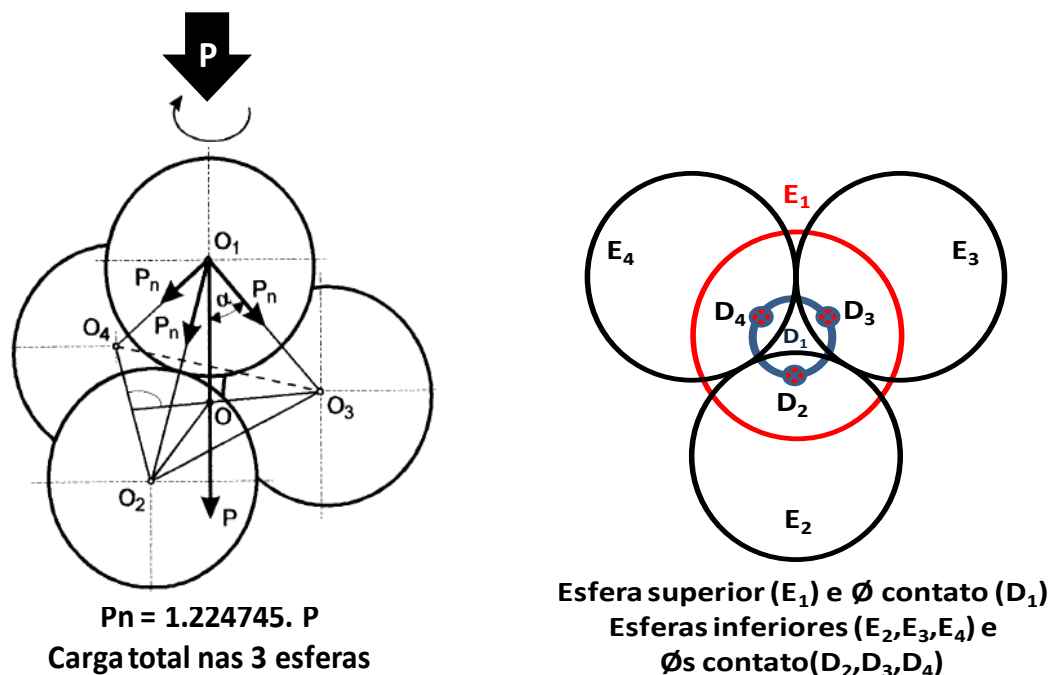


Figura 3.10 – Representação da disposição das esferas (superior e inferiores) e as respectivas cargas (P_n) e regiões de contato (D_n) no dispositivo do equipamento *Four Ball*. A seta P indica a carga aplicada sobre as esferas.

Os equipamentos e técnicas de análise empregadas estão descritos a seguir:

Microscópio óptico: equipamento Nikon 90i L com analisador de imagem foi utilizado para determinação do diâmetro da elipse (*scar wear*) das esferas após ensaio no tribômetro *Four Ball*, assim como para o cálculo da área de contato aparente. Os valores indicam a taxa de desgaste das esferas correspondente a 1 hora de ensaio, para três as amostras de lubrificante.

Microscópio confocal a laser: equipamento Olympus LEXT OLS 4000 3D Laser Confocal. Esta técnica possibilita a aquisição de imagem 3D

(tridimensional) em pequenas escalas, pois suas lentes objetivas permitem grandes aberturas e seu sistema óptico tem um feixe de laser com comprimento de onda de 405 nm que promove uma máxima definição em superfícies irregulares (angular). A faixa de ampliação está entre 108 a 17.280 vezes. Possui um perfilômetro que possibilita determinar o perfil de forma e rugosidade em uma linha de referência (*cut-off*) perpendicular aos riscos de desgaste na região de contato (*scar wear*) e um recurso cromatográfico que indica a profundidade do desgaste. Para este estudo foi atribuído os parâmetros R_k , R_{pk} , R_{vk} e Mr_2 representados no gráfico da Figura 3.11.

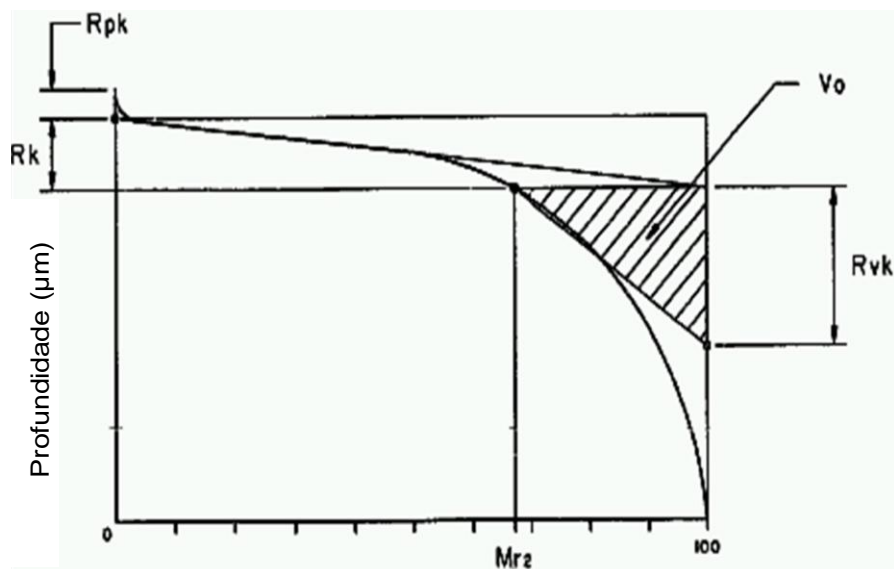


Figura 3.11 - Curva de Abbott-Firestone indicando a área referente ao volume de óleo (V_o) retido nos vales.

Os parâmetros determinados conforme norma DIN 4776 foram:

R_k - valor da rugosidade no meio do perfil;

R_{pk} - rugosidade média dos picos que estão acima da área de contato mínima do perfil; excluídos picos exagerados;

R_{vk} - rugosidade média dos vales que estão abaixo da área de contato do perfil; excluídos eventuais vales excessivamente profundos;

Mr_2 - parâmetro que determina a maior fração de contato no meio do perfil de rugosidade;

V_o - volume de óleo retido nos vales, calculado por meio de:

$$V_o = \frac{(100 - Mr_2)Rvk}{200} \quad (8)$$

Microscópio eletrônico de varredura (MEV/FEG): equipamentos LEO 435VP e JEOL – JSM 6010 LA, acoplados com espectrômetro por dispersão de energia (EDS), utilizados para as análises dos mecanismos de desgaste e dos subprodutos (identificação de tribofilmes e depósitos na superfície de contato), formados na calota das esferas após os ensaios *Four Ball*.

Equipamento Quanta 600 FEG, marca FEI, equipado com espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) Quantax 400 (tecnologia SDD – *silicon drift detector*) e software Sprit, marca Bruker. As amostras de partículas cerâmicas foram distribuídas em fita dupla face de carbono, metalizadas com platina e fixadas em suporte apropriado. Na condição de baixo vácuo, a resolução permite ampliações suficientes para caracterizar a morfologia das partículas.

Trata-se de um dos melhores recursos de imagem, largamente empregado para a caracterização de superfícies irregulares. Neste tipo de microscópio, um feixe de elétrons varre a área da superfície para obtenção da imagem. Suas vantagens são altíssima resolução, comparada ao microscópio óptico convencional. Usado para a captura de imagens de elétrons secundários (contraste de topografia) e/ou elétrons retroespalhados (contraste pelo número atômico), e para a identificação elementar do material contido na superfície através de um sistema de microanálise EDS.

Microdurômetro Vickers: equipamento fabricado pela Homis, marca Huatec, modelo HV-1000. Utilizado para verificar a zona termicamente afetada durante o ensaio tribológico, através de microdureza a 10 µm da superfície de contato (calota de desgaste) na seção transversal polida da esfera.

4. RESULTADOS

4.1. Dispersão e Estabilidade dos Lubrificantes

A Figura 4.1 apresenta o aspecto visual dos lubrificantes preparados conforme a Tabela 3.8. As amostras 1 e 2 transparentes referem-se ao óleo básico sem e com aditivo ZDDP, respectivamente. As amostras 3 a 5 de lubrificantes coloidais apresentaram-se translúcidas, mostrando que a presença das partículas cerâmicas causa espalhamento da luz visível.

Visualmente após a preparação, não foram observados indícios de segregação em nenhuma proveta, tanto nas partículas cerâmicas modificadas com ácido oleico (amostras 3 e 4, contendo ZnO e Al_2O_3 , respectivamente), como na amostra 5, suspensão de lubrificante com Al_2O_3 sem adição do dispersante, ácido oleico (superfície não modificada).

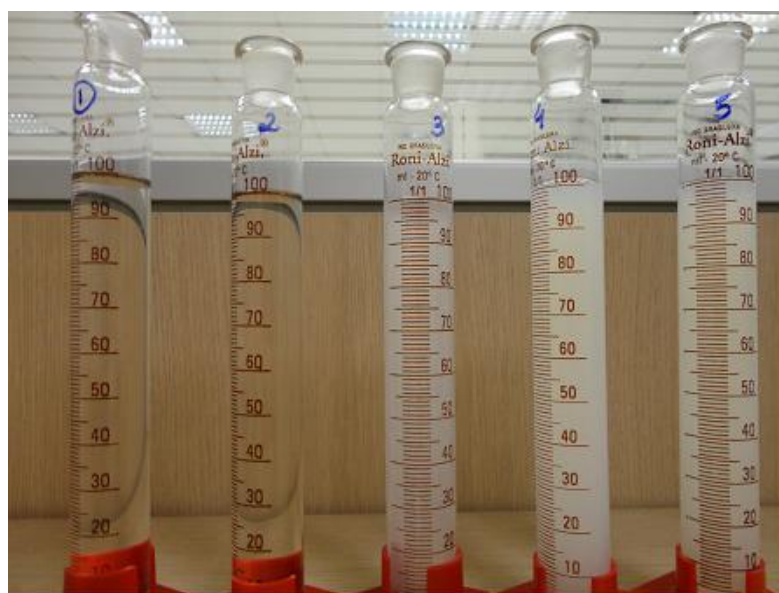


Figura 4.1 – Aspectos das amostras de lubrificantes: [1] óleo básico (sem adição de aditivo); [2] ZDDP; [3] ZnO; [4] Al_2O_3 ; e [5] $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{N}$ (sem dispersante - ácido oleico).

A análise por espectroscopia FTIR consiste da interação de moléculas/partículas com a radiação em vários comprimentos de onda. No caso da espectrometria no infravermelho esta interação ocorre na forma de acoplamento de radiação na região do infravermelho curto ($0,7 - 5 \mu\text{m}$), médio ($5 - 30 \mu\text{m}$) e longo ($30 - 1000 \mu\text{m}$), que variam de 3×10^{14} a 8×10^{18} Hz, e quantifica os movimentos de vibração das moléculas (SKOOG, 1991).

A Figura 4.2 apresenta os espectros de transmitância FTIR na faixa de número de onda entre 400 a 4000 cm^{-1} (IR médio) dos lubrificantes indicados na Tabela 3.8. Os espectros de FTIR apresentaram bandas características de hidrocarbonetos (HC), oriundos do óleo básico (OB), e as demais bandas corresponderam a picos dos aditivos organometálico e cerâmicos, bem como do agente modificador de superfície adicionado aos lubrificantes.

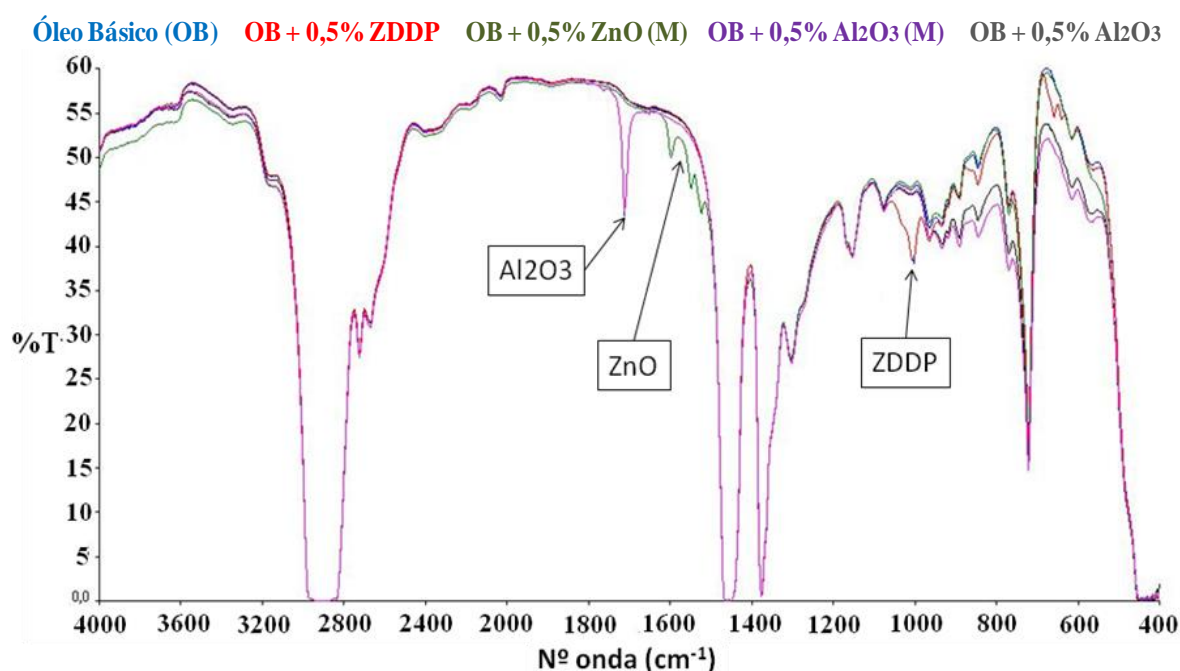


Figura 4.2 – Espectros de infravermelho (FTIR) das amostras de lubrificantes após preparação.

A adição de ZDDP ao óleo básico causou a formação de um pico (banda) característico de absorção no número de onda de 1001 cm^{-1} , que corresponde à vibração da ligação P-O-(C) deste aditivo, e também a formação de um duplete em números de onda de 660 e 647 cm^{-1} , associado à vibração de estiramento da ligação P-S (TSE, 2007). Com excessão destas bandas, a curva de transmitância de IR do lubrificante com ZDDP foi idêntica à do óleo básico.

No lubrificante com partículas de Al_2O_3 modificadas, foi observada uma banda em 1712 cm^{-1} (Fig. 4.2), que corresponde ao modo de vibração de estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ do ácido oleico (LEE; CONDRATE, 1999). Surpreendente foi a ausência desta banda no lubrificante com partículas de ZnO modificado, no qual também foi adicionado o dispersante ácido oleico; é possível que tenha ocorrido uma reação deste óxido anfótero com o dispersante carboxílico, formando oleato ou estereato que podem estar relacionados com as bandas adicionais em 1600 , 1552 e 1525 cm^{-1} . As bandas próximas a estes números de onda têm sido observadas em partículas micro e nanométricas de ZnO sintetizadas por diferentes métodos e suas origens têm sido atribuídas a impurezas do grupo de carbonato e compostos de cloretos, ou possivelmente oriundo do resíduo ($0,005\%$) de cloro contido na partícula de ZnO (SKOOG, 1991), com modo de vibração de estiramento da ligação $\text{C}-\text{O}$ (BOCCUZZI, 1981; MUSIĆ, 2002; HSIEH, 2007; KRISHNAN; PRADEEP, 2009; EZEMA; NWANKWO, 2010).

Ainda em relação ao óleo básico, o lubrificante com ZnO apresentou valores ligeiramente inferiores de transmitância nas faixas de cerca de 3200 e 4000 cm^{-1} e 500 e 570 cm^{-1} (Fig. 4.2); esta última faixa deve estar relacionada com a absorção causada pela banda de IR na ligação $\text{Zn}-\text{O}$ (HSIEH, 2007).

Os lubrificantes com partículas de Al_2O_3 , tanto o modificado como o sem adição de ácido oleico, apresentaram menores percentuais de transmitância na faixa entre 1000 e 800 cm^{-1} , em relação ao óleo básico (Fig. 4.2). Nesta faixa, os valores de transmitância foram ligeiramente maiores para o lubrificante com partículas de Al_2O_3 não modificadas em relação ao fluido com adição de ácido oleico.

Com o intuito de verificar a estabilidade dos lubrificantes, estes foram mantidos em repouso por 20 dias e, então, submetidos novamente ao ensaio de espectrometria no infravermelho (FTIR). A Figura 4.3 apresenta comparativamente os resultados de FTIR após preparação das amostras e depois de 20 dias em repouso na faixa de número de onda de 800 a 1000 cm^{-1} . Observou-se que o óleo básico apresentou ligeiro aumento da transmitância após 20 dias (Fig. 4.3a).

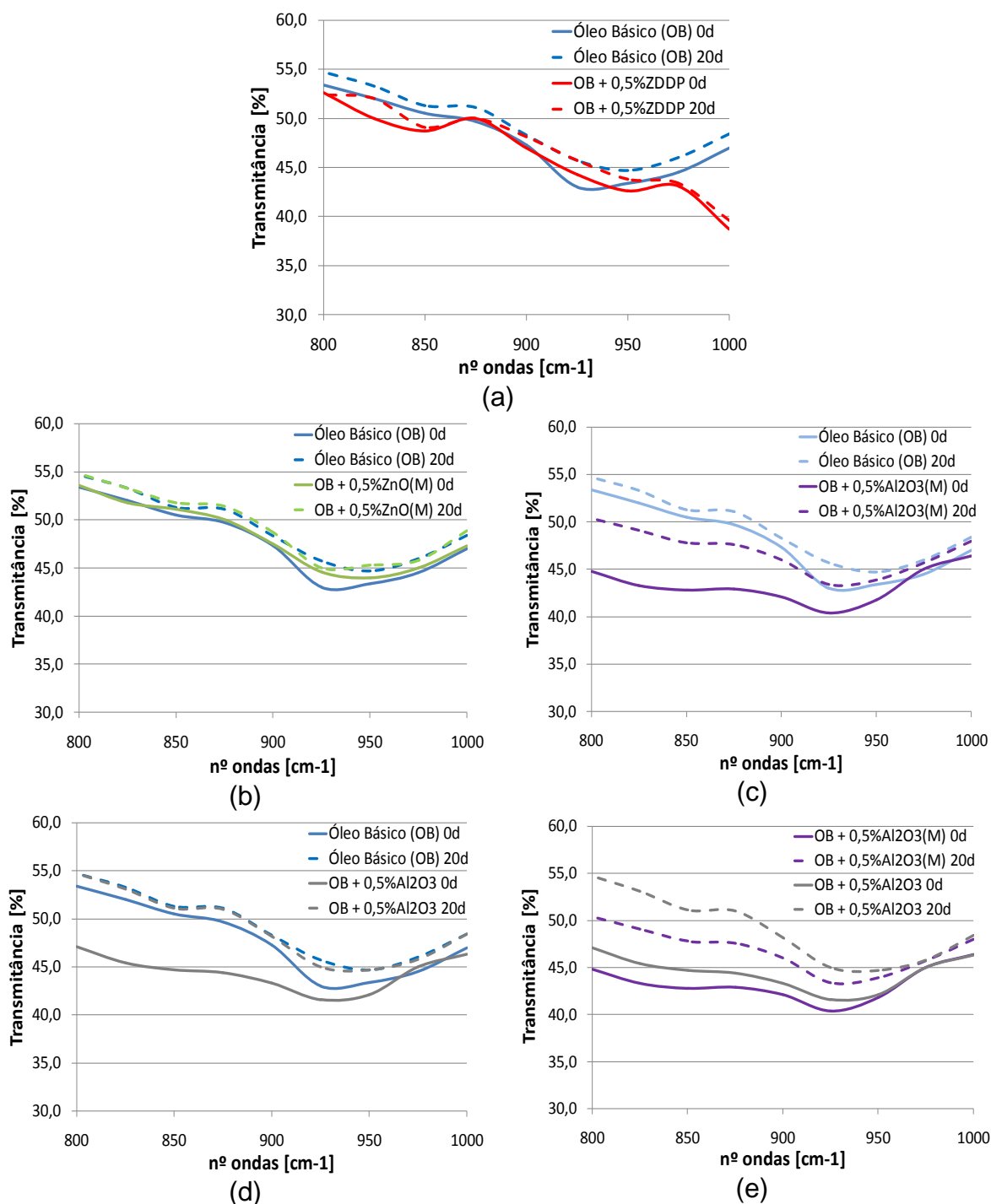


Figura 4.3 – Espectros de infravermelho (FTIR) na faixa de 800 e 1000 cm^{-1} das amostras de fluidos sem aditivo e com aditivos após a preparação (0d) e depois de 20 dias de repouso (20d): (a) 0,5% ZDDP; (b) 0,5% ZnO; (c) 0,5% Al_2O_3 modificado; (d) 0,5% Al_2O_3 ; (e) 0,5% Al_2O_3 com e sem ácido oleico.

Resultados similares foram observados nos lubrificantes com ZDDP (Fig. 4.3a) e com ZnO (Fig. 4.3b). Já os lubrificantes com partículas de Al_2O_3 , tanto modificado (Fig. 4.3c) como sem adição de ácido oleico (Fig. 4.3d),

apresentaram maiores aumentos de transmitância após 20 dias de repouso, sugerindo menor estabilidade destas suspensões.

No caso do lubrificante com partículas de Al_2O_3 não modificadas, o espectro após 20 dias praticamente coincidiu com o do óleo básico (Fig. 4.3d). O comportamento de aumento da transmitância, entretanto, foi similar nestes lubrificantes com Al_2O_3 , com e sem adição de ácido oleico (Fig. 4.3e).

As principais dificuldades na preparação de suspensões coloidais estão relacionadas à dispersão homogênea das partículas e a manutenção (estabilidade) desta dispersão. Partículas coloidais suspensas em meio líquido se movimentam de forma rápida e aleatória em decorrência do impacto das moléculas do líquido contra as partículas (movimento Browniano). Para que a suspensão de partículas submicrométricas seja estável, é necessário impedir a formação de flocos e aglomerados (DALTIM, 2011).

Os resultados da análise visual e por espectroscopia FTIR mostraram a estabilidade do lubrificante preparado com partículas submicrométricas de ZnO , sugerindo boa dispersão destas partículas no óleo base, sem ocorrência de aglomeração e decantação de partículas. No caso dos lubrificantes preparados com as partículas de Al_2O_3 , embora os resultados de espectroscopia FTIR tenham mostrado pequenas variações da transmitância após 20 dias de repouso, não foram observadas quaisquer alterações visuais em função do tempo quando mantidos em repouso, não tendo sido observado qualquer indício de ocorrência de sedimentação de partículas. Estes resultados sugeriram que é possível ter ocorrido algum rearranjo das partículas de alumina durante o repouso do lubrificante, mas que não foi significativo a ponto de levar a uma aglomeração intensa e decantação das partículas.

Estes resultados foram importantes para este estudo, pois indicaram que os lubrificantes preparados com ZnO e Al_2O_3 mantiveram-se estáveis em termos de dispersão das partículas, ao menos durante os ensaios tribológicos. Também indicaram que o procedimento de preparação dos lubrificantes com partículas foi adequado, envolvendo o recobrimento das partículas de ZnO e Al_2O_3 com ácido oleico antes da mistura em alta rotação no óleo base. A similaridade de comportamento visual e no infravermelho do lubrificante com partículas de Al_2O_3 sem recobrimento, entretanto, indicou que a adição de ácido

oleico pode não ser necessária para se preparar lubrificante com dispersão estável de partículas, ao menos no caso do Al_2O_3 nas condições deste estudo.

4.2. Características Físico-Químicas

Os valores de densidade e viscosidade cinemática para temperaturas de 40 a 100°C das amostras de lubrificantes estão indicados nas Tabelas 4.1 e 4.2.

Tabela 4.1 - Densidade (g/cm^3) do óleo básico e lubrificantes.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>40</i>	<i>60</i>	<i>80</i>	<i>100</i>
Óleo Básico	0,847	0,835	0,822	0,810
ZDDP	0,846	0,833	0,821	0,808
ZnO	0,845	0,831	0,819	NR
Al_2O_3	0,845	0,833	0,820	0,807

Tabela 4.2 - Viscosidade cinemática (mm^2/s) do óleo básico e lubrificantes.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>40</i>	<i>60</i>	<i>80</i>	<i>100</i>
Óleo Básico	42,06	19,44	10,72	6,68
ZDDP	40,93	19,10	10,52	6,57
ZnO	38,15	17,47	9,68	NR
Al_2O_3	40,72	19,06	10,50	6,55

Os valores de densidade foram similares para todos lubrificantes analisados entre 40 e 100°C, com variações similares a do óleo básico. Para este intervalo de temperatura, a menor viscosidade foi apresentada pelo lubrificante com aditivo ZnO, seguido pelo ZDDP e Al_2O_3 , que apresentaram valores similares deste parâmetro, sendo aproximadamente 11% e 2% menores que a viscosidade do óleo básico, respectivamente.

4.3. Efeitos do Lubrificante com ZDDP no Tribossistema *Four Ball*

O comportamento do lubrificante com ZDDP no tribossistema *Four Ball* foi indicado pelos valores de coeficiente de atrito e variação da temperatura do fluido para as três condições de carregamento. Foram ensaiadas três réplicas para as cargas de 147, 392 e 588 N com duração de 1 hora. A Figura 4.4 apresenta os valores médios do coeficiente de atrito para o aditivo lubrificante ZDDP, com desvio padrão de até 0,005.

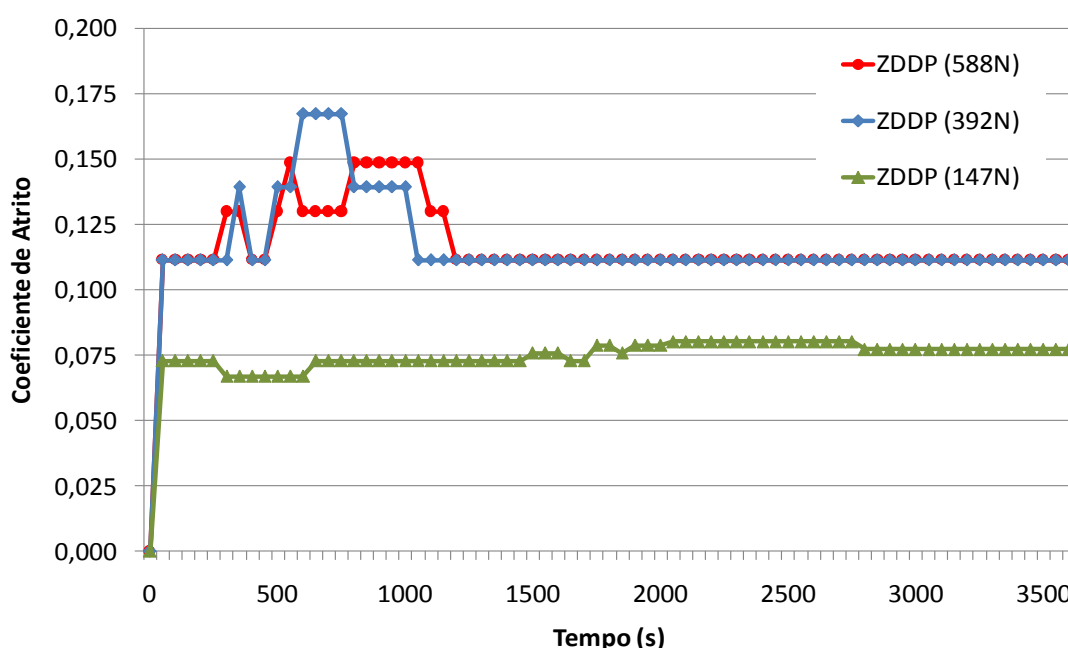


Figura 4.4 – Valores de coeficiente de atrito em função do tempo de ensaio *Four Ball* para o lubrificante com ZDDP. Os desvios padrão foram de até 0,005.

O gráfico da Figura 4.4 mostra que para carga de 147 N não ocorreu transição no regime de atrito (transitório-permanente), tendo sido observada pequena variação no coeficiente de atrito (COF) entre 0,080 e 0,067. Para o carregamento de 392 N, a variação inicial foi entre 0,167 e 0,112, sendo que a transição do regime de atrito ocorreu em 1050 segundos (estabilizando no regime permanente em 0,112), enquanto que para 588 N este período foi um pouco maior, 1200 segundos, com variação no COF no regime transitório entre 0,149 e 0,112, estabilizando neste valor até o término do ensaio. Notou-se que no regime permanente o coeficiente de atrito foi igual (0,112) para as duas maiores cargas de ensaio.

De acordo com a literatura, lubrificantes antidesgaste (AW) que contêm enxofre e fósforo apresentam um período transitório com valores mais alto de

atrito, que diminui e se torna mais constante durante o período permanente, conforme Figura 2.2 (HOLMBERG, 2001; JISHENG, 1997; BAYER, 1994).

A Figura 4.5 apresenta os valores médios da temperatura do lubrificante com ZDDP, com desvio padrão de até 0,5°C.

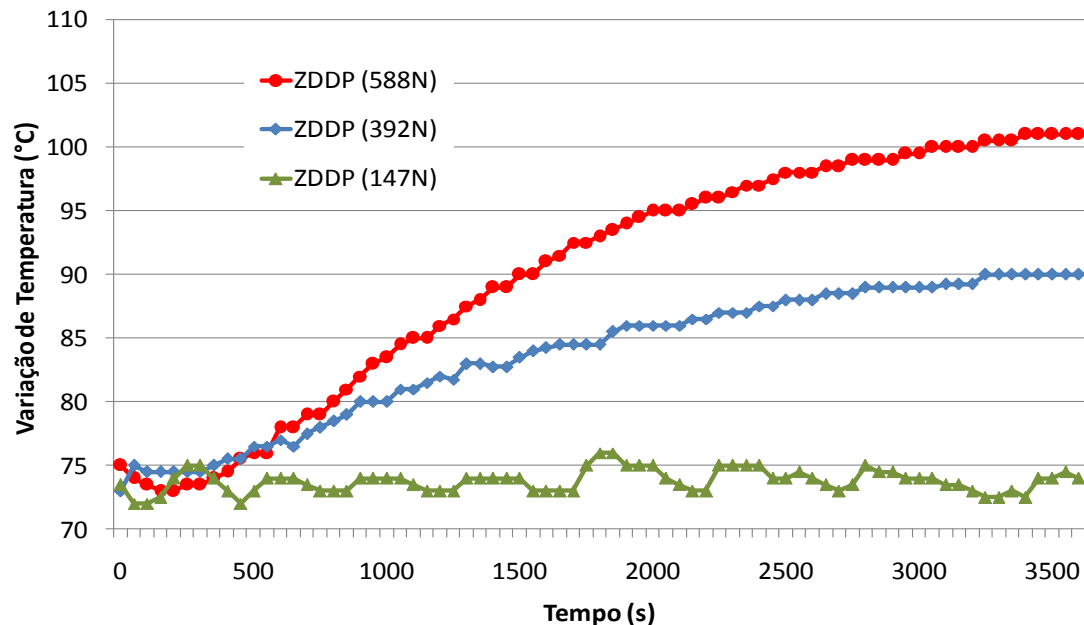


Figura 4.5 - Temperatura do lubrificante com ZDDP em função do tempo de ensaio *Four Ball*. Os desvios padrão foram de até 0,5°C.

O gráfico da Figura 4.5 mostra que ocorreu um aumento da temperatura de partida do lubrificante para as duas maiores cargas. A temperatura manteve-se praticamente constante com a carga de 147 N, apresentando uma ligeira variação entre 73 e 76°C. Enquanto que para as cargas de 392 e 588 N, as temperaturas foram aumentando com o tempo até atingirem valores de 90 e 101°C, respectivamente, sendo 17 e 26% maiores que a temperatura inicial.

4.4. Efeitos do Lubrificante com ZnO no Tribossistema *Four Ball*

A Figura 4.6 apresenta os valores médios do COF para o lubrificante com aditivo ZnO para as três cargas utilizadas. Como observado para o lubrificante com ZDDP, aparentemente não ocorreu transição entre as condições de atrito (transitório-permanente) para a menor carga de 147 N, e os valores de coeficiente de atrito variaram ligeiramente entre 0,091 e 0,080, faixa um pouco acima da observada para adição de ZDDP.

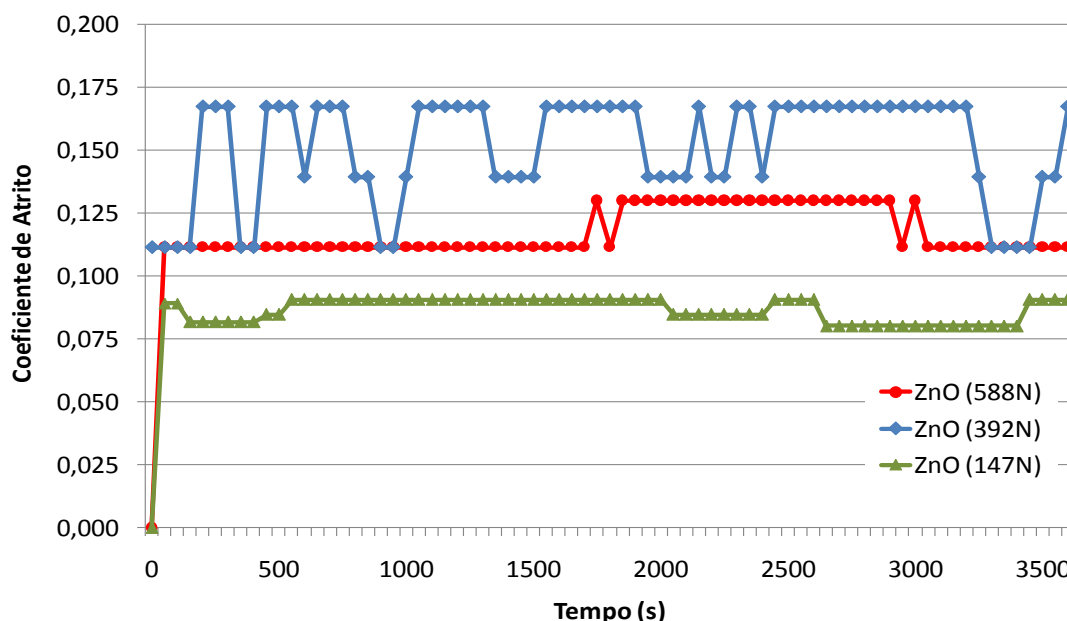


Figura 4.6 – Valores de coeficiente de atrito em função do tempo de ensaio *Four Ball* para o lubrificante com ZnO. Os desvios padrão foram de até 0,005.

Já para a carga intermediária de 392 N, o COF iniciou em 0,112 e após 150 segundos, aumentou para 0,167 tendendo a permanecer neste valor até o final do ensaio, embora com grandes oscilações até o mínimo de 0,112. Este resultado indicou a ocorrência de uma transição de desgaste inversa ao comumente observado com adição de ZDDP, variando de regime moderado para severo. Resultado parecido foi observado com carga de 588 N, com transição de coeficiente de atrito de 0,112 para 0,130 após 1750 segundos de ensaio, embora o COF tenha reduzido após 3000 segundos de ensaio novamente para 0,112.

Em comparação com os resultados do lubrificante com ZDDP, a adição de ZnO resultou na carga intermediária (392 N) maiores valores de coeficiente de atrito, além de maior oscilação de valores (Fig. 4.6). Notou-se também que os valores de COF com ZnO foram, em geral, maiores na carga intermediária do que na maior carga, diferente do observado com ZDDP.

A Figura 4.7 apresenta os valores médios da evolução da temperatura do lubrificante com aditivo ZnO durante os ensaios *Four Ball*. O comportamento térmico foi próximo ao observado para o aditivo ZDDP, onde se observou tendência de aumento da temperatura do lubrificante com o aumento da carga de ensaio. A temperatura se manteve praticamente constante com a carga de 147 N, apresentando uma ligeira variação entre 73 e 75,5°C. Enquanto que para as cargas de 392 e 588 N, as temperaturas foram aumentando com o tempo até os

valores atingirem 89 e 102°C, respectivamente, sendo 16 e 26% maiores que a temperatura inicial.

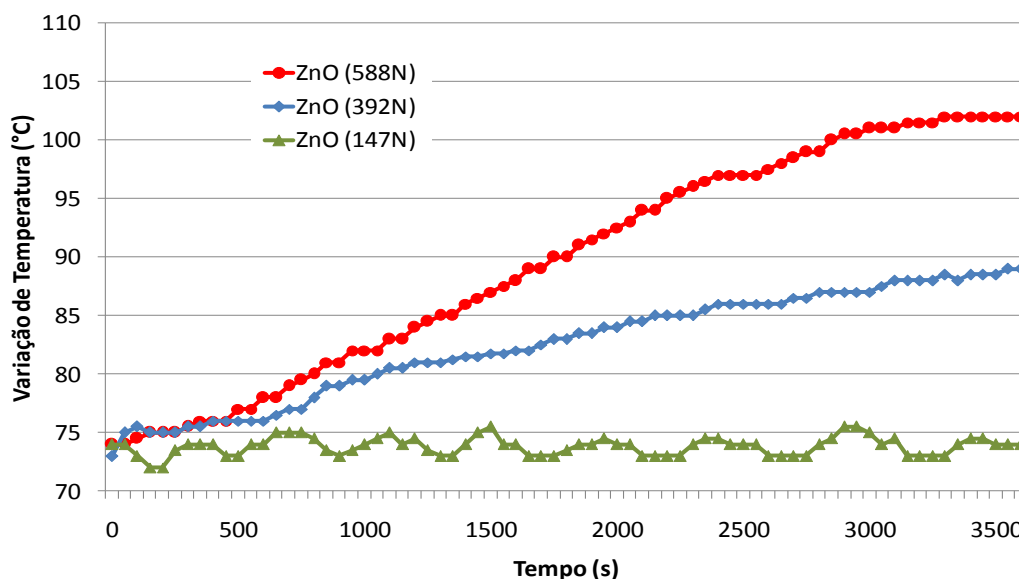


Figura 4.7 - Temperatura do lubrificante com ZnO em função do tempo de ensaio *Four Ball*. Os desvios padrão foram de até 0,5°C.

4.5. Efeitos do Lubrificante com Al_2O_3 no Tribossistema *Four Ball*

A Figura 4.8 apresenta os valores médios do COF para o lubrificante com aditivo Al_2O_3 (modificado com ácido oleico) para as três cargas de ensaio. Como observado para as adições de ZDDP e ZnO, para a carga de 147 N o COF permaneceu constante durante todo o período de ensaio (1 h), mas praticamente sem oscilações mantendo-se em 0,071, valor inferior ao observado para adição de ZDDP e ZnO. Este resultado indicou que a adição de Al_2O_3 , para esta carga, resultou em comportamento de deslizamento mais estável do que os demais aditivos.

A transição de regime de atrito inverso observado no lubrificante com ZnO foi mais evidente com a adição de Al_2O_3 . Para o carregamento de 392 N, no regime moderado os valores de COF variaram entre 0,112 e 0,167 e a transição para o regime de maior atrito ocorreu em 600 segundos, permanecendo constante em 0,167 até o final do ensaio. Já para a carga de 588 N, o COF foi 0,112 no regime permanente após um período inicial transitório de 150 segundos em 0,071. Similar ao observado para adição de ZDDP (e diferente com ZnO), no regime permanente o coeficiente de atrito manteve-se estável, sem oscilações, para adição de Al_2O_3 em todas as cargas investigadas. Já o comportamento do COF

com a carga foi similar ao do ZnO (e diferente do ZDDP) com valores maiores na carga intermediária em relação à maior carga (Fig. 4.8).

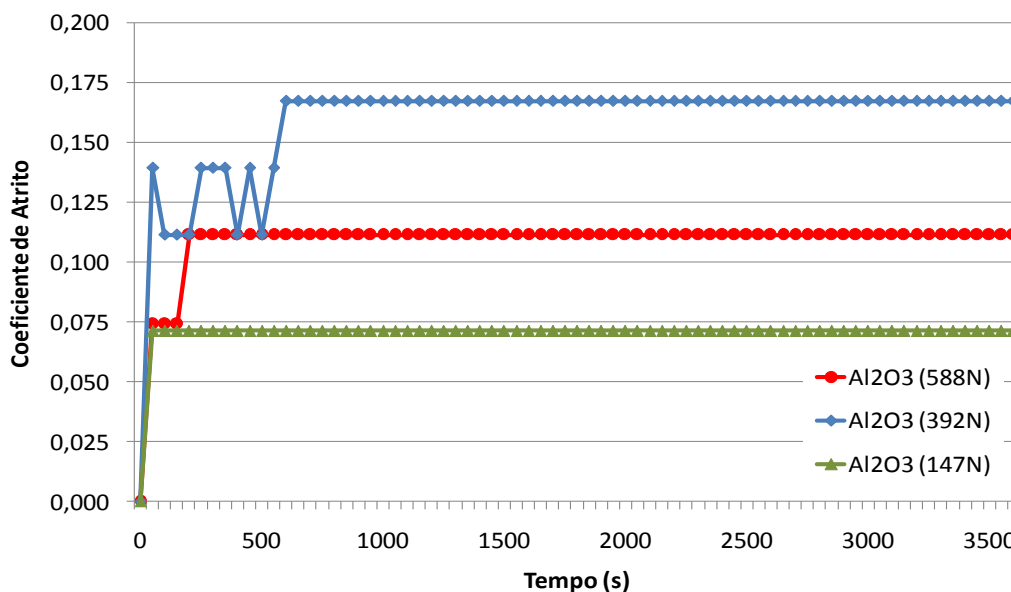


Figura 4.8 – Comparação entre os valores de coeficiente de atrito em função do tempo de ensaio *Four Ball* para o lubrificante com Al₂O₃ (modificado). Os desvios padrão foram de até 0,005.

A Figura 4.9 mostra o comportamento do atrito para lubrificantes com Al₂O₃ sem agente modificador de superfície, ácido oleico, comparado com o Al₂O₃ modificado no carregamento de 392 N.

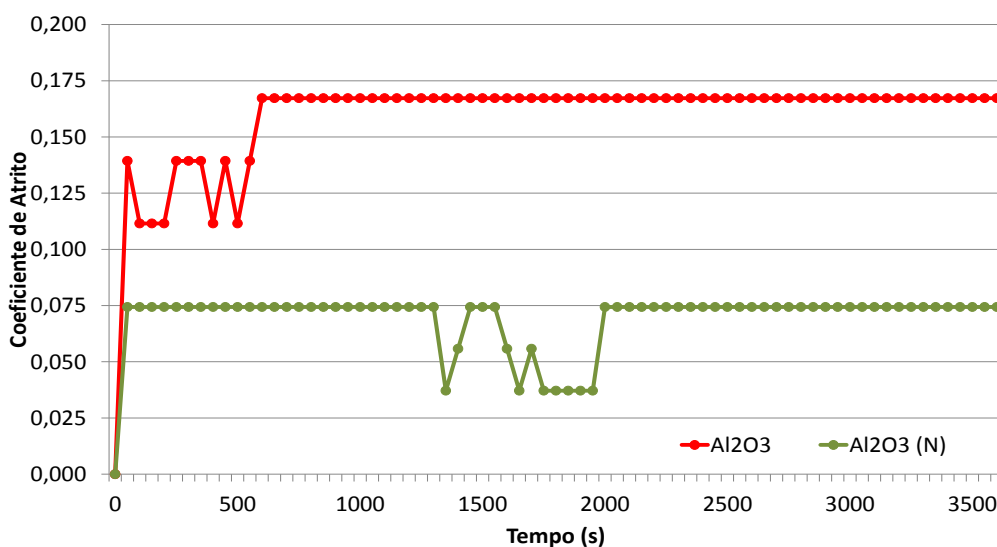


Figura 4.9 – Coeficiente de atrito dos lubrificantes com Al₂O₃, com e sem (NM) agente dispersante, em função do tempo de ensaio *Four Ball* (392 N). Os desvios padrão foram de até 0,5°C.

O lubrificante com Al_2O_3 não modificado não apresentou no início do ensaio o regime transitório atingindo rapidamente o coeficiente de atrito de 0,075 que se manteve constante até 1300 segundos, quando surpreendentemente ocorreu uma diminuição repentina no COF e iniciou um regime de oscilações de baixo COF (mínimo de 0,037) até 2000 segundos, quando então voltou a ficar constante em 0,075 (Fig. 4.9). Este valor de COF foi menor do que o alcançado com o Al_2O_3 modificado e também com os demais lubrificantes.

A Figura 4.10 apresenta os valores médios da temperatura do lubrificante com Al_2O_3 (modificado). Similar aos resultados anteriores, a temperatura manteve-se praticamente constante com a carga de 147 N, apresentando uma ligeira variação entre 73 e 75,5°C, enquanto para as cargas de 392 e 588 N, a temperatura tendeu a aumentar com o tempo até os valores de 88 e 98°C, respectivamente, sendo 15 e 23% maiores que a temperatura inicial. Para a maior carga, notou-se a ocorrência de um patamar de temperatura a partir de 2450 segundos, que se manteve constante (98°C) até o término do ensaio.

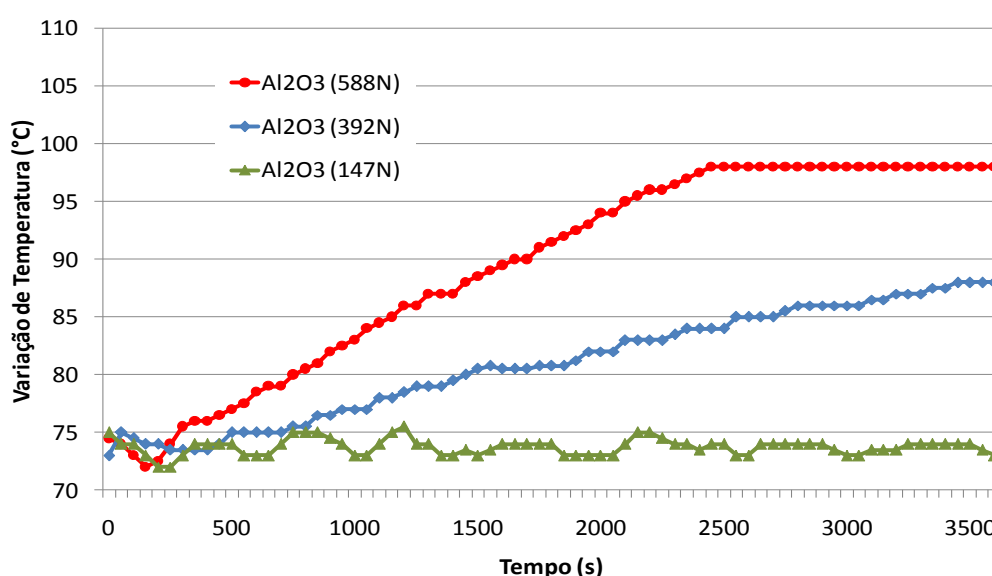


Figura 4.10 - Temperatura do lubrificante com Al_2O_3 (modificado) em função do tempo de ensaio *Four Ball* para diferentes cargas aplicadas. Os desvios padrão foram de até 0,5°C.

No caso do lubrificante com adição de Al_2O_3 não modificado (sem ácido oleico) sob carga de 392 N (Fig.4.11), observou-se pequena oscilação da temperatura no período inicial de ensaio, mas que se manteve aproximadamente constante até 2250 segundos sem aquecimento; acima deste período, a

temperatura passou a subir rapidamente. No caso do Al_2O_3 modificado também se observou um período inicial sem aquecimento, mas que se manteve por um período menor (700 segundos). Embora este período inicial tenha sido maior para o Al_2O_3 não modificado, a taxa de aquecimento após este período foi superior ao do Al_2O_3 com ácido oleico, o que resultou em pequena diferença de temperatura no final do ensaio (86 e 88°C para o Al_2O_3 sem e com ácido oléico, respectivamente, sendo 13 e 15% maiores que a condição inicial).

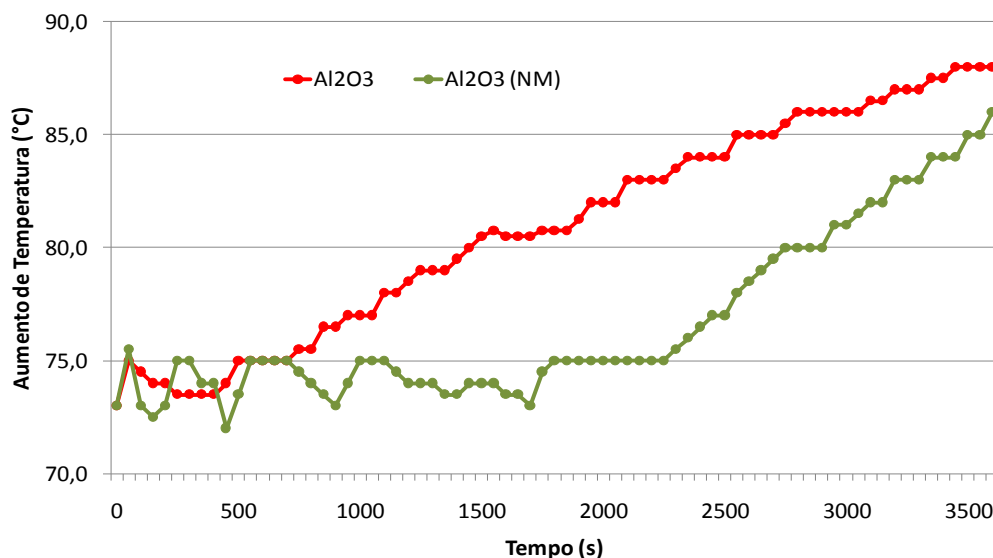


Figura 4.11 – Temperatura dos lubrificantes com Al_2O_3 , com e sem agente (NM) dispersante, em função do tempo de ensaio *Four Ball* (392 N). Os desvios padrão foram de até 0,5°C.

TAYLOR (2005) e DAS (2007) indicam que a ausência de uma camada na superfície das partículas, assim como a presença de grandes aglomerados de partículas, pode aumentar a resistividade térmica do lubrificante no tribosistema, o que pode explicar o maior tempo inicial sem aquecimento observado para o lubrificante com Al_2O_3 não modificado.

Os resultados desta seção mostraram comportamentos similares do coeficiente de atrito na carga de 147 N para todos os lubrificantes testados, sem transição, com passagem direta para o regime permanente. Os valores de COF foram relativamente baixos nesta carga para todos os lubrificantes ($< 0,1$). Já para as cargas maiores (392 e 588 N), observou-se um comportamento de transição de regime de atrito moderado para severo nos lubrificantes com partículas cerâmicas (ZnO e Al_2O_3), inverso ao comportamento usual de transição severo-

moderado, como ocorreu para o lubrificante com ZDDP. Nos lubrificantes com adição de óxido, os valores de COF foram menores na carga maior do que na intermediária. Em geral, não foram observadas correlações entre os comportamentos do coeficiente de atrito com a variação de temperatura para todos os lubrificantes estudados, apesar da significativa diminuição da viscosidade cinemática com o aumento da temperatura (Tabela 4.2).

4.6. Análises da Região de Contato Utilizando ZDDP

A Figura 4.12 apresenta fotomicrografias típicas da região de desgaste das esferas inferiores (*down balls*) para todas as cargas avaliadas e a Tabela 4.3 apresenta os parâmetros de rugosidade (DIN 4776) na calota de desgaste das esferas submetidas à carga de 392 N. As setas indicam a direção de deslizamento do tribossistema *Four Ball*.

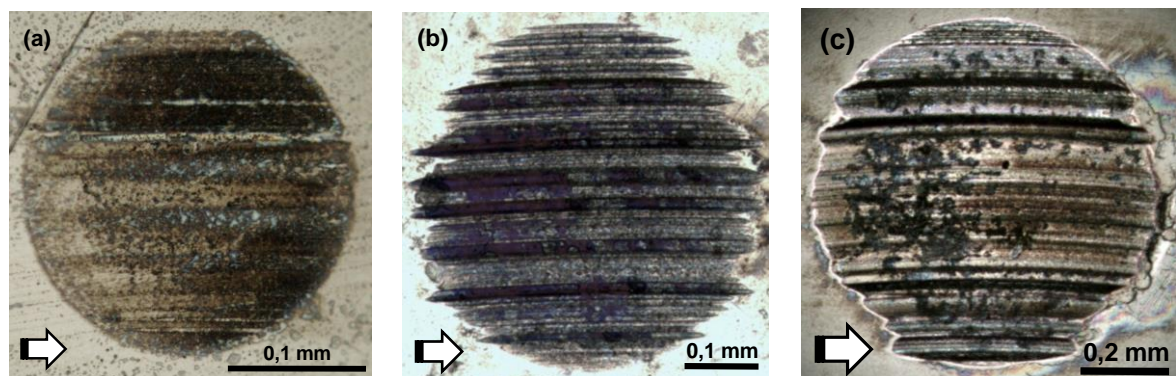


Figura 4.12 – Fotomicrografias da região de desgaste após ensaio *Four Ball* com cargas de (a) 147 N, (b) 392 N e (c) 588 N utilizando o lubrificante com ZDDP.

Tabela 4.3 - Parâmetros de rugosidade na calota de desgaste com lubrificante ZDDP (392 N).

Rk (μm)	Rpk (μm)	Rvk (μm)	Mr2 (%)	Vo (μm ³ /μm ²)
2,712	1,301	1,301	84,094	0,103

Em baixos aumentos, a superfície da calota de desgaste em 147 N foi relativamente lisa (Fig. 4.12a), enquanto em cargas superiores observaram-se sulcos profundos de remoção de material (Fig. 4.12b,c). Na condição de carregamento com 147 N, observou-se nas esferas inferiores uma região de desgaste com coloração marrom (claro e escuro) e pequenas porções cinza claros. Para carga intermediária (392 N), notou-se uma colônia azulada, enquanto

que para a maior carga (588 N) observaram-se regiões com cor marrom claro e outra mais dispersa na cor cinza escuro. Estas variações de cores indicam formação de diferentes tribofilmes na superfície de contato. Segundo TONCK (1979), a formação do filme de ZDDP se desenvolve com evolução de cor de marrom, para azul e, por fim, cinza, ocorrendo mudança composicional: filme marrom com mistura de substâncias orgânicas e minerais (ZnS , ZnO , FePO_4) e filme azul constituído principalmente de FeO .

4.6.1. Taxa de desgaste e capacidade de carga

As Tabelas 4.4 e 4.5, assim com as Figuras 4.13 e 4.14, apresentam os valores de diâmetro da região de desgaste e pressão final de contato, respectivamente, para as diferentes cargas, após ensaio tribológico *Four Ball* com lubrificante com ZDDP, em um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 4.4 – Valores dos diâmetros de desgaste para diferentes cargas (ZDDP).

\varnothing Desgaste (mm)	147N	392N	588N
média	0,266	0,562	0,910
IC 95%	0,003	0,013	0,026

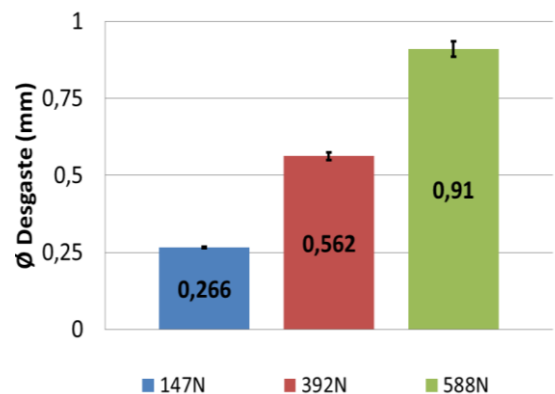


Figura 4.13 – Valores dos diâmetros de desgaste para diferentes cargas (ZDDP).

Tabela 4.5 – Valores da pressão final de contato para diferentes cargas (ZDDP).

Pressão Final (MPa)	147N	392N	588N
média	981	633	358
IC 95%	28	25	17

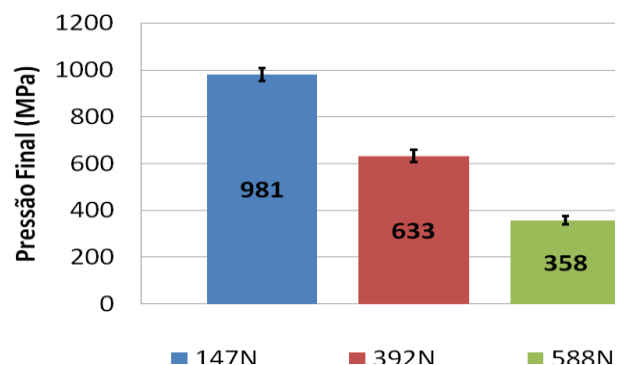


Figura 4.14 – Valores da pressão final de contato para diferentes cargas (ZDDP).

Com a adição de ZDDP, os valores do diâmetro da região de desgaste foram proporcionais às cargas aplicadas, sendo que o maior diâmetro de

desgaste foi para a carga de 588 N e a menor para 147 N. Considerando o desgaste combinado para carga de 147 N, a esfera superior (rotativa) apresentou uma coroa circular (região de desgaste, indicado com D1 na Figura 3.10) com largura de $0,271 \pm 0,009$ mm, enquanto o seu contra corpo (esfera inferior) apresentou calota de desgaste (Fig. 4.12a) com diâmetro de $0,266 \pm 0,003$ mm. No que tange à pressão final de contato, os valores foram inversamente proporcionais às cargas aplicadas, sendo maior (981 MPa) para carga de 147 N e menor (358 MPa) para 588 N.

A Figura 4.15 e Tabela 4.6 apresentam características subsuperficiais da região de desgaste após ensaio tribológico com carga de 588 N.

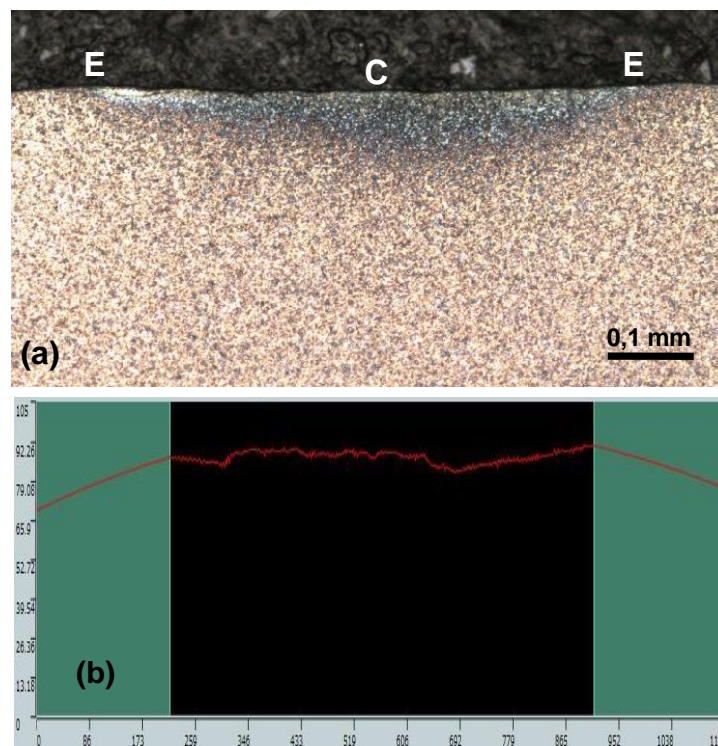


Figura 4.15 – Aspecto da seção transversal da esfera na região de desgaste após ensaio com ZDDP (588 N): (a) fotomicrografia da microestrutura, ataque Nital 3%; (b) perfil da calota de desgaste, perpendicular aos riscos de deslizamento.

Tabela 4.6 – Microdureza HV 0,05 a 10 μ m da superfície (ZDDP, 588 N).

Metal Base (M)	Extremo (E)	M/E	Centro (C)	M/C
772 ± 43	742 ± 48	4%	627 ± 29	23%

Observou-se na seção transversal da esfera (polida e atacada) uma região escura próxima à superfície de contato, na qual foram realizadas medições de microdureza Vickers com 50 g próximo (10 μ m da superfície) às extremidades

(E) e na região central (C) da calota de desgaste. Nesta região ocorreu alteração na microestrutura (evidenciada pela diferença de resposta ao ataque químico, Fig. 4.15a) e amolecimento, como mostram os resultados de redução da microdureza, de 4% nas duas extremidades (E) da calota e 23% na região ao centro (C, Tabela 4.6). Este resultado indicou que ocorreu um processo de revenimento localizado causado pela geração de calor pelo atrito durante o deslizamento e consequente aquecimento local na região de contato. A Figura 4.15b mostra o perfil da calota de desgaste obtido com microscópio confocal, onde se observam sulcos profundos como observados em imagens de topo (Fig. 4.12c).

4.6.2. Características das Superfícies de Desgaste

A Figura 4.16 apresenta imagens de MEV das superfícies das calotas de desgaste das esferas ensaiadas com diferentes cargas e lubrificante com ZDDP. Na carga de 147 N, observou-se uma superfície com aspecto alveolar com cavidades da ordem de 1 μm (Fig. 4.16a,b), não apresentando característica de superfície deformada ou com sulcos de abrasão, em concordância com análise de microscopia óptica que mostrou superfície relativamente lisa em baixo aumento (Fig. 4.12a). Aparentemente os alvéolos foram formados por um processo de corrosão. Considerando que os carbonetos de cromo presentes no aço 52100 também apresentaram tamanhos da ordem de 1 μm (Fig. 3.9), infere-se que ocorreu ataque químico na interface entre os carbonetos e a martensita da matriz, resultando em remoção das partículas da superfície e formação das cavidades. Assim, na carga de 147 N, o ZDDP adsorvido quimicamente na superfície de contato parece ter induzido a ocorrência de um desgaste corrosivo. Já para carga intermediária de 392 N, notou-se a presença de riscos intensos e relativamente profundos paralelos à direção de deslizamento (Fig. 4.16c) decorrente de um processo de desgaste abrasivo. Também se observou em algumas regiões características sugerindo a formação localizada de tribofilmes possivelmente relacionados ao ZDDP (Fig. 4.16d). Para carga de 588 N, foram observadas regiões com aspecto de tribofilme recobrando parcialmente a superfície (Fig. 4.16e) e regiões com indícios de corrosão moderada expondo partículas de carboneto de cromo na superfície (indicadas com setas na Fig. 4.16f), associados à deformação plástica moderada da superfície de contato.

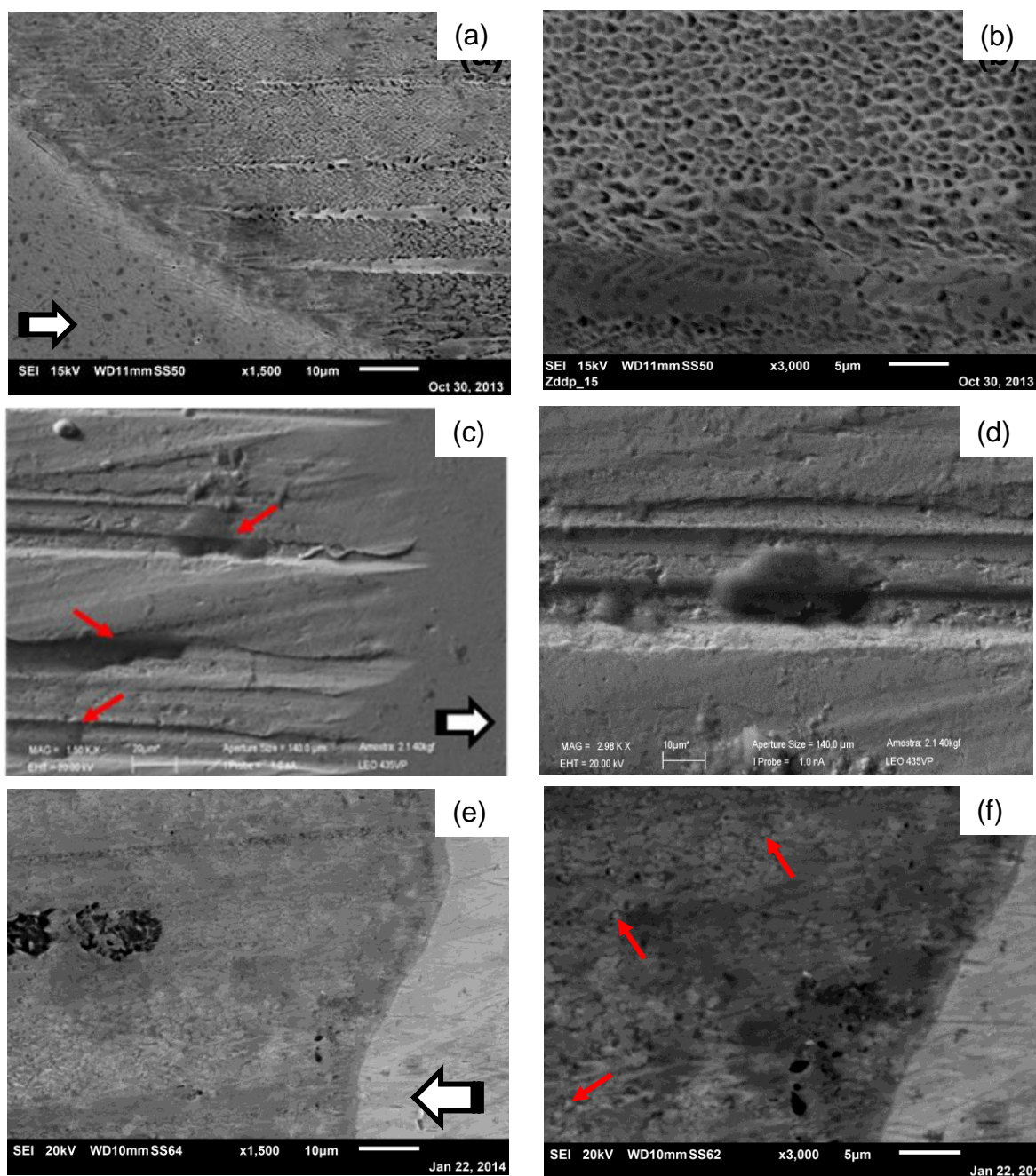


Figura 4.16 – Imagens de elétrons secundários (SEI-MEV) da região de desgaste da esfera inferior após ensaio *Four Ball* com lubrificante com ZDDP em carga de: (a,b) 147 N; (c,d) 392 N; (e,f) 588 N.

A Figura 4.17 apresenta imagens de elétrons retroespalhados (BEI-MEV) de regiões de desgaste das esferas após ensaio tribológico *Four Ball* com lubrificante com ZDDP, referente às cargas aplicadas de 147 e 588 N. Também são apresentadas imagens de mapeamento (*dot mapping*) dos elementos zinco e fósforo, constituintes do aditivo organometálico ZDDP. Já a Tabela 4.7 mostra os valores percentuais da análise via espectrometria por dispersão de energia (EDS)

dos principais elementos químicos presentes em diferentes regiões da superfície de contato da esfera (AISI 52100).

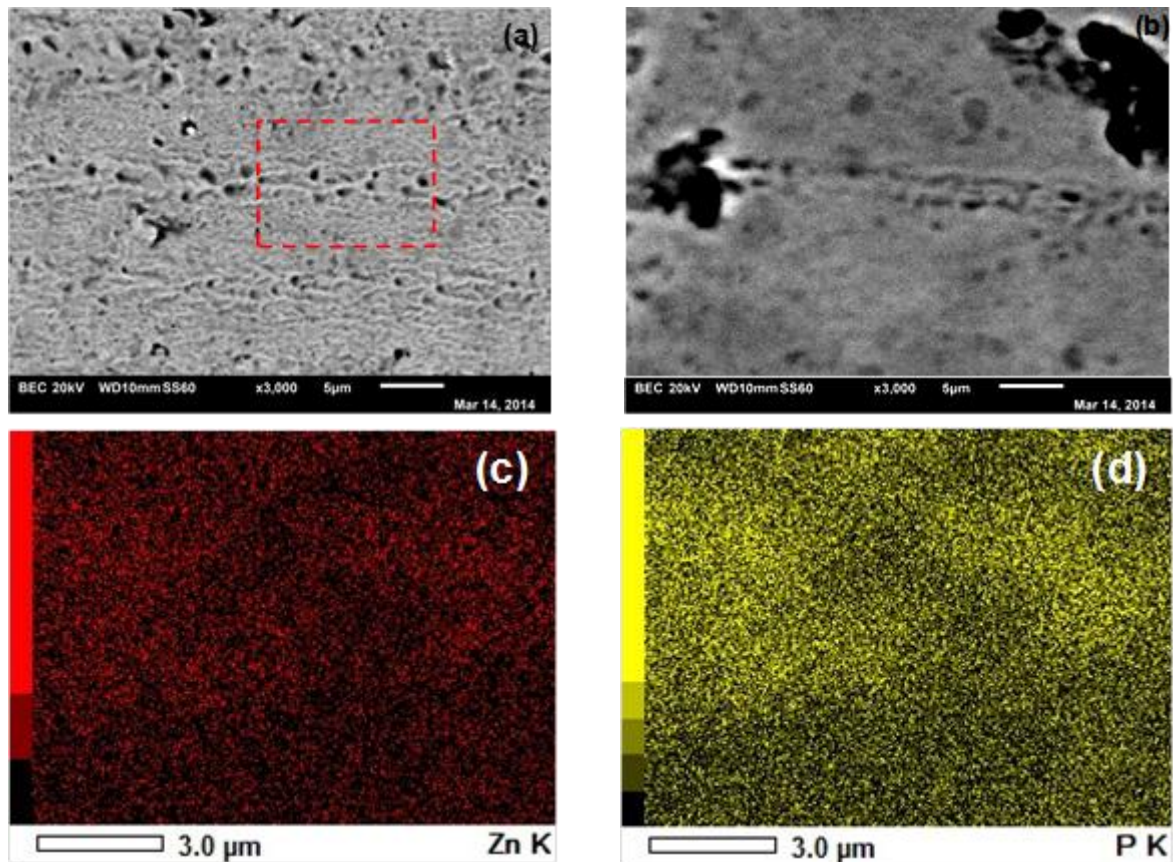


Figura 4.17 – Imagens de elétrons retroespalhados (BEI-MEV) da região de contato para cargas de 147 N (a) e 588 N (b), e imagens de mapeamento de elementos químicos, zinco (c) e fósforo (d), da região tracejada indicada em (a).

Tabela 4.7 – Resultados de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) de regiões com diferentes contrastes nas imagens de elétrons retroespalhados da superfície de contato das esferas ensaiadas com lubrificante com ZDDP.

[%] Região >	<i>ZDDP 147N</i>		<i>ZDDP 588N</i>	
	Clara	Escura	Clara	Escura
Fe	87,43	88,24	87,42	84,61
C	9,79	8,63	10,61	12,64
Cr	1,88	1,22	1,59	2,06
Zn	0,33	1,00	0	0,02
P	0,25	0,58	0,13	0,28
S	0,07	0,08	0,09	0,21

Não foi possível observar a formação de um tribofilme pela análise BEI-MEV (contraste de número atômico, Fig. 4.17a,b), mas análises por EDS

mostraram a presença de elementos provenientes do ZDDP (Zn, P, S,) na superfície de desgaste (Tabela 4.7). As imagens de mapeamento elementar indicaram distribuição relativamente homogênea de Zn e P sobre a superfície de desgaste (Fig. 4.17c,d), sugerindo a formação de filme fino sobre toda a superfície de contato, que deve ter atuado como um filme lubrificante.

A literatura reporta a formação de tribofilme decorrente da adição de ZDDP em lubrificantes (TONCK, 1979; NICHOLLS, 2005; NEVILLE, 2007). ITO (2006) observou formação de um tribofilme com múltiplas camadas de óxido de ferro com 30 a 130 nm de espessura por microscopia eletrônica de transmissão (MET), sendo que a camada inferior do tribofilme apresentou 10 a 30 nm de espessura e continha altos teores de Zn e S, além de Fe e P, detectados por EDS-MET. Também é reconhecido que o ZDDP (dialquil ditiofosfato de zinco) é o aditivo multifuncional mais comumente usado como antidesgaste e antioxidante em lubrificantes automotivos, em concentração de ~0,5% em massa, como adicionado neste trabalho (LIN, 2002; MASUKO, 2004; MINAMI, 2005; NICHOLLS, 2005).

Os resultados de EDS indicaram, em geral, maiores teores de elementos provenientes do ZDDP (Zn, P, S), sem considerar o carbono presente também na esfera de aço (Fe, C, Cr), na superfície de desgaste submetido à carga de 147 N em relação à maior carga de 588 N (Tabela 4.7). Estes resultados sugeriram maior concentração de ZDDP nas cavidades alveolares observadas na superfície desgastada em 147 N e reforçaram a interpretação da ocorrência de desgaste corrosivo.

4.7. Análises da Região de Contato utilizando ZnO

A Figura 4.18 apresenta fotomicrografias da região típica de desgaste das esferas inferiores para adição de ZnO. Observaram-se formação de sulcos em todas as cargas, incluindo na menor carga de 147 N, na qual a adição de ZDDP causou pouco sulcamento (Fig. 4.12a). Considerando a coloração da superfície de desgaste, na carga de 147 N observaram-se regiões com coloração marrom intercaladas em menores proporções com regiões de cor cinza claro e azuladas. Para as cargas maiores, as áreas marrons diminuíram e as regiões cinza e azuladas aumentaram. Tomando-se como base a identificação de TONCK

(1979) para adição de ZDDP, pode-se inferir que as regiões marrom estão associadas com formação de filme de ZnO enquanto as regiões azuladas com filme de FeO.

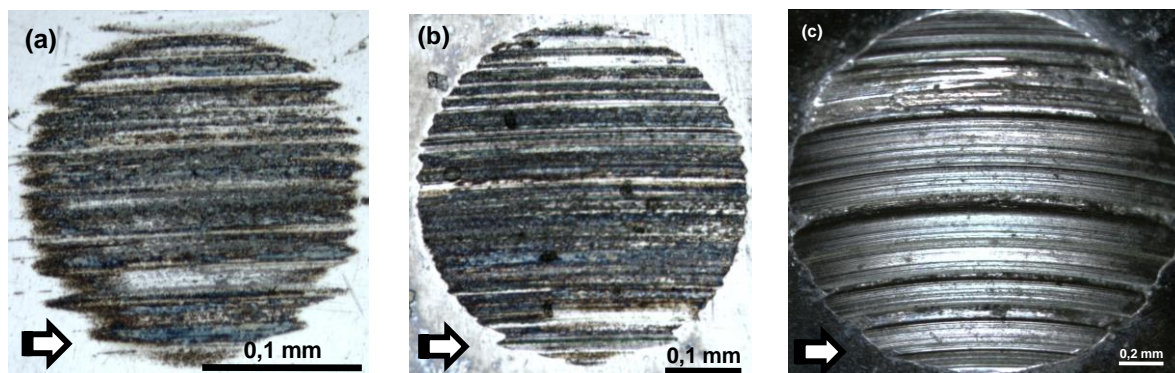


Figura 4.18 – Fotomicrografias da região de desgaste após ensaio Four Ball com cargas de 147 N (a), 392 N (b) e 588 N (c) utilizando lubrificante com ZnO.

Com relação aos parâmetros de rugosidade (Tabela 4.8), a calota de desgaste em 392 N com adição de ZnO, em relação ao ZDDP, apresentou valor da rugosidade no meio do perfil (R_k) menor, rugosidade média dos picos (R_{pk}) maior, rugosidade média dos vales (R_{vk}) significativamente menor, fração de contato ou vale (Mr_2) maior, e volume de retenção de óleo (V_o , Eq. 8) significativamente menor. A influência destes parâmetros, descritos na Figura 3.11, será discutida no próximo capítulo.

Tabela 4.8 - Parâmetros de rugosidade na calota de desgaste com lubrificante ZnO (392 N).

R_k (μm)	R_{pk} (μm)	R_{vk} (μm)	Mr_2 (%)	V_o ($\mu m^3/\mu m^2$)
1,900	1,993	0,184	95,490	0,004

4.7.1. Taxa de desgaste e capacidade de carga

As Tabelas 4.9 e 4.10, assim como as Figuras 4.19 e 4.20, apresentam os valores de diâmetro da região de desgaste e pressão final de contato, respectivamente. A adição de ZnO também resultou em aumento do diâmetro de desgaste (e diminuição da pressão final) com o aumento do carregamento, mas o aumento não foi na mesma proporção da adição de ZDDP, tendo apresentado aumento abrupto na passagem da carga de 392 para 588 N.

Tabela 4.9 – Valores do diâmetro de desgaste para diferentes cargas (ZnO).

\varnothing Desgaste (mm)	147N	392N	588N
média	0,230	0,467	1,987
IC 95%	0,015	0,035	0,012

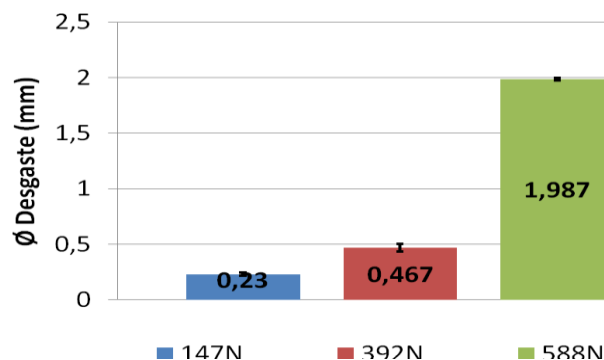


Figura 4.19 – Valores do diâmetro de desgaste para diferentes cargas (ZnO).

Tabela 4.10 – Valores da pressão final de contato para diferentes cargas (ZnO).

Pressão Final (MPa)	147N	392N	588N
média	1311	868	73
IC 95%	143	71	1

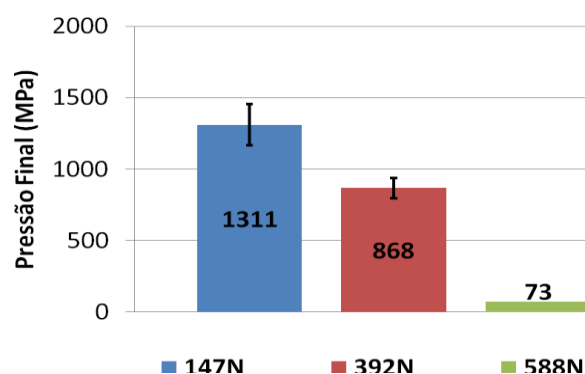


Figura 4.20 – Valores da pressão final de contato para diferentes cargas (ZnO).

Em comparação ao ZDDP, a adição de ZnO resultou em menores valores de diâmetro de desgaste nas cargas de 147 e 392 N. Em 147 N, a redução foi de 14%, mesmo tendo apresentado coeficiente de atrito (COF) um pouco superior (0,08-0,09 – ZnO e 0,07-0,08 – ZDDP) e sulcamento (Fig. 4.18a). Este resultado foi confirmado pela largura da pista de desgaste (coroa circular) da esfera superior (rotativa), que foi de $0,234 \pm 0,017$ mm, redução similar de 14% em relação à adição de ZDDP também para carga de 147 N. Em 392 N, a redução foi ainda maior de 17%, mesmo com COF ~50% maior (no regime permanente, 0,17 para ZnO e 0,11 para ZDDP). Já para a carga de 588 N, a adição de ZnO resultou em diâmetro de desgaste significativamente maior (aumento de 118%) em relação ao ZDDP, mesmo tendo apresentado COF próximo (0,11-0,13 – ZnO e 0,11 – ZDDP). Estes resultados mostraram que partículas submicrométricas de ZnO podem ser utilizadas para substituir o ZDDP, exceto em cargas elevadas.

A Figura 4.21 e Tabela 4.11 apresentam as características da região de desgaste após ensaio tribológico com carga de 588 N e adição de ZnO. A micrografia da secção transversal da esfera mostrou, similar ao observado com

adição de ZDDP, alteração na microestrutura abaixo da região de contato (Fig. 4.21a) e amolecimento desta região com redução nos valores da microdureza de 1% nas extremidades da calota e 18% na região ao centro (Tabela 4.11). Estes resultados indicaram que ocorreu aumento significativo da temperatura na superfície de contato em carregamento de 588 N durante o ensaio tribológico e corroboraram a interpretação de ocorrência de revenimento localizado na região subsuperficial de contato. A calota de desgaste em carga de 588 N apresentou perfil côncavo e muitos picos e alguns vales (Fig. 4.21b), em decorrência de ter ocorrido intensa deformação com um significativo desgaste (Fig. 4.19).

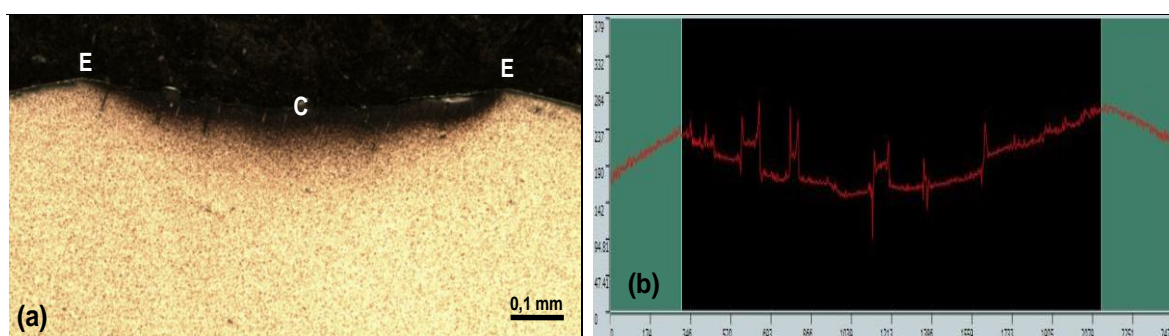


Figura 4.21 – Aspecto da seção transversal da esfera na região de desgaste após ensaio com ZnO (588 N): (a) fotomicrografia da microestrutura, ataque Nital 3%; (b) perfil da calota de desgaste, perpendicular aos riscos de deslizamento.

Tabela 4.11 – Microdureza HV 0,05 a 10 μ m da superfície (ZnO, 588 N).

Metal Base (M)	Extremo (E)	M/E	Centro (C)	M/C
772 \pm 43	749 \pm 67	1%	653 \pm 16	18%

4.7.2. Características das Superfícies de Desgaste

A Figura 4.22 apresenta imagens de MEV das superfícies das calotas de desgaste ensaiadas em diferentes cargas com o lubrificante aditivado com ZnO. Os aspectos superficiais foram similares nas calotas desgastadas em 147 e 392 N (Fig. 4.22a-d). Observaram-se aspectos de deformação plástica superficial formando pistas relativamente densas, paralelas à direção de deslizamento, intercaladas com regiões deformadas com presença de cavidades irregulares da ordem de 1 μ m, algumas alongas na direção de deslizamento. As formas destas cavidades sugeriram a ocorrência de processo de arrancamento e arraste de partículas de carboneto de cromo da esfera. Na carga de 392 N, o processo de deformação plástica aparentemente foi mais intenso do que em 147 N. Estas

características superficiais diferiram significativamente das observadas para adição de ZDDP (Fig. 4.16a-d), mostrando diferença de atuação das partículas de ZnO no processo de desgaste. A não ocorrência de corrosão e a indução de deformação plástica alisando a superfície, sem ocorrência de sulcamento profundo, podem ter sido as causas do melhor desempenho de desgaste observado com adição de ZnO nas cargas de 147 e 392 N, em relação ao ZDDP.

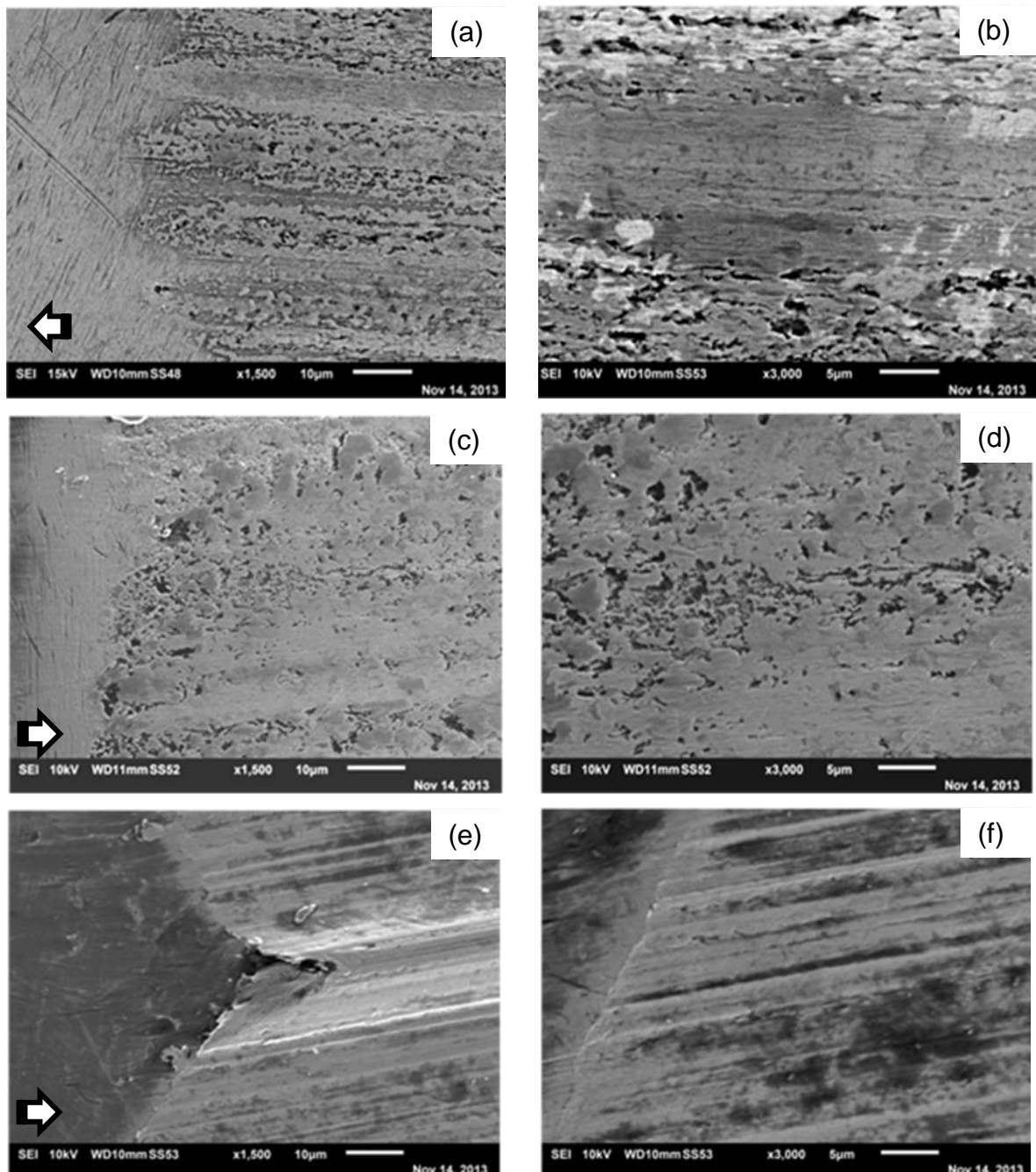


Figura 4.22 – Imagens de elétrons secundários (SEI-MEV) da região de desgaste da esfera inferior após ensaio *Four Ball* com lubrificante com ZnO em carga de: (a,b) 147 N; (c,d) 392 N; (e,f) 588 N.

Para condição de carga mais alta, 588 N, observaram-se aspectos de deformação plástica e formação de sulcos paralelos à direção de deslizamento na superfície de contato (Fig. 4.22e,f). Os picos e vales observados no perfil da calota de desgaste (Fig. 4.21b) e as imagens de MEV mostraram que ocorreu intensa deformação seguida por um severo processo abrasivo que resultou no elevado desgaste observado nesta carga com adição de ZnO (Fig. 4.19).

A Figura 4.23 apresenta imagens de elétrons retroespalhados e mapeamento de zinco da região de desgaste com carga aplicada de 588 N. Não se observaram indícios de presença partículas de ZnO incorporadas na superfície de desgaste. Entretanto, os resultados da análise por EDS mostraram presença de zinco em algumas regiões analisadas nas superfícies de desgaste com adição de ZnO (Tabela 4.12).

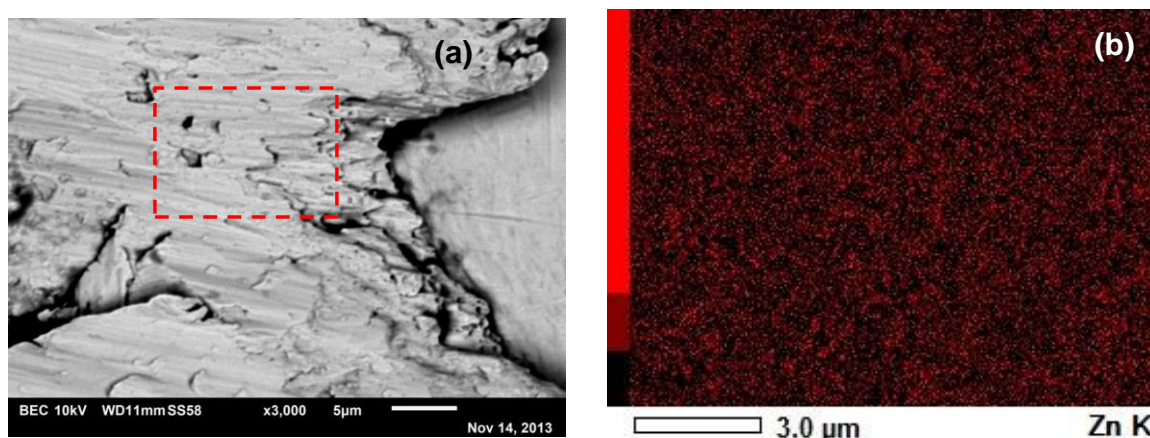


Figura 4.23 – Imagens de: (a) elétrons retrabalhados (BEI) da região de contato (588 N); e (b) mapeamento do elemento Zn da região tracejada indicada em (a).

Tabela 4.12 – Resultados de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) da região de contato das esferas ensaiadas com lubrificante com ZnO.

[%] Região >	<i>ZnO 147N</i>		<i>ZnO 588N</i>	
	Clara	Escura	Clara	Escura
Fe	92,32	92,78	91,7	85,49
C	5,60	5,51	6,24	12,35
Cr	1,30	1,51	1,44	0,68
Zn	0	0,03	0,05	0,48
O	0,58	0	0,37	0,94

4.8. Análises da Região de Contato utilizando Al_2O_3

A Figura 4.24 apresenta as fotomicrografias da região de desgaste das esferas inferiores com adição de partículas de Al_2O_3 e a Tabela 4.13 apresenta os valores de rugosidade na calota de desgaste das esferas submetidas à carga de 392 N. Os aspectos ópticos das calotas apresentaram tonalidade mais clara do que os observados para adições de ZDDP e ZnO. Observaram-se formação de riscos em todas as cargas, como observado para adição de ZnO. Todos parâmetros de rugosidade apresentaram valores superiores aos do ZnO, exceto o volume de retenção de óleo (Vo).

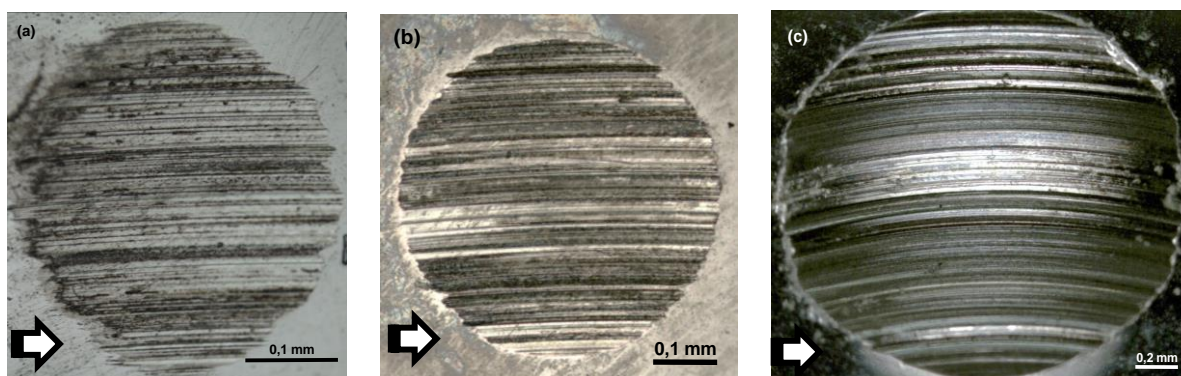


Figura 4.24 – Fotomicrografia da região de desgaste após ensaio *Four Ball* com cargas de (a) 147 N, (b) 392 N e (c) 588 N utilizando lubrificante com Al_2O_3 .

Tabela 4.13 - Parâmetros de rugosidade na calota de desgaste com Al_2O_3 .

Rk (μm)	Rpk (μm)	Rvk (μm)	Mr2 (%)	Vo ($\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$)
4,058	2,951	0,192	98,772	0,001

4.8.1 Taxa de Desgaste e Capacidade de Carga

Observou-se aumento do diâmetro da região de desgaste com o aumento da carga de ensaio com o lubrificante com adição de Al_2O_3 , com aumento abrupto na passagem da carga de 392 para 588 N (Tabela 4.14, Fig. 4.25), similar à tendência observada com adição de ZnO (Fig. 4.19). A adição de Al_2O_3 , entretanto, resultou nos maiores valores de diâmetro de desgaste em todas as cargas. Em comparação ao ZDDP, os aumentos no diâmetro foram 54% em 147 N, 6% em 392 N e 135% em 588 N. Como observado para o ZnO, o coeficiente de atrito (COF) não teve correlação inversa com o desgaste, pois na carga de 147 N, a adição de Al_2O_3 resultou no menor valor de COF (0,07, Fig. 4.8). Já na carga de 392 N, mesmo com COF ~50% maior (0,17 para Al_2O_3 e 0,11

para ZDDP), o aumento do desgaste foi pequeno. Na carga de 588 N, o desgaste com Al_2O_3 foi acentuado, próximo ao observado para o ZnO.

Tabela 4.14 – Valores do diâmetro de desgaste para diferentes cargas

\varnothing Desgaste (mm)	147N	392N	588N
média	0,41	0,597	2,134
IC 95%	0,007	0,021	0,034

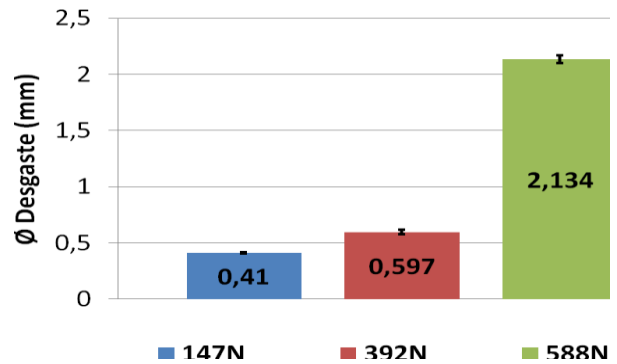


Figura 4.25 – Valores do diâmetro de desgaste para diferentes cargas

Tabela 4.15 – Valores da pressão final de contato para diferentes cargas

Pressão Final (MPa)	147N	392N	588N
média	444	569	62
IC 95%	8	38	1

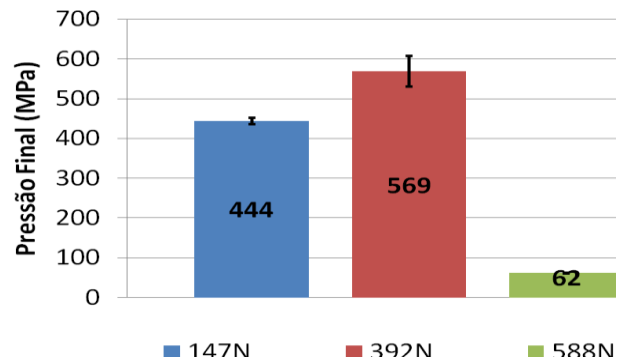


Figura 4.26 – Valores da pressão final de contato para diferentes cargas

O Al_2O_3 não modificado (sem adição de ácido oleico), que resultou em baixo coeficiente de atrito (0,075) na carga de 392 N (Fig. 4.9), apresentou diâmetro de desgaste da calota de $0,708 \pm 0,020$ mm, 26% maior do que com ZDDP e 19% maior do que com Al_2O_3 modificado.

Com relação à pressão final de contato com Al_2O_3 , os valores não seguiram tendência observada para o ZDDP e ZnO de diminuição com o aumento da carga, sendo que na carga de 147 N a pressão foi menor do que em 392 N (Tabela 4.15, Fig. 4.26). Estes resultados indicaram que ocorreu desgaste relativo mais severo na carga de 147 N e/ou menos acentuado na carga de 392 N.

Como observado anteriormente para o ZDDP e ZnO, na carga de 588 N e adição de Al_2O_3 , ocorreu revenimento subsuperficial abaixo da região de contato, evidenciado pela análise microestrutural (Fig. 4.27a) e redução de dureza (Tabela 4.16). O perfil da calota de desgaste foi similar ao observado para o ZnO na carga de 588 N, com presença de intensos picos e alguns vales (Fig. 4.27b).

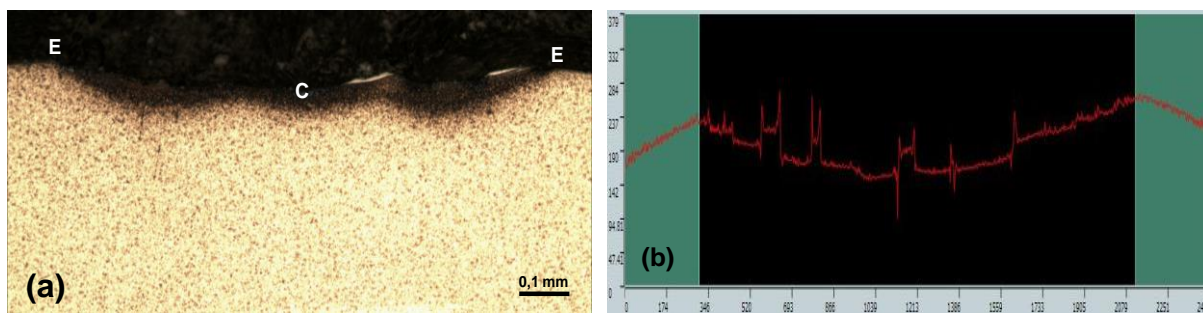


Figura 4.27 – Aspecto da seção transversal da esfera na região de desgaste após ensaio com Al_2O_3 (588 N): (a) fotomicrografia da microestrutura, ataque Nital 3%; (b) perfil da calota de desgaste, perpendicular aos riscos de deslizamento.

Tabela 4.16 – Microdureza HV 0,05 a 10 μm da superfície (Al_2O_3 , 588 N).

Metal Base (M)	Extremo (E)	M/E	Centro (C)	M/C
772 ± 43	746 ± 45	3%	672 ± 29	15%

4.8.2. Características das superfícies de desgaste

Na análise de MEV, observou-se que as calotas de desgaste, após ensaios com adição de Al_2O_3 sob cargas de 147 e 392 N, apresentaram superfícies com qualidade de polimento relativamente melhor do que com adições de ZDDP e ZnO . Em 147 N, a superfície foi relativamente plana com áreas contendo poucos riscos não profundos em meio a regiões com concentração de cavidades formadas aparentemente por arrancamento e arraste de carbonetos da esfera, similar ao observado para o ZnO , mas em uma condição menos intensa (Fig. 4.28a,b). Em 392 N, a superfície apresentou ligeira abrasão com riscos alinhados na direção de deslizamento, mas com grandes áreas polidas e pouco arrancamento de carbonetos (Fig. 4.28c,d).

Estas características sugerem que ocorreu um processo de polimento superficial causado provavelmente pelas partículas duras e abrasivas de Al_2O_3 , que são utilizadas comumente para este fim. O polimento da superfície é uma condição que favorece a ocorrência de lubrificação elastohidrodinâmica para que um filme fino de lubrificante atue entre as superfícies do corpo e contra-corpo e suporte a pressão aplicada. A formação de superfícies polidas parece explicar o comportamento estável do coeficiente de atrito com adição de Al_2O_3 (Fig. 4.8), embora com um “custo” de resultar em maior desgaste. Mas, no caso da carga de 392 N, o aumento do desgaste foi apenas de 6% em relação à adição de ZDDP.

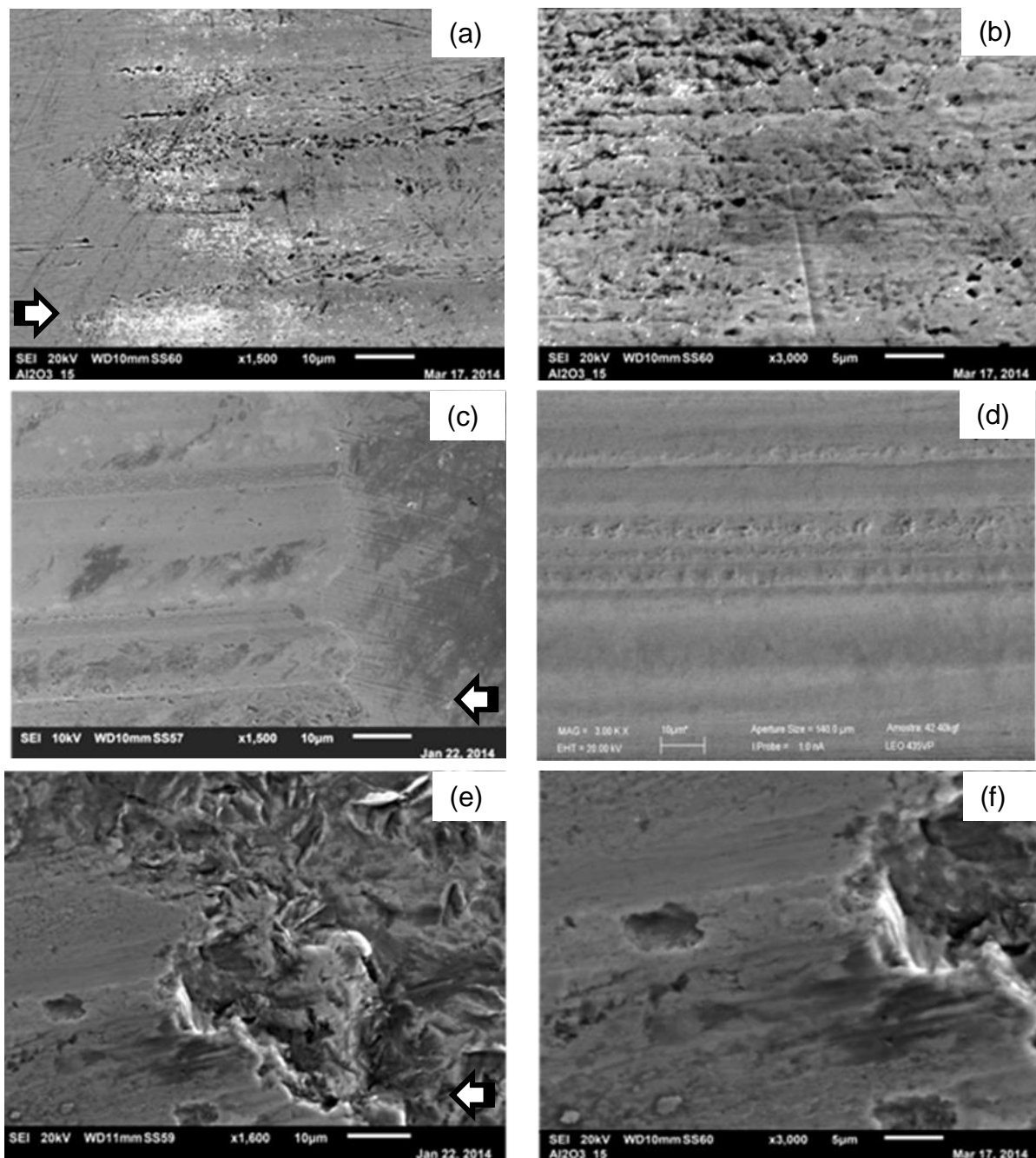


Figura 4.28 – Imagens de elétrons secundários (SEI-MEV) da região de desgaste da esfera inferior após ensaio *Four Ball* com lubrificante com Al₂O₃ em carga de: (a,b) 147 N; (c,d) 392 N; (e,f) 588 N.

No caso da carga de 588 N, ocorreu intensa deformação seguida por delaminação superficial em algumas regiões (Fig. 4.28e,f). Assim, os resultados indicaram que partículas submicrométricas de Al₂O₃ podem ser usadas como aditivo modificador de atrito (FM), exceto em cargas elevadas.

A Figura 4.29 apresenta uma imagem de elétrons retroespalhados da região de desgaste da esfera após ensaio com lubrificante com Al_2O_3 , referente à carga aplicada de 147 N, e uma imagem de mapeamento de alumínio, constituinte deste aditivo cerâmico. A Tabela 4.17 indica os valores percentuais dos elementos químicos detectados por EDS, presentes no metal base da esfera (AISI 52100) e também no Al_2O_3 em diferentes regiões da superfície de contato.

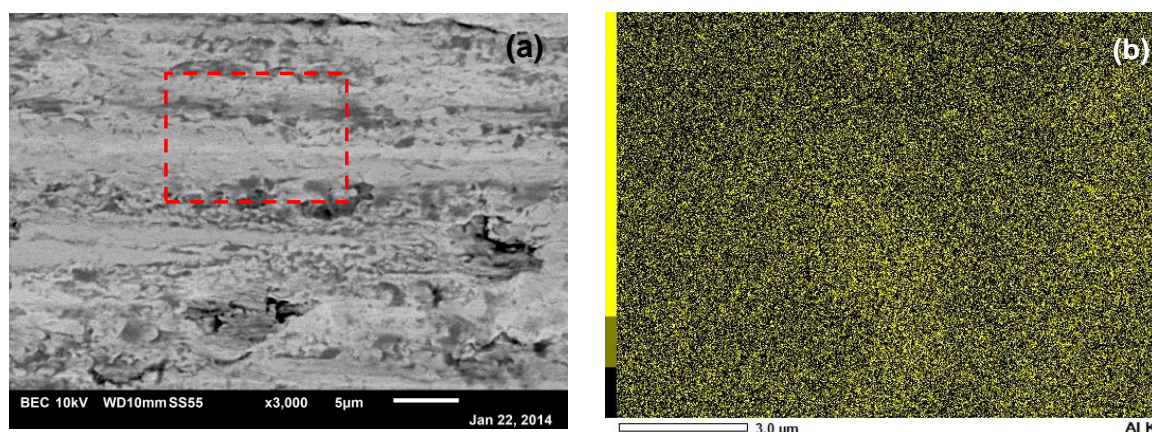


Figura 4.29 – Imagens de: (a) elétrons retrabalhados (BEI) da região de contato (147 N); e (b) mapeamento do elemento Al da região tracejada indicada em (a).

Tabela 4.17 – Resultados de EDS da região de contato das esferas ensaiadas com lubrificante com Al_2O_3 .

[%]	Al_2O_3 147N		Al_2O_3 588N		Al_2O_3 392N		Al_2O_3 392N	
Região	Clara	Escura	Clara	Escura	Clara	Escura	Clara	Escura
Fe	86,85	89,36	83,01	91,15	80,56	86,38	87,36	83,62
C	8,26	8,01	3,97	7,16	7,09	8,31	8,5	8,69
Cr	1,24	1,54	1,44	1,29	2,44	2,65	1,27	1,24
Al	1,89	0,41	3,94	0,16	0,43	0,22	0,07	0,01
O	1,52	0,43	7,47	0	9,48	2,44	2,58	6,23

Os resultados acima ilustraram a distribuição do óxido de alumínio sobre a superfície de contato, indicando a presença de um filme lubrificante e consequentemente a incorporação de alumínio sobre a superfície da esfera (Fe-C-Cr). Notaram-se diferentes teores dos elementos para cada região analisada (clara/escura), principalmente no que tange à menor exposição de carbonetos de cromo e incorporação das partículas à superfície de contato que ficaram mais pronunciados (região clara) quando submetido à carga de 588 N.

5. DISCUSSÃO

5.1. Características do Tribossistema *Four Ball*

As condições de desgaste e atrito do tribossistema são determinadas por alguns parâmetros, nos quais a predominância de um ou outro depende das condições de funcionamento (carga, velocidade e temperatura), das condições de interface (meio triboquímico como a lubrificação, subprodutos da combustão e gradientes de temperatura) e das condições estruturais (características geométricas, materiais e tratamentos superficiais) do par tribológico ou triboelementos (BLAU, 1995).

Neste estudo, as características do tribossistema *Four Ball* em uma condição de lubrificação limítrofe (*boundary*) foram baseadas nos procedimentos ASTM D4172-94, D2783-88 e D5183-05, considerando duas variáveis e três níveis, que foram as cargas aplicadas (147, 392 e 588 N) e os aditivos de óleo lubrificante (ZDDP, ZnO e Al₂O₃). Já as variáveis de respostas foram o coeficiente de atrito e a variação da temperatura do lubrificante durante uma hora de ensaio tribológico. A região de desgaste das três esferas inferiores permitiu analisar as taxas de desgaste, pressão final de contato além dos mecanismos de desgaste e formação de tribofilmes.

5.2. Condição de Partida dos Lubrificantes no Tribossistema

Os lubrificantes coloidais, objeto deste trabalho, foram pesquisados e comparados a um lubrificante com o tradicional aditivo ZDDP. Para tanto, foram utilizados individualmente nos lubrificantes partículas cerâmicas de ZnO e Al₂O₃ com estruturas micro ou nanométricas, modificadas com o tensoativo ácido oleico e adicionadas a um óleo básico mineral parafínico.

A Figura 5.1 apresenta a distribuição acumulada do tamanho de aglomerados de partículas dos aditivos cerâmicos ZnO e Al₂O₃.

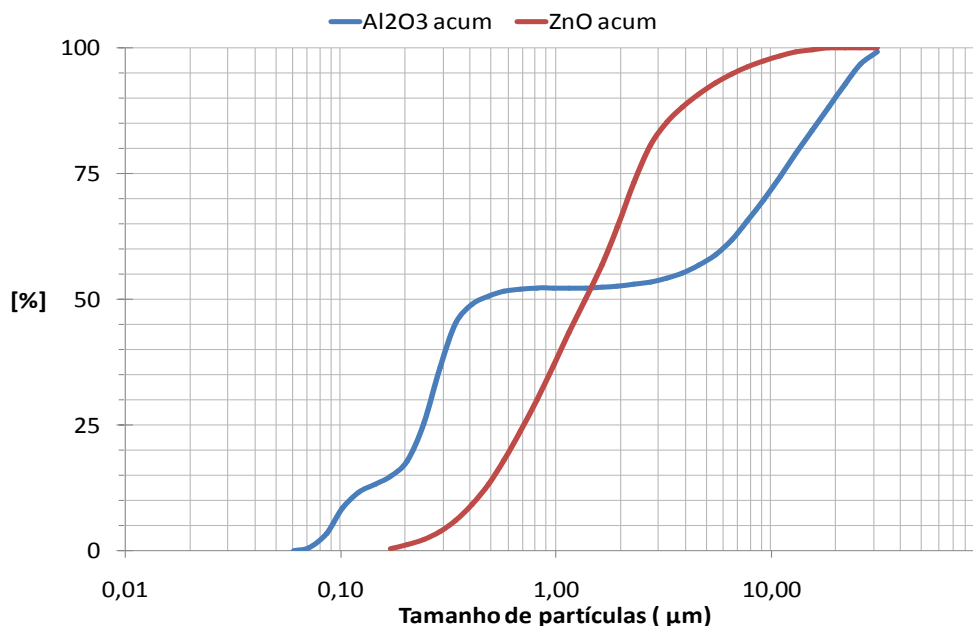


Figura 5.1 – Distribuição acumulada do tamanho de aglomerados dos pós de ZnO e Al₂O₃.

As distribuições de tamanho dos aglomerados de partículas de ambos os pós cerâmicos mostraram que aproximadamente 45% foram menores ou iguais a 1 μm. O tamanho dos aglomerados da alumina apresentou uma variação entre 0,07 e 37 μm, sendo que a metade estava entre 0,5 e 2,3 μm, enquanto que o tamanho do óxido de zinco variou entre 0,17 e 18,5 μm e a sua maior porção (8,9%) foi de 2,31 μm, enquanto que para o Al₂O₃ foi de 0,29 μm (11%). Notou-se que apesar das partículas primárias do Al₂O₃ terem sido menores (50 a 250 nm), com maior área de superfície, partes dos aglomerados foram maiores (até 37 μm) do que os aglomerados de ZnO (até 18,5 μm), o qual apresentou partículas primárias na ordem de 100 a 500 nm.

As partículas de ZnO e Al₂O₃ com estrutura cristalina hexagonal e diferentes características físico-químicas foram modificadas com ácido oleico e, assim como o ZDDP, foram adicionadas ao óleo básico mineral. Após a preparação, os lubrificantes coloidais apresentaram boa estabilidade, considerando o baixo efeito do ácido oleico na modificação da superfície das partículas. No entanto, os aditivos cerâmicos apresentaram dispersão satisfatória e pouca tendência à segregação das partículas após preparação dos lubrificantes.

Segundo SAIDUR (2011), a utilização de cuba ou sonda ultrassônica produz dispersão de partículas de baixa qualidade, sendo que a dispersibilidade

das nanopartículas é determinada pela natureza química da camada (tensoativo). A força de aderência do tensoativo pouco segue a polaridade dos grupos funcionais e a densidade de empacotamento (HSU, 2004).

Os valores de densidade e viscosidade dos lubrificantes foram relativamente similares mostrando pequenas variações para este estudo (Tabela 4.2), em concordância com outros estudos nos quais se observou que a mudança da viscosidade causada pelas partículas cerâmicas foi ligeiramente pequena para pequenas concentrações (LIU, 2006). Há indicações de que a formação de grandes agregados pode resultar em aumento na viscosidade (BARTHELMES, 2003). Neste trabalho, entretando, o efeito da presença de grandes aglomerados de ZnO no lubrificante, se ocorreu, parece ter sido no sentido de reduzir ligeiramente a viscosidade (em 11%, Tabela 4.2), que, também, pode estar relacionado a uma reação com o ácido oleico e a formação de carboxilatos de zinco (NANUM, 2014).

Independente da forma e tamanho das partículas primárias, os agregados presentes nos fluidos (tamanho hidrodinâmico) determinam a viscosidade (SUGANTHI, 2012). De acordo com FUKUDA (2001), a diminuição da repulsão eletroestérica e a re-adesão do dispersante entre as partículas provocam um aumento de viscosidade da suspensão. Para LIN (2011), a viscosidade dinâmica dos fluidos aumenta com maior tempo de armazenamento, seja com e sem agentes de dispersão.

É conhecido que a ação mecânica sobre aglomerados de partículas cerâmicas, como ocorre na moagem, resulta em rompimento das ligações e liberação das partículas primárias. De fato, LIMA (2013) observou que a moagem de um pó de alumina em meio aquoso em moinho de bolas por 10 h resultou em diminuição do tamanho médio de aglomerado de 84,5 μm para partículas individualizadas (não aglomeradas) com tamanho médio de 2,1 μm . Assim, é provável que tenha ocorrido cominuição dos aglomerados de ZnO e Al_2O_3 na região de contato entre as esferas durante os ensaios tribológicos, levando à redução do tamanho dos aglomerados e, eventualmente, liberando as nanopartículas primárias.

5.3. Comportamento Tribológico dos Lubrificantes

O coeficiente de atrito depende da componente de deformação e adesão, bem como da presença de fragmentos formados pela deformação e ruptura dos picos das asperezas (BHUSHAN, 2008; MANG, 2007). Da mesma forma, MCQUEEN (2005) indica que o coeficiente de atrito diminui ligeiramente com a elevação da temperatura, mas, por outro lado, aumenta na presença de maiores concentrações de fósforo (ZDDP).

De acordo com SO (1999), quanto menor o período relativo ao regime transitório, melhor também é o desempenho antidesgaste, sendo que a rugosidade da superfície e a dureza relativa ao par tribológico determinam a duração do período de *running-in* e a condição do desgaste, mesmo na presença de um aditivo antidesgaste.

O aumento gradual do atrito está associado com a deformação, e quando este valor ultrapassa duas vezes tem-se a ocorrência de fratura ou falha catastrófica. A perda de energia devido ao atrito pode ser medida na forma de calor e/ou vibrações mecânicas (BHUSHAN, 2008).

A Figura 5.2 apresenta os gráficos com os valores médios dos coeficientes de atrito, ao longo do ensaio tribológico *Four Ball* para as diferentes condições de carga e lubrificantes.

O gráfico da Figura 5.2a indica os valores médios de atrito para carga de 147 N, onde se observa que todos lubrificantes apresentaram um comportamento aproximadamente constante ao longo do ensaio tribológico. Notou-se que o menor valor (0,071) foi para o Al_2O_3 , enquanto que o maior (0,088) foi para o lubrificante com ZnO. Para esta condição de carregamento, o atrito foi determinado pelas características do óleo básico, devido ao tamanho das partículas provavelmente serem menor que a espessura do filme lubrificante, para esta condição de ensaio.

Para a carga intermediária de 392 N, observaram-se as transições de desgaste que indicaram os regimes transitório (*running-in*) e permanente. Os aditivos cerâmicos resultaram nos menores períodos de amaciamento (moderado-severo), 150 e 600 segundos para o ZnO e Al_2O_3 , respectivamente, com valores do coeficiente de atrito neste regime de 0,112 e 0,125, respectivamente, enquanto no período permanente o menor coeficiente de atrito (0,112) foi atingido pela

adição de ZDDP. Curiosamente notou-se uma inversão da transição de desgaste (moderado-severo) para os aditivos cerâmicos, mais pronunciado para o Al_2O_3 . Nesta carga intermediária, o atrito inicial para os lubrificantes coloidais possivelmente foi determinado pelo tamanho dos aglomerados, que promoveu um espesso filme de óleo entre as superfícies de contato, e no decorrer dos ensaios os aglomerados foram sendo reduzidos (cominuídos), ocorrendo uma diminuição do filme lubrificante e consequentemente um aumento do coeficiente de atrito.

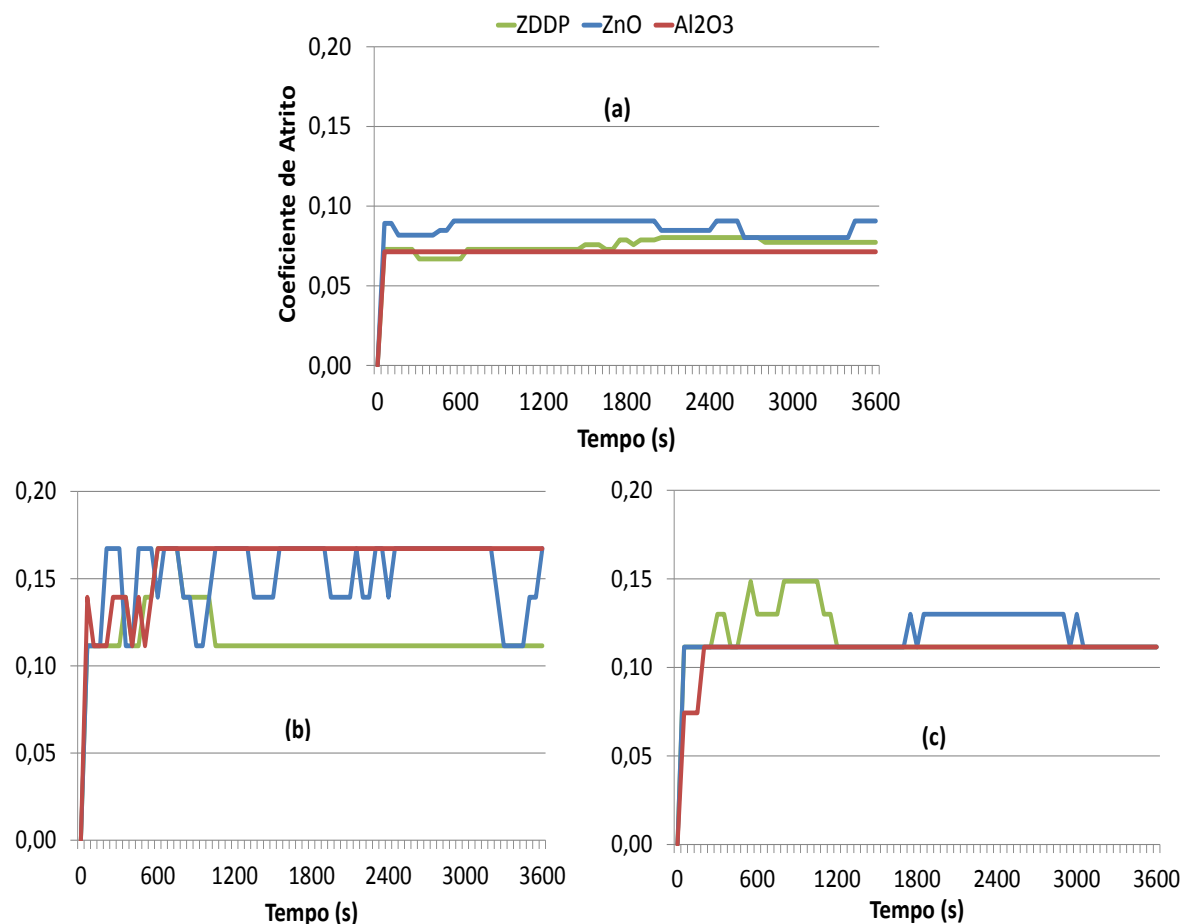


Figura 5.2 – Comparativo dos valores de coeficiente de atrito do tribossistema *Four Ball* para todos lubrificantes e cargas de (a) 147 N, (b) 392 N e (c) 588 N.

Segundo BAYER (1994), o maior coeficiente de atrito no início do ensaio está relacionado a possíveis efeitos da severa tensão superficial que ocorre devido aos contatos localizados entre as asperezas mais protuberantes e não uniformes no período de assentamento (regime transitório). Com o decorrer do ensaio, o coeficiente de atrito diminui, até atingir um valor estável.

Esta transição de desgaste invertida dos lubrificantes coloidais também foi observada para o carregamento de 588 N, reforçando a indicação de que as partículas de óxidos reduzem o período transitório, que foram de 150 e 1750 segundos para os aditivos ZnO e Al₂O₃, respectivamente, enquanto que para o ZDDP durou 1200 segundos. Nesta carga, o coeficiente de atrito durante o regime permanente tornou-se mais estável, sendo menor (0,112) para as adições de Al₂O₃ e ZDDP, comparado ao maior valor (0,121) atingido pelo aditivo ZnO. Para a condição de alta carga, o atrito foi determinado pelo tribofilme formado na superfície de contato, que sugere que o tamanho das partículas foram maiores que a espessura do filme lubrificante.

O comportamento tribológico do ZDDP foi típico em relação ao regime de transição (severo-moderado), mas surpreendentemente ocorreu a inversão (linha de tendência) destes regimes para os lubrificantes coloidais sugerindo um importante efeito, quando submetidos a cargas de 392 e 588 N. Considerando que as esferas com material AISI 52100 com dureza por volta de 63 HRC, com matriz martensítica (aproximadamente 45 HRC) e carbonetos de cromo (em torno de 76 HRC), deslizaram em contato com as partículas de ZnO, com maiores tamanhos (100-500 nm) e menor dureza (43 HRC), sendo que a sua adição resultou em período de transição menor em relação ao lubrificante com Al₂O₃ devido a maior dureza e menores tamanhos das partículas primárias.

Durante os ensaios tribológicos com lubrificante ZnO (Fig. 5.2), os valores de atrito oscilaram muito e foram mais intensos para a carga intermediária (392 N), indicando que provavelmente ocorreu uma ruptura dos aglomerados e pode ter alterado a morfologia das partículas, formando plaquetas e cilindros, que resultaram no aumento de área de contato. De acordo com LIU (2006), as nanopartículas atuam como esferas e rolos que alteram o contato de deslizamento para rolamento, reduzindo o coeficiente de atrito, o que pode estar relacionado a uma tribo-sinterização das partículas.

Ao contrário do comportamento tribológico com lubrificante ZnO, as partículas de Al₂O₃ não resultaram em grandes oscilações ao longo do ciclo de ensaio, demonstrando que talvez não tenha ocorrido alteração morfológica das partículas. Contudo, pode ter ocorrido ruptura de aglomerados e conseqüentemente uma variação no coeficiente de atrito, como demonstra o

gráfico da Figura 4.8 referente ao ensaio tribológico com $\text{Al}_2\text{O}_3\text{N}$ (não modificado), no qual se observou uma diminuição nos valores de atrito (0,037) no intervalo entre 1300 até 2000 segundos, possivelmente causada por uma tribo-sinterização (reaglomeração) momentânea das partículas e consequentemente uma aumento na espessura do filme lubrificante, e na sequencia os aglomerados foram novamente fragmentados.

Os regimes de lubrificação nos períodos transitório e permanente foram determinados pelos valores médios do coeficiente de atrito em função do índice de Sommerfield, que relaciona a viscosidade absoluta dos lubrificantes, a velocidade de deslizamento e as cargas aplicadas, e estão indicados nos gráficos da Figura 5.3.

Durante o período inicial, o regime de lubrificação mostrou que a melhor condição com os menores valores de atrito (médio), foi atribuída ao lubrificante Al_2O_3 , enquanto que o ZDDP apresentou maior coeficiente de atrito comparado aos lubrificantes coloidais, para a carga de 392 N. Provavelmente devido ao tamanho dos aglomerados manter a espessura do filme lubrificante em uma condição hidrodinâmica. Seguindo para o período permanente, novamente se observou menor atrito para o lubrificante Al_2O_3 quanto submetido às cargas extremas (147 e 588 N). Enquanto que usando o carregamento intermediário (392 N), o lubrificante ZDDP apresentou o menor coeficiente de atrito, provavelmente porque nesta condição este aditivo cadenciou melhor a espessura do filme lubrificante, devido à retenção de óleo ao longo dos riscos intensos oriundos da abrasão e cavidades de corrosão (Fig. 4.15c), enquanto os aglomerados de Al_2O_3 provavelmente foram reduzidos, com isso diminuindo a espessura do filme lubrificante e consequentemente aumentando o coeficiente de atrito.

As nanopartículas penetram no contato lubrificado (EHD, elasto-hidrodinâmico) através da retenção mecânica somente em baixa velocidade. Quando a espessura do filme foi menor que o tamanho das partículas, estas puderam cadenciar a espessura da película. As partículas de ZnO em suspensão com baixa dureza (43 HRC) e maior tamanho podem ter sido alteradas na superfície do aço (65 HRC), ocorrendo uma deformação das partículas em contato EHD. Essa deformação promoveu um aumento da interface de atrito,

enquanto que partículas mais duras mantiveram relativamente seu formato original (BATTEZ, 2006).

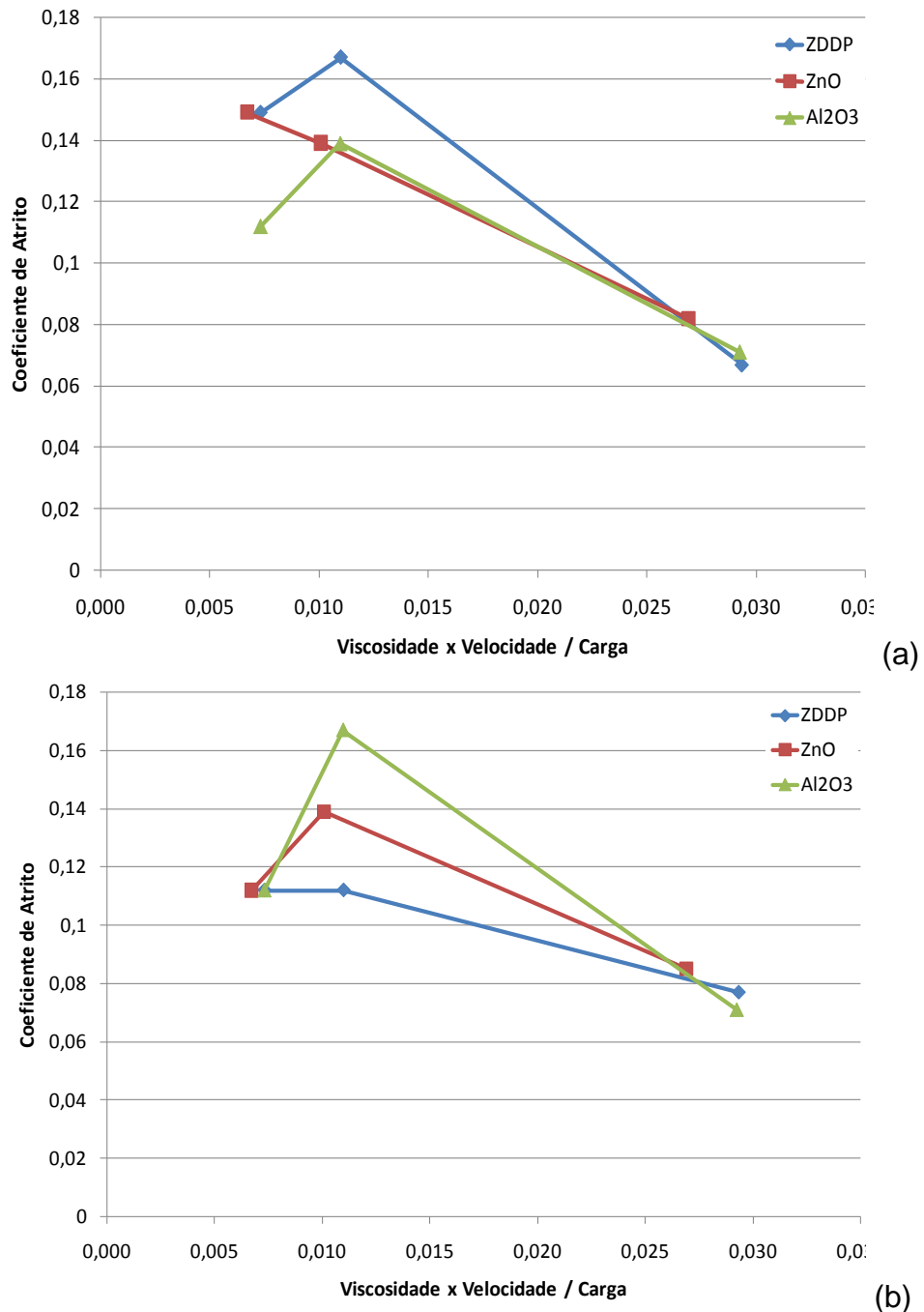


Figura 5.3 – Regime de lubrificação nos períodos inicial (transitório) (a) e permanente (b) para os três lubrificantes submetidos ao ensaio tribológico *Four Ball*.

Segundo PIEKOSZEWSKI (2001), as propriedades reológicas dos lubrificantes não têm nenhum efeito sobre a propagação da adesão e desgaste,

no entanto, existe uma influência significativa dos aditivos AW (antidesgaste) e EP (extrema pressão).

5.4. Efeito dos Lubrificantes na Variação da Temperatura

Para SAIDUR (2011), a alteração na superfície das nanopartículas com agentes modificadores tem grande influência na condutividade térmica dos nanofluidos, sendo que o tamanho da partícula e a área de superfície não são os únicos parâmetros que controlam a condutividade térmica. Para GHADIMI (2011), a desvantagem da adição de surfactantes nas aplicações em altas temperaturas, acima de 60°C, é a ruptura na camada da nanopartícula.

Durante ensaio tribológico *Four Ball*, a temperatura na zona de contato entre as esferas rotativa (superior) e não rotativas (inferiores) geralmente determina o desempenho de um aditivo de extrema pressão (EP), considerando a temperatura em função de outras variáveis, como a velocidade de rotação e o diâmetro da região de desgaste (BOS, 1975).

Ainda de acordo com BOS (1975), após cinco segundos do início de ensaio *Four Ball* (FBA), a distribuição de calor muda rapidamente devido ao atrito estar relacionado com a rotação sobre as esferas fixas. O fluxo de calor entre as esferas inferiores aumenta porque a esfera superior é aquecida com maior intensidade, elevando rapidamente a temperatura.

A Figura 5.4 apresenta a variação na temperatura dos lubrificantes para as diferentes cargas aplicadas, bem como o efeito do agente modificador de superfície (ácido oleico) nas partículas de Al_2O_3 submetidas ao ensaio tribológico com carga de 392 N.

As variações da temperatura dos lubrificantes não apresentaram uma relação direta com os valores dos coeficientes de atrito. Pode-se notar que os lubrificantes coloidais apresentaram as menores temperaturas ao longo dos ensaios tribológicos para todas as cargas, com destaque para o lubrificante Al_2O_3 .

Quanto ao efeito do modificador de superfície das partículas de Al_2O_3 , observou-se que a condição *in natura* da alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{N}$) apresentou menor temperatura em comparação ao Al_2O_3 modificado. Com isso, pode-se considerar para este estudo que a camada de tensoativo na superfície não promoveu uma redução da temperatura de operação, mas, por outro lado, a ausência deste pode

contribuir com a aglomeração das partículas. Este aumento no tamanho dos aglomerados provavelmente aumentou a barreira térmica, resultando em temperaturas mais baixas durante o ensaio tribológico. Com a diminuição no tamanho da partícula tem-se um aumento da área de superfície que proporciona uma maior transferência de calor entre as faces e, portanto, aumenta o transporte térmico (DAS, 2007). A turbulência do fluxo também é essencial para o meio líquido atingir maior taxa de transferência de calor, enquanto aqueles com maior viscosidade retardam a velocidade do sistema térmico.

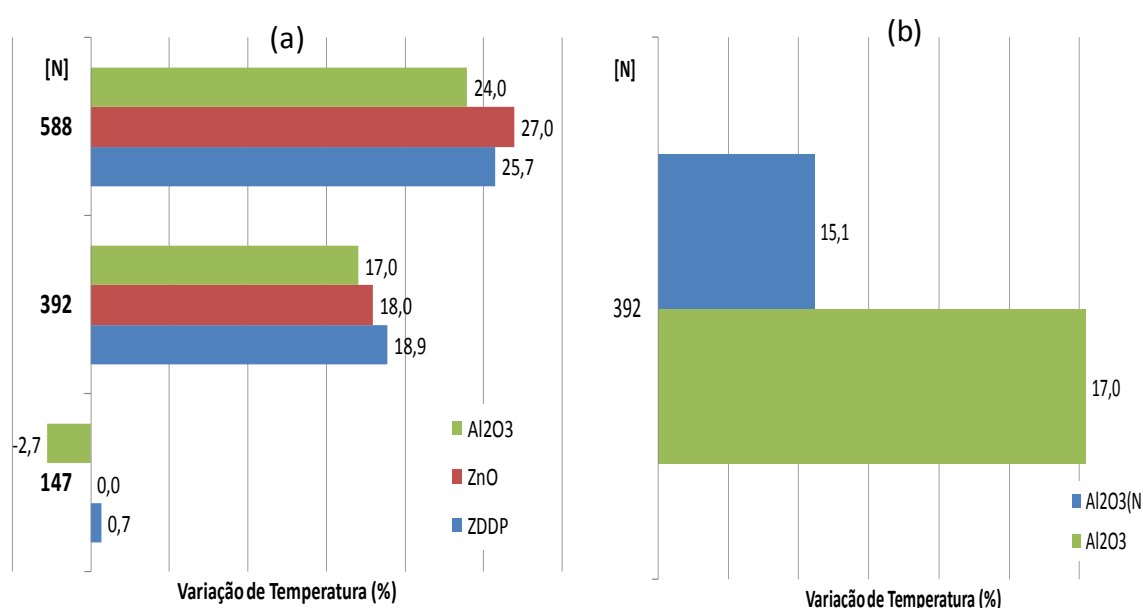


Figura 5.4 – Variação de temperatura no tribossistema *Four Ball* com (a) lubrificantes em diferentes cargas, e (b) lubrificante com Al₂O₃ com e sem agente modificador para carga de 392 N.

A Figura 5.5 indica a redução da dureza (HV 0,05) na região central (C) da calota de desgaste para os três lubrificantes submetidos à carga de 588 N.

A redução da dureza aparentemente foi oriunda de um processo de revenimento localizado, onde se notou que o material da esfera após ensaio tribológico utilizando lubrificante ZDDP apresentou redução de 23%, enquanto que para os lubrificantes coloidais com aditivos cerâmicos ZnO e Al₂O₃ a redução dos valores foi de 18% e 15%, respectivamente. Estes resultados estão em acordo com as variações de temperatura (Fig. 5.4), tendo o ZDDP e ZnO apresentado as maiores temperaturas ao final dos ensaios *Four Ball* na carga de 588 N. Também sugerem pequena influência da transformação microestrutural e

amolecimento superficial do material das esferas no comportamento de desgaste, pois na carga de 588 N, o lubrificante com ZDDP foi o que apresentou o menor desgaste.

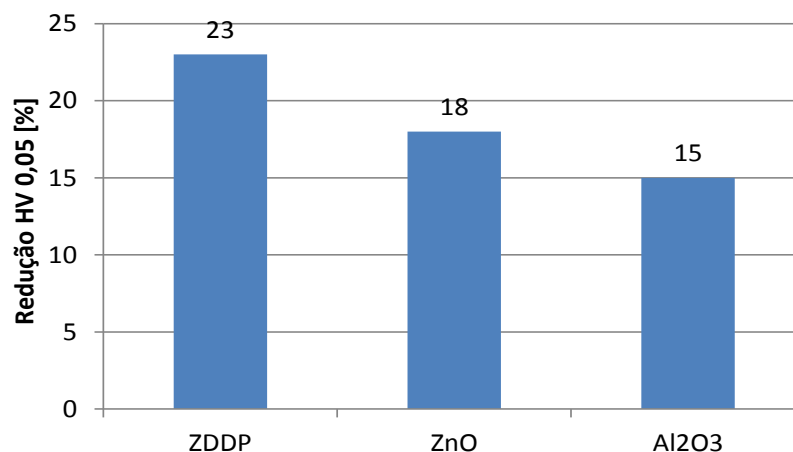


Figura 5.5 – Valores de redução da dureza Vickers na região central da calota de desgaste das esferas utilizando os diferentes lubrificantes sob carga de 588 N.

Conforme a curva de revenimento do material AISI 52100 (VILLARES, 2014), os valores de microdureza entre 55 a 57 HRC correspondem uma temperatura localizada da ordem de 320°C.

5.5. Características do Desgaste e Capacidade de Carga

Os aditivos antidesgaste formam filmes finos tenazes quando os componentes estão submetidos a altíssimas cargas, prevenindo o contato metal-metal (SONG, 2012). A diminuição da durabilidade do filme é provavelmente a principal causa do aumento da taxa de desgaste (NICHOLLS, 2005).

As nanopartículas têm função de nano-rolamentos devido ao seu formato esférico (ou próximo) e tamanhos reduzidos, e o mecanismo de deposição superficial tem efeito de auto-reparação agindo como um terceiro corpo depositado nos vales das asperezas para reduzir a abrasão. As nanopartículas também podem reagir com a superfície (tribo-sinterização) formando um filme protetivo (SONG, 2012).

Os experimentos de SONG (2012) mostraram que nanolubrificantes com ZnO apresentaram melhor resultado no que tange à redução de atrito comparado ao Al₂O₃, que por sua vez foi superior na capacidade antidesgaste.

Entretanto estes resultados, divergem do presente estudo, no qual foi utilizado partículas cerâmicas com tamanhos submicrométricos. A Fig. 5.6 apresenta o gráfico dos coeficientes de atrito e diâmetros da região de desgaste em função da carga aplicada para os diferentes lubrificantes.

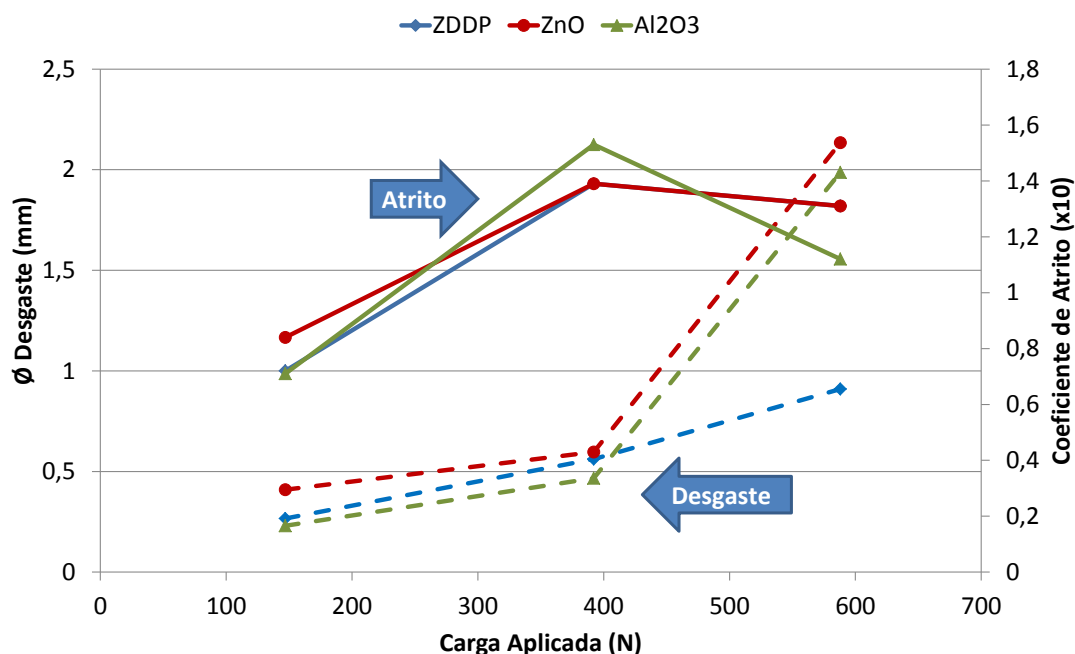


Figura 5.6 – Relação entre atrito e desgaste para os lubrificantes submetidos a diferentes cargas.

Notou-se que o lubrificante ZDDP apresentou um comportamento tribológico típico e semelhante aos materiais volumétricos (*bulk*), ou seja, as variações de atrito e desgaste foram similares e inversamente correspondentes. Por outro lado, os lubrificantes com aditivos cerâmicos de ZnO e Al₂O₃ apresentaram características distintas conferidas somente a sistemas nanométricos, ou seja, o lubrificante com ZnO apresentou menor desgaste em relação à adição de Al₂O₃ para todas as cargas, provavelmente devido à uma condição de rolamento das partículas cerâmicas na interface das superfícies de contato, sem a formação de um tribofilme.

O desgaste combinado da esfera superior contra as inferiores, oriundos dos ensaios tribológicos com todos lubrificantes apresentaram variações de até 10%, o que indicou relação direta do diâmetro (menor) da região de desgaste das esferas inferiores com a largura do arco formando pelo desgaste da esfera superior (rotativa). Para esta condição de baixa carga (147 N), os menores

valores referente ao desgaste combinado foram atingidos utilizando o ZnO (0,234 e 0,230 mm), enquanto que os maiores valores foram atribuídos ao Al₂O₃ (0,373 e 0,410 mm).

Para BATTEZ (2006), concentração muito elevada de ZnO (acima de 0,3%) resulta em aumento do componente abrasivo, mesmo promovendo uma deposição de zinco na superfície de contato. Já para nanopartículas de Al₂O₃ usadas como aditivo lubrificante em ensaio *Four Ball* (147 N, 1450 rpm, 75°C, 30 min), os resultados mostraram que a concentração ótima de nanopartículas de Al₂O₃ modificadas com silano foi de 0,1% em massa. A redução do coeficiente de atrito foi de 17,61%, enquanto o desgaste foi reduzido em 41,75% (LUO, 2014).

O filme de fosfato oriundo do aditivo ZDDP reduz o desgaste, pois se comporta como um lubrificante viscoso em condições limítrofes (*boundary*) (NEVILLE, 2007). Segundo SO (1999), a deformação plástica pode acelerar os processos de adsorção, assim como a reação química do ZDDP sobre a superfície de contato dos metais ferrosos. A decomposição do ZDDP acelera o desgaste corrosivo, devido à reação com enxofre oriundo dos subprodutos. Em óleos usados, observa-se um aumento do desgaste, mas, por outro lado, ocorre uma diminuição do atrito (MASUKO, 2004).

A Figura 5.7 apresenta os parâmetros de rugosidade (DIN 4776) determinados perpendicularmente aos riscos de deslizamento da calota de desgaste, para todos lubrificantes submetidos à carga de 392 N.

Os valores médios de rugosidade dos picos (Rpk) e vales (Rvk) foram surpreendentemente similares para o lubrificante ZDDP (Fig. 5.7a). Já os lubrificantes coloidais apresentaram maiores valores de Rpk e significativamente menores valores de Rvk, indicando provavelmente uma incorporação de partículas, material deformado ou carbonetos projetados na superfície de contato, preenchendo os vales, que possivelmente reteram mais lubrificante. Assim, notaram-se maiores áreas e quantidades de vales com pouca profundidade (Fig. 5.7b e 5.7c, respectivamente) para os lubrificantes contendo aditivos cerâmicos comparados ao ZDDP.

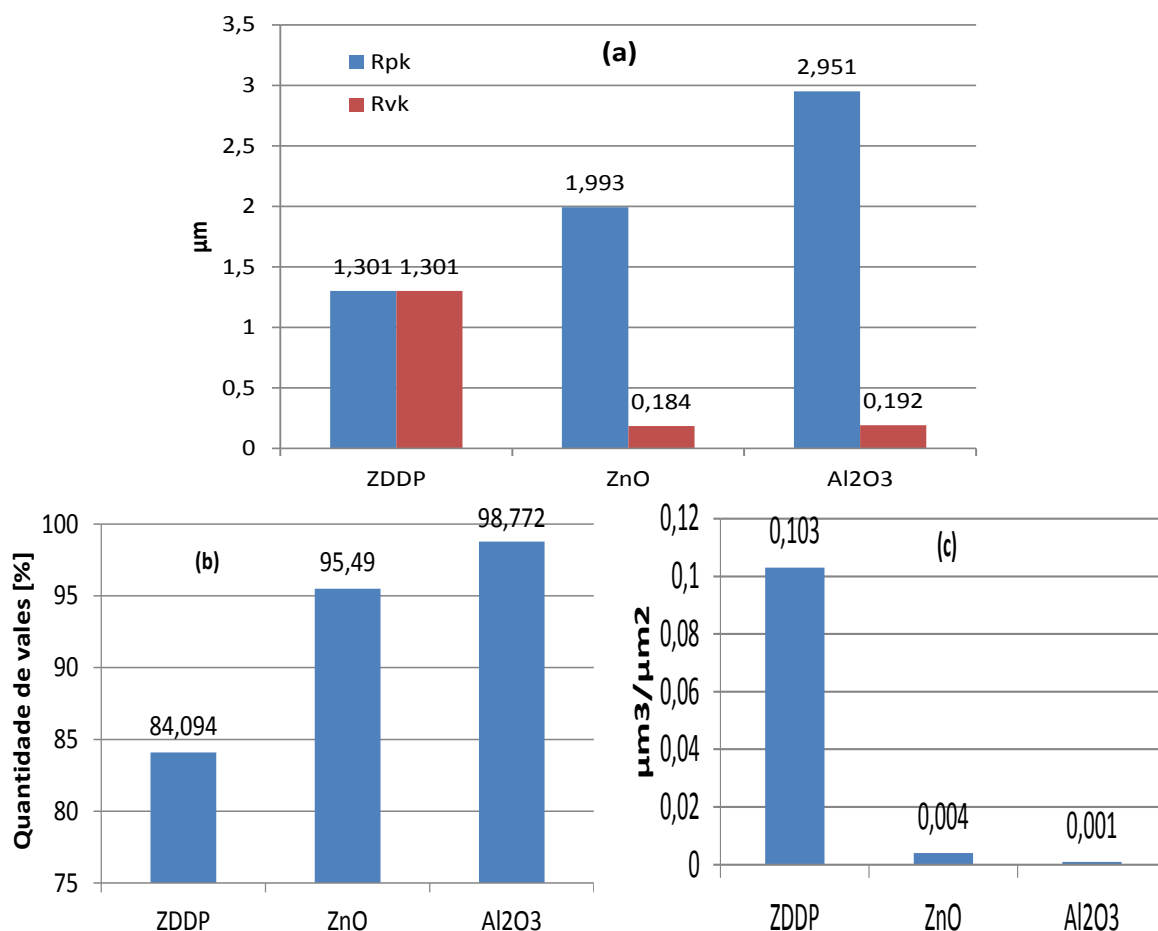


Figura 5.7 – Valores de rugosidade das calotas de desgaste das esferas (a) Rpk e Rvk, (b) Mr2 e (c) Vo para os lubrificantes submetidos à carga de 392 N.

Em determinada condição ocorre o rompimento do filme lubrificante seguido por uma incipiente adesão. Com o contato metal-metal tem-se um aumento da área de contato, e conseqüentemente uma redução na pressão de contato que melhora o acesso de lubrificante entre as superfícies. A área resultante pode ser de 10 a 20 vezes o valor hertziano, para a carga aplicada principalmente sobre um filme de lubrificação limítrofe. Os valores da relação D_0/D_H , entre o diâmetro de desgaste (D_0) e o diâmetro de Hertz (D_H), para os lubrificantes em diferentes condições de carregamento estão indicados na Figura 5.8.

O gráfico da Figura 5.8 indicou que a relação D_0/D_H foi maior para os lubrificantes com partículas cerâmicas de ZnO e Al₂O₃, da ordem de 6 vezes para a carga de 588 N, enquanto que para as cargas de 147 e 392 N esta relação foi de 1,0 e 1,5 vezes, respectivamente, para o lubrificante com ZnO.

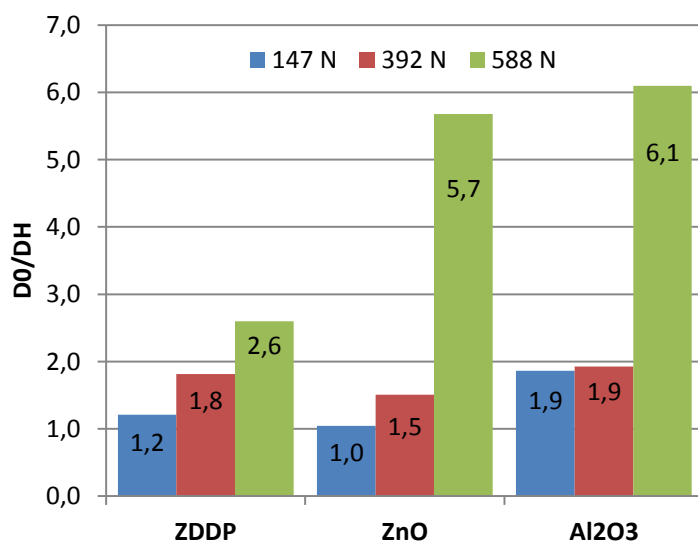


Figura 5.8 – Relação entre o diâmetro de desgaste (D_0) e o diâmetro de Hertz (D_H) para os lubrificantes ensaiados com diferentes cargas.

O lubrificante ZDDP apresentou a menor relação quando submetido à carga de 588 N, indicando que ocorreu uma intensa deformação superficial quando submetido à alta carga estática (588 N) aplicada sobre o diâmetro de contato (Hertz), provocando um aumento da tensão superficial e consequentemente uma maior adsorção do aditivo ativo ZDDP.

BATTEZ (2006), em seus estudos tribológicos com ZnO como aditivo em uma solução de polialfaolefinas (PAO-6), indicou que a adição de partícula cerâmica como agente antidesgaste não é recomendada. No entanto, em condições de engripamento (*seizure load*), as nanopartículas de ZnO podem contribuir para minimizar o desgaste adesivo. Mas, caso a partícula cerâmica não esteja modificada por um adequado agente dispersante, o desgaste pode aumentar em condições de extrema pressão (EP).

Ao término dos ensaios tribológicos *Four Ball* com diferentes cargas, foram determinados os valores da pressão final de contato relativo às esferas inferiores (Fig. 5.9) para cada lubrificante, que neste estudo foi considerado como uma característica de extrema pressão.

Os resultados indicaram que os valores de pressão final para cada lubrificante foram inversamente proporcionais aos diâmetros da região de desgaste. Notou-se que os compostos de zinco apresentaram os maiores valores de pressão final, quando submetidos a cargas de 147 e 392 N, sendo o ZDDP ainda maior que os demais para condição de alta carga (588 N).

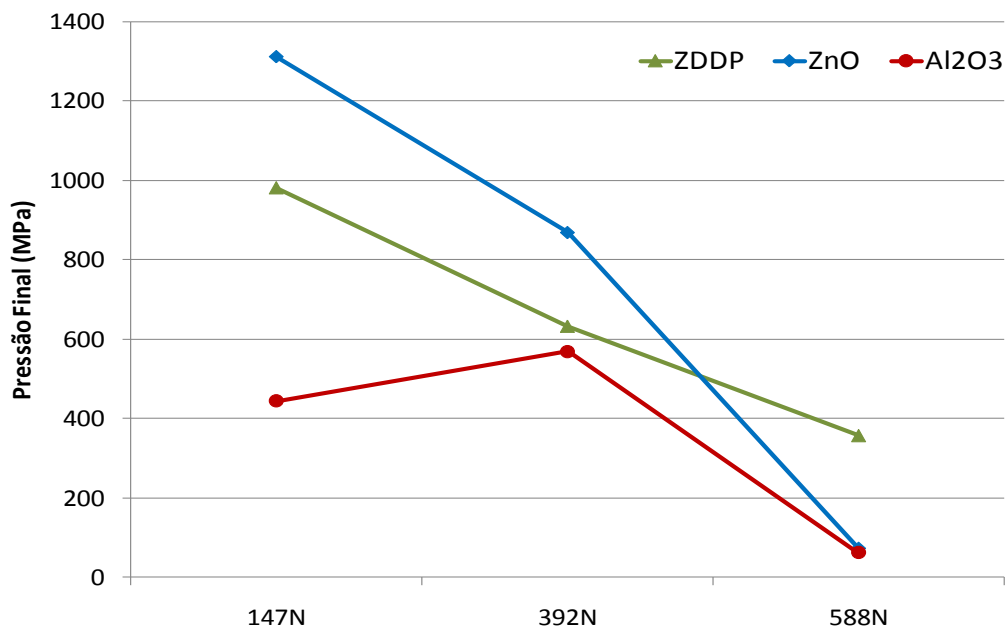


Figura 5.9 – Pressão de contato sobre as esferas ao final do ensaio *Four Ball* para diferentes lubrificantes e cargas.

A melhoria na redução do atrito e desgaste foi determinada pela menor espessura do tribofilme e a maior área recoberta na superfície (BAYER, 1994). Os filmes alquil são compostos com áreas de aproximadamente $25 \mu\text{m}^2$ de grandes colônias alongadas, contendo pequenos teores de polifosfato. O óleo sintético PAO-6 com 0,3% de ZnO modificado em 3% de ácido polihidroxiesteárico (dispersante OL300) atingiu o melhor resultado de extrema pressão. Nesta condição não foram observados resíduos de zinco sobre a superfície de contato (*seizure*), que pode estar relacionado ao dispersante que revestiu a superfície das nanopartículas (BATTEZ, 2006).

5.6. Influência dos Aditivos na Formação dos Tribofilmes

Em condições de desgaste severo, NICHOLLS (2005) sugeriu que a função do enxofre pode estar associada ao ferro da superfície, formando FeS para prevenir a adesão entre as asperezas adjacentes, bem como o ataque da superfície pelo oxigênio. Os ditiofosfatos influenciam na formação de camada em condições de lubrificação limítrofe, pois a sua decomposição não apresenta qualquer reação com a superfície sólida (SIEBER, 1983).

A Figura 5.10 mostra os teores dos elementos químicos presentes nos tribofilmes formados pelos aditivos lubrificantes sobre a superfície de contato,

durante os ensaios tribológicos *Four Ball*, bem como os principais elementos químicos do material AISI 52100 das esferas. Já a Figura 5.11 mostra os efeitos resultantes do agente modificador de superfície das partículas de Al_2O_3 e seu comportamento na superfície de contato.

A região de desgaste que utilizou lubrificante com ZDDP apresentou elevado teor de carbono, constituinte da liga AISI 52100 das esferas e também do óleo básico, assim como a presença de cromo em menor quantidade para ambas as regiões e cargas aplicadas. Quanto aos constituintes do ZDDP, destaque para o zinco e o fósforo que apresentaram valores mais expressivos com carga de 147 N (Fig. 5.10a).

O filme marrom foi identificado como sendo uma mistura complexa de substâncias orgânicas e minerais, no qual o sulfeto de zinco (ZnS), óxido de zinco (ZnO) e fosfato de ferro (FePO_4) podem ser predominantes. O filme azul parece ser mais homogêneo em sua composição e seu principal constituinte é o óxido de ferro (FeO) (TONCK, 1979). A camada inferior do tribofilme tem 10 a 30 nm de espessura e contém Zn, Fe, S, P e S, sendo que os picos de intensidade de energia (EDS) indicaram maiores teores de Zn e S (ITO, 2006).

Quando utilizado o lubrificante com ZnO , os elementos químicos que apresentaram teores mais elevados na região de desgaste foram o carbono e o cromo, oriundos da liga AISI 52100 das esferas, indicando uma projeção das partículas de carboneto de cromo na superfície de contato, bem como menor teor de ZnO (Fig. 5.10b).

Para o lubrificante com Al_2O_3 foi observado maior teor de alumínio na superfície de desgaste submetida à carga de 147 N, enquanto que para o carregamento com 588 N o carbono e o cromo, presentes na liga AISI 52100 das esferas, apresentaram valores mais elevados em relação ao alumínio, provavelmente na forma de Al_2O_3 , indicando que ocorreu um polimento na superfície de contato com a exposição dos carbonetos de cromo (Fig. 5.10c). A presença de Al_2O_3 na região de contato foi devido à transferência e acúmulo durante a ação do atrito, sob altas pressões de contato, formando um filme protetivo que promoveu o aumento da capacidade antidesgaste e auto-reparação (PENG, 2010).

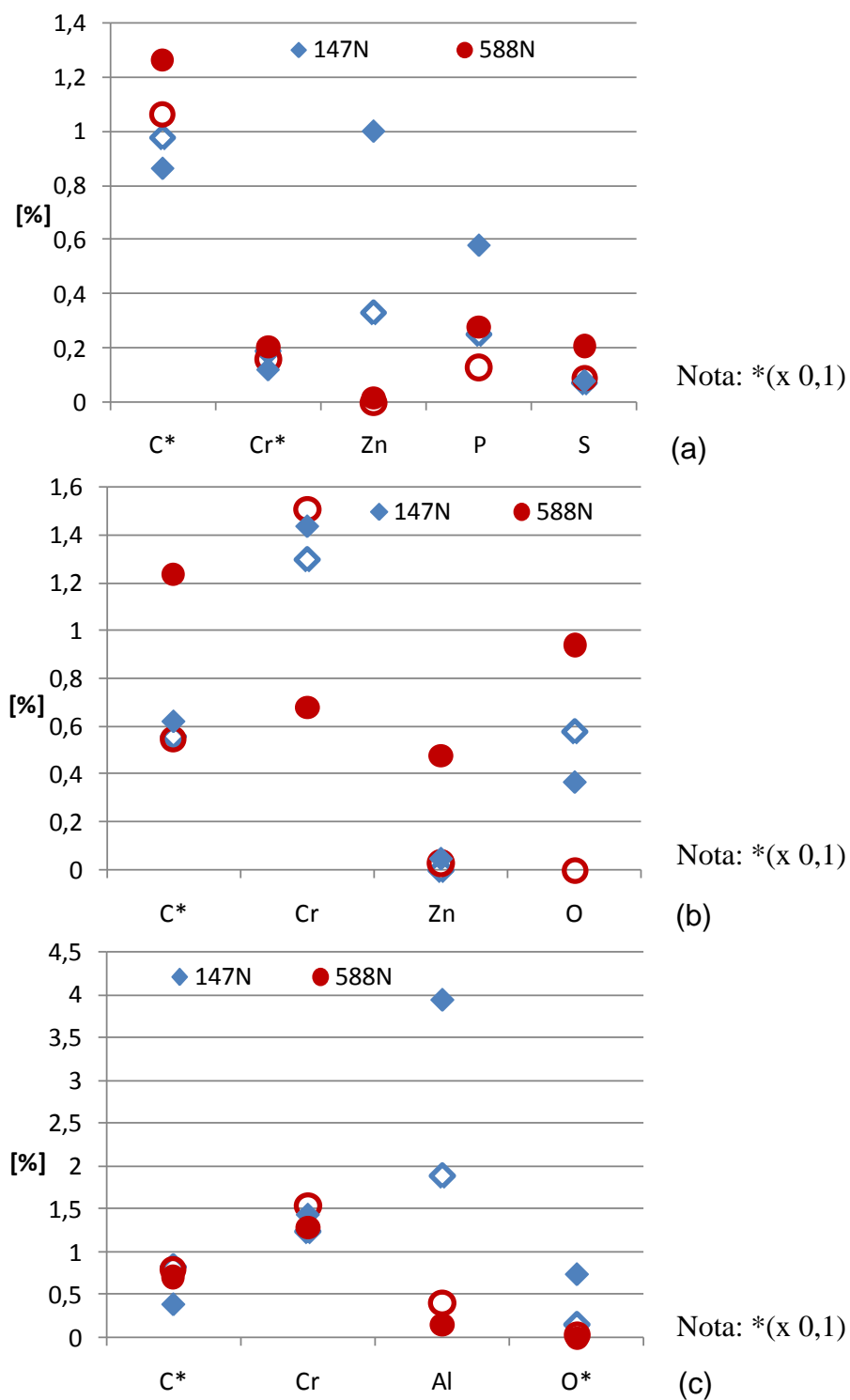


Figura 5.10 – Resultados da análise por EDS da superfície de contato e subprodutos oriundos do lubrificante com (a) ZDDP, (b) ZnO e (c) Al₂O₃ sob cargas extremas.

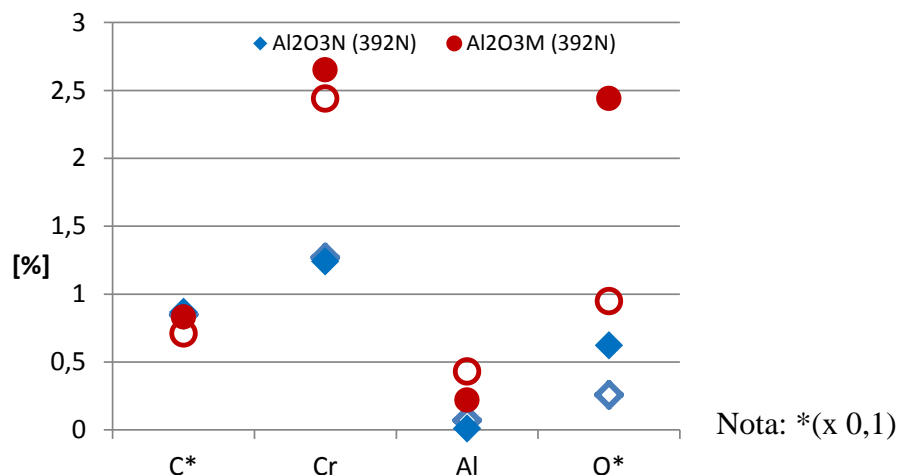


Figura 5.11 – Resultados da análise por EDS da superfície de contato e subprodutos oriundos do lubrificante com Al₂O₃ com (M) e sem (N) ácido oleico submetido à carga de 392 N.

O efeito do ácido oleico, como agente modificador de superfície das partículas de Al₂O₃, pode-se notar que os valores dos elementos químicos oriundos das análises via EDS indicaram teores elevados de Cr, que sugere maior exposição dos carbonetos na superfície de desgaste, acontecendo também em menor proporção para o Al₂O₃N (não modificado). Os resultados das partículas de Al₂O₃ mostraram que utilizando agente modificador aparentemente tem-se um pouco mais de partículas incorporadas à superfície de contato (Fig. 5.11).

Considerações Finais

Segundo KORCEK (1999), quando o tribossistema é submetido a altas temperaturas de funcionamento, ocorre um relativo aumento na velocidade de formação do tribofilme antidesgaste acelerando o processo de adsorção do ZDDP através de deformação plástica e reações químicas na superfície de contato de metais ferrosos (SO, 1999). Baseado na curva de revenimento do material AISI 52100, os valores de microdureza HV_{0,05} nas calotas das esferas oriundas dos ensaios *Four Ball* (588 N), de ambos lubrificantes, indicaram que a temperatura na região de contato atingiu valores entre 300 e 330°C. Nesta condição o aditivo ZDDP possivelmente tenha atingido a maior espessura do tribofilme de cor cinza e na borda da calota uma coloração marrom rica em zinco (TONCK, 1979) que promoveu uma ligeira diminuição do atrito (MCQUEEN, 2005) em regime

permanente (Figura 5.2c), e consequentemente menor taxa de desgaste (Figura 5.6).

Os lubrificantes coloidais apresentaram os menores valores de atrito em tempos reduzidos durante o regime transitório (período de amaciamento), sendo mais pronunciado para o aditivo cerâmico Al_2O_3 provavelmente devido a maior dureza (9 mohs) das partículas. Segundo a literatura (SONG, 2012) utilizando um tribômetro *Four Ball* (147 N, 30 min), o comportamento de um lubrificante com 0,1% de nanopartículas cerâmicas de ZnO apresentou uma redução de atrito em relação ao mesmo teor de Al_2O_3 .

Segundo SAIDUR (2011), a condutividade térmica de líquidos metálicos é maior que dos não metálicos. Assim, o lubrificante coloidal com Al_2O_3 parece ter atuado como uma barreira térmica, pois apresentou menor variação na temperatura do óleo ao longo do ensaio *Four Ball* e, para partículas não modificadas (ácido oleico), o coeficiente de atrito e a variação da temperatura foram menores e podem estar relacionados às condições dos aglomerados. Por outro lado, a utilização de 1 a 3% de nanopartículas de Al_2O_3 em óleo de motor apresentou melhoria de 20 a 37% na condutividade térmica (SAWJER, 2003).

As menores taxas de desgaste e maior capacidade de carga foram alcançadas com os lubrificantes coloidais de ZnO, nas condições de baixo e moderado carregamentos, enquanto o limite de extrema pressão foi atingido com o aditivo ZDDP. Para mesma condição de ensaio *Four Ball*, nanolubrificante com 0,1% de Al_2O_3 apresentou maior capacidade de carga em relação ao aditivado com a mesma proporção de nanopartículas de ZnO (SONG, 2012). Já os experimentos de LUO (2014), cujo lubrificante aditivado com 0,1% de nanopartículas de Al_2O_3 modificadas com silano, mostraram uma redução do coeficiente de atrito (17,61%) e no desgaste (41,75%).

Nas regiões de desgaste que utilizaram lubrificantes coloidais foi observada maior exposição de carbonetos (maior retenção de lubrificante) na superfície de contato das esferas (AISI 52100), provavelmente oriundo de um mecanismo de rolamento das partículas do lubrificante ZnO não incorporadas às superfícies de contato, enquanto que utilizando o aditivo Al_2O_3 prevaleceu o mecanismo de micro abrasão (polimento), possivelmente associado à incorporação de partículas na região de desgaste das esferas; tais mecanismos

também são atribuídos aos nanolubrificantes (MOSLEH, 2013; ALVES, 2013; SONG, 2012; LIU, 2006; SMITH, 2000).

Segundo BATTEZ (2006), um fenômeno ocorre devido à deformação plástica das nanopartículas (NPs) moles em contato EHD, que são deformadas oferecendo uma interface maior para o atrito, enquanto que as partículas mais duras mantêm relativamente a sua forma original. Ainda segundo o autor, nanopartículas de ZnO, modificada com 1,0 e 1,5% de octacare (ácido polihidroxiesteárico) e adicionada na proporção de 0,3% em óleo PAO-6, apresentaram altas taxas de desgaste em ensaio *Four Ball* (ASTM D4172). O melhor comportamento de extrema pressão foi atingido com 0,3% de ZnO e 3% do dispersante octacare, ou seja, com uma maior relação NPs/dispersante (1:10) e não sendo observado resíduos de zinco na superfície de desgaste.

As nanopartículas, assim como as partículas coloidais, apresentam importantes vantagens em relação a moléculas orgânicas, pois não necessitam de período de ativação (MARTIN, 2008), além de excelente estabilidade química e térmica que contribuem em aplicações em altas temperaturas (YANG, 2004). Vale destacar que pequenas quantidades de nanopartículas disponíveis no lubrificante entram mais facilmente na região de contato beneficiando as propriedades tribológicas para diferentes condições de aplicações, contribuindo na vida útil dos lubrificantes modernos e consequentemente na melhoria da conservação de energia para os sistemas de transformação e de transportes.

Neste trabalho, mostrou-se que os lubrificantes coloidais com aditivo de ZnO e Al_2O_3 apresentaram desempenhos tribológicos significativos durante os ensaios em equipamento *Four Ball*. Quantidades relativamente pequenas (0,5% em massa) de partículas e aglomerados submicrométricos determinaram melhorias nas condições de lubrificação e consequentemente menores valores de atrito durante o período inicial, indicando um regime de transição moderado-severo, comportamento inverso ao usualmente apresentado pelos lubrificantes convencionais (com adição de ZDDP). Estes resultados possibilitam o avanço no entendimento e tecnologia dos lubrificantes aditivados com partículas submicrométricas (coloidais).

6. CONCLUSÕES

Dentro das condições deste trabalho, foi possível concluir que:

- Os pós de ZnO e Al₂O₃ empregados apresentaram-se aglomerados. O tamanho de aglomerados foram de até 1 µm para quase metade das partículas de ZnO e Al₂O₃, variando entre 0,07 e 37 µm para Al₂O₃ e 0,17 a 18,5 µm para o ZnO. Já os tamanhos das partículas primárias variaram na faixa de 50 e 250 nm para Al₂O₃ e 100 e 500 nm para ZnO;
- Os compostos de zinco apresentaram boas dispersibilidades em óleo básico mineral parafínico, assim como melhor estabilidade em relação ao tempo de armazenamento. O agente modificador de superfície das partículas (ácido oleico) apresentou pouco efeito para a dispersibilidade e estabilidade de suspensão das partículas de Al₂O₃ no óleo base;
- O regime de transição (severo-moderado) durante o ensaio tribológico *Four Ball* utilizando lubrificante com adição de ZDDP (diaquil ditiofosfato de zinco) ocorreu com um período de amaciamento maior, para cargas de 392 e 588 N, enquanto que para as adições de ZnO e Al₂O₃ ocorreu uma inversão do regime de transição (moderado-severo) em tempos mais reduzidos;
- Os valores médios de coeficiente de atrito considerando o índice de Sommerfield foram menores para o lubrificante com adição de Al₂O₃ no período transitório e permanente, exceto para carga de 392 N na qual apresentou maior de atrito;
- O aditivo Al₂O₃ resultou nas menores variações de temperatura do lubrificante ao longo do ensaio tribológico *Four Ball*, principalmente para a condição sem a presença de tensoativo ácido oleico;
- Quanto aos mecanismos de desgaste considerando as crescentes cargas: i) a adição de organometálico ZDDP inicialmente causou desgaste corrosivo, seguindo para o abrasivo e deformação plástica com a exposição de

carbonetos nas cargas maiores de ensaio; ii) a adição de partículas de ZnO causou desgaste abrasivo atenuado por alisamento superficial com algumas remoções de carbonetos e por fim uma intensa deformação plástica; e iii) a adição de partículas de Al_2O_3 causou desgaste abrasivo fino com polimento superficial e pouco arrancamento de carbonetos, em cargas baixa e moderada, e depois intensa deformação com pontos de delaminação em alta carga;

- As menores taxas de desgaste foram atribuídas às adições com os compostos de zinco (ZDDP e ZnO), sendo que o ZDDP foi ainda melhor que os demais aditivos, quando aplicado a carga de 588 N;
- Considerando a propriedade de extrema pressão, os compostos de zinco foram melhores, sendo o lubrificante com ZnO para as cargas de 147 e 392 N, enquanto com o ZDDP para a carga mais elevada de 588 N;
- As maiores áreas de tribofilmes, assim como a exposição de carbonetos oriundos da corrosão do material das esferas, foram mais evidentes com a utilização de ZDDP. Já a melhor dispersão de partículas na superfície de contato foi observada para o aditivo Al_2O_3 .
- Os resultados mostraram a viabilidade do emprego de partículas cerâmicas submicrométricas e nanométricas como aditivo ao óleo lubrificante para substituição do ZDDP. Nas condições deste estudo, indicam-se a aplicação de ZnO como aditivo antidesgaste (AW) e Al_2O_3 como aditivo modificador de atrito (FM).

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste estudo limitou-se a investigação em dois lubrificantes coloidais, com aditivação de partículas cerâmicas submicrométricas de ZnO e Al₂O₃ modificadas com ácido oleico em um óleo básico mineral. Para continuidade, vislumbram-se alguns temas de pesquisa, relativos ao tema lubrificante coloidal e nanolubrificantes, que incluem:

- Ensaio de extrema pressão (EP) ASTM em tribometro four ball em ambos lubrificante (ZDDP, ZnO e Al₂O₃)
- Obtenção de nanopartículas e nanocompósitos cerâmicas de 1 a 50 nm para estudo dos efeitos em menores teores nos lubrificantes;
- Estudo de outros tensoativos adequados a partículas cerâmicas e óleos básicos, talvez poliméricos, que atuem também como dispersante de possíveis formações de fuligem (aglomerados de carbono);
- Recursos para melhorar a determinação da estabilidade de nanolubrificantes, assim como a distribuição do tamanho de partículas no fluido lubrificante;
- Estudo e recursos dirigidos para caracterizar as propriedades de tribofilmes e das interfaces de contato (por ex., AFM/FFM, espectroscopia Auger, XPS);
- Pesquisas relativas à condutividade térmica, principalmente no que tange às propriedades isolantes das partículas. Por exemplo, desenvolvimento de novos lubrificantes para transformadores de energia;
- Verificação do comportamento de outros óleos básicos minerais, assim como sintéticos e vegetais;
- Avaliação dos lubrificantes coloidais em ensaios tribológicos em motor monocilíndrico (combustão interna), com procedimentos específicos para determinação dos valores de consumo de combustível e período de amaciamento (*running-in*).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, S.M.; BARROS, B.S.; TRAJANO, M.F.; RIBEIRO, K.S.B.; MOURA, E. Tribological behavior of vegetable oil-based lubricants with nanoparticles of oxides in boundary lubrication condition. **Tribology International** 65 (2013) 28-36
- ANTUSCH, S.; DIENWIEBER, M.; NOLD, E.; ALBERS, P.; SPICHER, U.; SCHERGE, M. On the tribochemical action of engine soot. **Wear** 269 (2010) 1-12
- ASTM D445-12; **Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity).**
- ASTM D664-01; **Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration.**
- ASTM D1298-99; **Standard test method of density, relative density (specific gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer method.**
- ASTM D2270-10e1; **Standard practice for calculating viscosity index from kinematic viscosity at 40 and 100°C.**
- ASTM D2783-88; **Standard test method for measurement of extreme-pressure properties of lubricating fluids (Four-Ball Method).**
- ASTM D4052-11; **Standard test method for density, relative density, and API gravity of liquids by digital density meter.**
- ASTM D4172-94 (2010), **Standard test method for wear preventive characteristics of lubricating fluid (Four ball method)**
- ASTM D4951-09; **Standard test method for determination of additive elements in lubricating oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.**
- ASTM D5183 – 05; **Standard Test Method for Determination of the Coefficient of Friction of Lubricants Using the Four-Ball Wear Test Machine.**

ASTM D7042-14; **Standard test method for dynamic viscosity and density of liquids by Stabinger viscometer** (and the calculation of kinematic viscosity).

ÁVILA, R.N.A.; AZEVEDO, B.E.A.; SODRÉ, J.R. Influence of friction modifier additives on the tribology of lubricating oils. **Proceedings...** In: SOCIETY AMERICAN ENGINEERING, 2005, Brasil.

BARNES, A.M.; BARTLE, K.D.; THIBON, V.R.A. A review of zinc dialkyldithiophosphates (ZDDPS): characterisation and role in the lubricating oil, **Tribology International** 34 (2001) 389–395

BARTHELMES, G.; PRATSINIS, S.E.; BUGGISCH, H. Particle size distributions and viscosity of suspensions undergoing shear-induced coagulation and fragmentation, **Chemical Engineering Science** 58 (2003) 2893 – 2902

BARTZ, W.J. Viscosity influence on friction conditions and fuel economy of automobiles. **Proceedings...** Technische Akademie Esslingen (1997) SAE 972858.

BATTEZ, A.H.; RICO, J.E.F.; ARIAS, A.N.; RODRIGUES, J.L.V; RODRIGUES, R.C.; FERNANDEZ, J.M.D. Tribological behavior of ZnO nanoparticles as an additive to PAO6. **Wear** 261 (2006) 256-263

BATTEZ, A.H.; GONZÁLEZ, R.; FELGUEROSO, D.; FERNANDEZ, J.E.; FERNANDEZ, M.R.; GARCIA, M.A.; PEÑUELAS, I. Wear prevention behavior of nanoparticles suspension under extreme pressure conditions. **Wear** 263 (2007) 1568-1574

BATTEZ, A.H.; GONZALEZ, R.; VIESCA, J.L.; FERNANDEZ, J.E.; DIAZ-FERNANDEZ, J.M.; MACHADO, A.; CHOU, R.; RIBA J. CuO, ZrO₂ and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants. **Wear**, v. 265, p. 422-428, 2008. BAYER, R.G. **Mechanical wear prediction and prevention**, Marcel Dekker, p.657, 1994

BAYER, R.G. Mechanical wear prediction and prevention. Marcel Dekker, 657 p. 1994

BLAN, P.J. On the nature of running-in. **Tribology International**, v. 38, p. 1007-1012, 2005.

BLAU, P.J., Metals Handbook, volume 18 – **Friction, lubrication and wear technology**. Ed. Philadelphia: ASM International, 1995

BLAU, P.J. The significance and use of the friction coefficient, **Tribology International** 34 (2001) 585–591

- BOCCUZZI, F.; MORTERRA, C.; SCALA, R.; ZECCHINA, A. Infrared spectrum of microcrystalline zinc oxide. **J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2**, v. 77, p. 2059-2066, 1981.
- BORIN, A.; POPPI, R.J. Multivariate Quality Control of Lubricating Oils Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 15, No. 4, 570-576, 2004.
- BOS, A. The temperature at the wear scars of the four ball apparatus. **Wear**, 31 (1975) 17-27
- BOWDEN, F. P.; TABOR D. Friction, lubrication and wear: a survey of work during the last decade. **Brit. J. Appl. Phys, Bristol**, v. 17, n. 12, p.1521 - 1544, Dec. 1966.
- BRUSHAN, B. Nanotribology, nanomechanics and nanomaterials characterization. **Philosophical Transactions of Royal Society**, v. 366, p. 1351-1381, 2008.
- CEN, H.; MORINA, A.; NEVILLE, A.; PASARIBU, R.; NEDELCO, L. Effect of water on ZDDP anti-wear performance and related tribochemistry in lubricated steel/steel pure sliding contacts, **Tribology International** 56 (2012) 47–57
- CHANDRASEKARAN, S.; KHEMCHANDANI, M.V.; SHARMA, J.P. Studies on the Boundary Lubrication Regime in a Four Ball Machine, **Wear**, 105 (1985) 145 – 152
- CHEN, M.; KATO, K.; ADACHI, K. The difference in running-in period and friction coefficient between self-mated Si₃N₄ and SiC under water lubrication. **Tribology Letters**, v.11, n°1, p.23-28, 2001.
- CHIANG, V.M., BIRNIE, D.P., KINGERY, W.D. **Physical ceramics principles** for ceramic science and engineering. John Wiley & Sons. USA, 1997.
- CHO, Y.K.; CAI, L.; GRANICK, S. Molecular tribology of lubricants and additives. **Tribology International**, v.30, n. 12, p. 889-894, 1997.
- DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Editora Blucher, 2011.
- DAM, W.; KLEIJWEGT, P.; TORREMAN, M.; PARSONS, G. The Lubricant Contribution to Improved Fuel Economy in Heavy Duty Diesel Engines, **SAE International**, SAE TECHNICALPAPER SERIES 2009-01-2856

DAS, S.R.; CHOI, S.U.S.; YU, W.; PRADEEP, T. **Nanofluids – Science and Technology**, Wiley-Interscience, 2007

DIN 4776 (1990-05), **Determination of surface roughness parameters R_k , R_{pk} , R_{vk} , Mr_1 , Mr_2 , serving to describe the material component of roughness profile.**

DIN 50320 (1979-12); **Wear - Terms - Systems analysis of wear processes - Classification of the field of wear.**

DOWSON, D. **Methods of fluid film formation**. In: Neale, M.J. Tribology Handbook, Butterworths, London, 1973.

EZEMA, F.I.; NWANKWO, U.O.A. Effect of annealing temperature on the structural and optical properties of zinc oxide (ZnO) nanocrystals prepared by sol gel. ***Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures***, v. 5, n. 4, p. 981-988, 2010.

FUKUDA, Y.; TOGAHI, T.; SUZUKI, Y.; NAITO, M.; KAMIYA, H. Influence of additive content of anionic polymer dispersant on dense alumina suspension viscosity, **Chemical Engineering Science** 56 (2001) 3005 -3010

GARCIA, M.B. ***Características do desgaste de anéis de pistão com diferentes tecnologias de tratamentos superficiais***. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisa Energética e Nucleares, São Paulo, 2003.

GARCIA, M.B.; GODINHO, J.C.; SCHWEIZER, G.R.S. Contribuição da tribologia para a redução do consumo de combustíveis e emissões de poluentes. In: Simpósio Internacional da Mobilidade e Engenharia Automotiva, 2009, São Paulo, Brasil, **Anais...** Associação Brasileira de Engenharia Automotiva, 2009.

GARCIA, M.B.; OLIVEIRA, J.L.S.; YOSHIMURA, H.N. Comportamento de nanopartículas cerâmicas em fluídos lubrificantes. In: Simpósio Internacional da Mobilidade e Engenharia Automotiva, 2011. **Anais...** Associação Brasileira de Engenharia Automotiva, São Paulo, 2011.

GHADIMI, A.; SAIDUR, R.; METSELAAR, H.S.C. A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions, **International Journal of Heat and Mass Transfer** 54 (2011) 4051–4068

HART, L.; LENSE, E; **Alumina chemicals: Science and technology handbook**. Westerville, American Ceramic Society, Section II (1990)

HEILMANN, P.; RIGNEY, D.S. – Running-in Process Affecting Friction and Wear. In: Dowson, **Running-in Process in Tribology**, 1981.

- HOLMBERG, K. Reliability aspects of tribology. *Tribology International*, v. 34, n. 12, p. 801-808, 2001.
- HOLMBERG, K.; ANDERSON, P.; ERDEMIR, A. Global energy consumption due to friction in passenger cars. *Tribology International* 47 (2012) 221-234
- HSIEH, C.-H. Spherical zinc oxide nano particles from zinc acetate in the precipitation method. *Journal of the Chinese Chemical Society*, v. 54, p. 31-34, 2007.
- HSU, S.M. Nano-lubrication: concept and design. *Tribology International*, v. 37, p. 537-545, 2004.
- HU, J.; WEI, X.; DAI, G.; FEI, Y.; XIE, F.; ZONG, Z. Tribological behaviors and mechanism of sulfur- and phosphorus-free organic molybdate ester with zinc dialkyldithiophosphate, *Tribology International* 41 (2008) 549–555
- HUANG, W.; TAN, Y.; DONG, J.; CHEN, B. Tribological properties of the film formed by borated dioctyl dithiocarbamate as an additive in liquid paraffin, *Tribology International* 35 (2002) 787–791
- HUTCHINGS, I. M. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. Edward Arnold, Great Britain, 273.p, 1992
- HWANG, Y.; LEE, J.; LEE, L.; JEONG., Y.; CHEONG, S.; AHM, Y.; KIM, S.H. Production and dispersion stability of nanoparticles in nanofluids. *Powder technology* 186 (2008) 145-153
- ITO, K.; MARTIN J.M.; MINFRAY, C.; KATO, K. Low-friction tribofilm formed by the reaction of ZDDP on iron oxide, *Tribology International* 39 (2006) 1538–1544
- JACOBSON, B. Thin film lubrication of real surfaces. *Tribology International* 33 (2000) 205-210.
- JEYARAJ, P. **Desenvolvimento e Caracterização de Nanoflúidos**, dissertação (mestrado), Departamento de Mecânica, Universidade Aveiro, 2009
- JIAO,D.; ZHENG, S.; WANG, Y.; GUAN, R.; CAO, B. The tribology properties of alumina/silica composite nanoparticles as lubricant Additives, *Applied Surface Science* 257 (2011) 5720–5725
- JISHENG, GAWNE, C.T., Wear characteristics of plasma-nitrided CrMo steel under mixed and boundary conditions, *Journal of Materials Science* 32, p.913-920, 1997

- KAMIMURA, H.; KUBO, T.; MINAMI, I.; MORI, S. Effect and mechanism of additives for ionic liquids as new lubricants, **Tribology International** 40 (2007) 620–625
- KENBEEK, D.; BUENEMANN, T.; RIEFFE, H. Review of Organic Friction Modifiers –Contribution to Fuel Efficiency? **International Spring Fuels & Lubricants**, SAE TECHNICALPAPER SERIES 2000-01-1792
- KORCEK, S.; JENSEN, R.K.; JOHNSON, M.D.; SORAB, J. Fuel Efficient Engine Oils, Additive Interactions, Boundary Friction, and Wear, **Lubrication at the Frontier**, p.13-24, 1999
- KRIM, J. Friction at the atomic scale. **Scientific American**, v. 275, n. 4, p. 74-80, 1996.
- KHORRAMIAN, B.A.; IYER, G.R.; KODALI, P.; NATARAJAN, P.; TUPIL, R. Review of antiwear additives for crankcase oils. **Wear** 169 (1993) 87-95.
- KRISHNAN, D.; PRADEEP, T. Precursor-controlled synthesis of hierarchical ZnO nanostructures, using oligoaniline-coated Au nanoparticle seeds. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, p. 3889-3897, 2009.
- KYONNG CHO, V.; CAI, L.; GRANICK, S. Molecular tribology of lubricants and additives. **Tribology International**, v. 30, n. 12, p. 889-894, 1997.
- LEE, D.H.; CONDRATE SR., R.A. FTIR spectral characterization of thin film coatings of oleic acid on glasses: I. coatings on glasses from ethyl alcohol. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 139-146, 1999.
- LI, X.; CAO, Z.; ZHANG, Z.; DANG, H. Surface-modification in situ of nano-SiO₂ and its structure and tribological properties. **Applied Surface Science**, v. 252, 2006.
- Li, Y.; Zhou, J.; Tung, S.; Schneider, E.; Xi, S. A review on development of nanofluid preparation and characterization. **Powder Technology** 196 (2009) 89–101
- LIMA, M.B. **Desenvolvimento de ligante inorgânico nanoestruturado para processamento cerâmico ecologicamente amigável**. 2013. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do ABC, Santo André.
- LIN, Z.; SUN, J.; SHEN, W. Study of plowing and friction at the surface of plastic deformed metals. **Tribology International**, v. 35, p. 511-522, 2002.

LIN, C.; WANG, J.; CHEN, T. Analysis of suspension and heat transfer characteristics of Al₂O₃ nanofluids prepared through ultrasonic vibration. **Applied Energy** 88 (2011) 4527-4533

LIU, T.C.; WANG, J.H.; SHEI, J.T.W.; WU, Y.Y. Friction and wear properties study of nanoparticles as additive in lubrication oil. **SAE Technical Papers Series** 2006-32-0016

LUBRIZOL Corporation. **Ready reference for lubricant and fuel performance**, 2002

LUO, T.; WEI, X.; HUANG, X.; HUANG, L.; YANG, F. Tribological properties of Al₂O₃ nanoparticles as lubricating oil additives. **Ceramic International** 40 (2014) 7143-7149

MANG, T.; DRESEL, W. **Lubricants and lubrication**, Wiley-VCH, 2^a edition, 2007

MASUKO, M.; OHKIDO, T.; SUZUKI, A.; UENO, T. Fundamental Study of Changes in Friction and Wear Characteristics due to ZnDTP Deterioration in Simulating Engine Oil Degradation during Use, **Transient Processes in Tribology**, p.359-366, 2004

MARTIN, J.M.; OHMAE, N. **Nanolubricants**. JohnWiley & Sons, Ltd, 2008

MCQUEEN, J.S.; GAO, H.; BLACK, E.D.; GANGOPADHYAY, A.K.; JENSEN, R.K. Friction and wear of tribofilms formed by zinc dialkyl dithiophosphate antiwear additive in low viscosity engine oils, **Tribology International** 38 (2005) 289–297

MINAMI, I.; ICHIHASHI, T.; KUBO, T.; NANAO, H.; MORI, S. Tribochemical approach toward mechanism for synergism of lubricant additives on antiwear and friction reducing properties, **Life Cycle Tribology**, p. 259 – 268, 2005

MOEZZI, A.; MCDONAGH, A.M.; CORTIE, M.B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications, **Chemical Engineering Journal** 185– 186 (2012) 1– 22

MOSLEH, M.; SHIRVANI, K.A. In-site nanopolishing by nanolubricants for enhanced elastohydrodynamic lubrication. **Wear** 2013.01.056 in press

MUSIĆ, S.; POPOVIĆ, S.; MALJKOVIĆ, M.; DRAGČEVIĆ, Đ. Influence of synthesis procedure on the formation and properties of zinc oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 347, p. 324–332, 2002.

NANUM. Óxido de zinco. Disponível em:

<<http://nanum.com.br/interna.php?area=produto&idIdioma=1&escolha=21&cat=2>>. Acesso em: 20 ago. 2014.

NEALE, M.J. – **Lubrication, A Tribology Handbook**, Butterworths, Oxford, 1993.

NEVILLE, A.; MORINA, A.; HAQUE, T.; VOONG, M. Compatibility between tribological surfaces and lubricant additives – slow friction and wear reduction can be controlled by surface/lube synergies. ***Tribology International***, v. 40, p. 1680-1695, 2007.

NICHOLLS, M.A.; DO, T.; NORTON, P.R.; KASRAI, M.; BANCROFT, G.M. Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyl-dithiophosphates, ***Tribology International*** 38 (2005) 15–39

PENG, D.; KANG, Y.; CHEN, S.; SHU, F.; CHANG, Y. Dispersion and Tribological Properties of Liquid Paraffin with added Aluminum Nanoparticles, ***Industrial Lubrication and Tribology***, v.62 issue 6, p.341-348, 2010

PIEKOSZEWSKI, W.; SZCZEREK, M.; TUSZYNSKI, W. The action of lubricants under extreme pressure conditions in a modified four-ball tester, ***Wear*** 249 (2001) 188–193

PODGORNIK, B.; JACOBSON, S.; HOGMARK, S. Influence of EP and AW additives on the tribological behavior of hard low friction coatings. ***Surface and Coatings Technology*** 165 (2003) 168-175

POPOV, V.L.; PRAKLIE, S.G.; GERVÉ, A. et al. Wear in combustion engines: experiment and simulation on the base of movable cellular automata method. ***Physical Mesomechanics***, v. 4, p. 71-80, 2001.

PRASAD, S.V.; WALCK, S.D.; ZABINSKI, J.S. Microstructural evolution in lubricious ZnO films grown by pulsed laser deposition, ***Thin Solid Films*** 360 (2000) 107-117

QURESHI, F.S.; WINER, W.O. On the Effects of Automotive Engine lubricants on the Friction and Wear Characteristics of Selected Ceramics under Sliding Conditions, U. S. Department of Energy, ***Energy Conversion Technology Utilization Program (ECUT)***, p.471-476, 1991

RAO, Y. Nanofluids: Stability, phase diagram, rheology and applications, ***Particuology*** 8 (2010) 549–555

- SAIDUR, R.; KAGI, S.N.; HOSSAN, M.S.; RAHMAN, M.M.; MOHAMMED, H.A. A review on the performance of nanoparticles suspended with refrigerants and lubricating oil in refrigeration systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 15 (2011) 310-323
- SAWJER, W.G.; FREUDENBERG, K.D.; BHIMARAJ, P.; SHADLER, L.S. A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with alumina nanoparticles. **Wear** 254 (2003)
- SIEBER, I.; MEYER, K.; KLOSS, H.; SCHOPKE, A. Characterization of boundary layers formed by different metal dithiophosphates in a four ball machine, **Wear**, 85 (1983) 43 – 56
- SHAKHVOROSTOV, D.; PÖHLMANN, K.; SCHERGE, M. An energetic approach to friction, wear and temperature. **Wear** 257 (2004) 124-130.
- SHEN, Q. Development of Material Surface Engineering to Reduce the Friction and Wear of the Piston Ring, SAE 970821, **International Congress & Exposition**, 1997.
- SKOOG, D.A.; LEARY, J.J. **Principles of instrumental analysis**. Fourth edition, Saunders College Publishing 1991
- SMITH, G.C. Surface analytical science and automotive lubrication. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 33, p. R187–R197, 2000.
- SO, H.; LIN, R.C. The combined effects of ZDDP, surface texture and hardness on the running-in of ferrous metals, **Tribology International** 32 (1999) 243–253
- SOARES, V.F.; **Dispersão e estabilização de partículas submicrométricas de óxido de alumínio em sistemas líquidos destinados à produção de materiais refratários**. Dissertação do Instituto de Ciências Exatas – UFMG, 2009
- SOMAYAJI, A. **A Study of the antiwear behavior and oxidation stability of fluorinated zinc dialkyl dithio phosphate in the presence of antioxidants**, Thesis presented to the Faculty of the Graduate School of The University of Texas, 2008
- SONG, X.; ZHENG, S.; ZHANG, J.; LI, W.; CHEN, Q.; CAO, B. Synthesis of monodispersed ZnAl₂O₄ nanoparticles and their tribology properties as lubricant additives, **Materials Research Bulletin** 47 (2012) 4305–4310

- SUGANTHI, K.S.; RAJAN, K.S. Temperature induced changes in ZnO–water nanofluid: Zeta potential, size distribution and viscosity profiles, **International Journal of Heat and Mass Transfer** 55 (2012) 7969–7980
- TANURDJAJA, S.; TALLON, C.; SCALES, P.J.; FRANKS, G.V. Influence of dispersant size on rheology of non-aqueous ceramic particle suspensions, **Advanced Powder Technology** 22 (2011) 476–481
- TAYLOR, R.I.; DIXON, R.T.; WAYNE, F.D.; GUNSEL, S. Lubricants & Energy Efficiency: Life-Cycle Analysis, **Life Cycle Tribology**, p.565 -572, 2005
- TONCK, A.; MARTIN, J.M.; KAPSA, P.; GEORGES, J.M. Boundary lubrication with antiwear additives: Study of interface film formation by electrical contact resistance. **Tribology International**, p.209-213, 1979
- TSE, J.S.; SONG, Y.; LIU, Z. Effects of temperature and pressure on ZDDP. **Tribological Letters**, v. 28, p. 45-49, 2007.
- VILLARES. Curva de Revenimento. Disponivel em
<http://www.villaresmetals.com.br/portuguese/files/FT_15_V52100.pdf>
acessado em 18 Ago 2014
- VOORT, V. **Metallography – Principles and Practice**. Copyright 1984 by McGraw-Hill, Inc
- WINER, W.O. Future trends in tribology. **Wear** 136 (1990) 19-27
- XIE, J.; LI, Y.; ZHAO, W.; BIAN, L.; WEI, Y. Simple fabrication and photocatalytic activity of ZnO particles with different morphologies, **Powder Technology** 207 (2011) 140–144
- YANG, Q.; SENDA, T.; KOTANI, N.; HIROSE, A. Sliding wear behavior and tribofilm formation of ceramics at high temperatures, **Surface and Coatings Technology** 184 (2004) 270–277
- ZACH, M.; HAGGLUND, C.; CHAKAROV, D.; KASEMO, B. Nanoscience and nanotechnology for advanced energy systems. **Solid State and Materials Science**, v. 10, p. 132-143, 2006.
- ZUM GAHR, K.H. **Microstructure and wear of materials**. Amsterdam: Elsevier, 1987.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

Fundação Universidade Federal do ABC

Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

Rua Abolição, s/nº – Vila São Pedro – Santo André – SP

CEP 09210-180 · Fone: (11) 4996-0017

ppg.nanomat@ufabc.edu.br


ATA DE DEFESA DE TESE

No vigésimo quarto dia do mês de julho de dois mil e quatorze, às quatorze horas, no auditório 801-A, 8º andar do Bloco B da Universidade Federal do ABC, no campus Santo André, realizou-se a Defesa de Tese de Doutorado intitulada “**Estudo das características tribológicas de partículas de ZnO e Al₂O₃ como aditivo para lubrificantes**” de autoria do candidato **Marcos Batista Garcia**, discente do Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados da UFABC. Concluídos os trabalhos de apresentação e arguição, o candidato foi considerado aprovado pela Banca Examinadora.

E, para constar, foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Banca.


Prof.(a) Dr.(a) Sydney Ferreira Santos


UFABC – Titular


Prof.(a) Dr.(a) Izabel Fernanda
Machado
USP – Titular

Prof.(a) Dr.(a) Carlos Triveño Rios
UFABC – Suplente

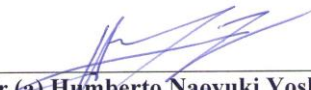
Prof.(a) Dr.(a) Fernando dos Santos
Ortega
FEI – Suplente


Prof.(a) Dr.(a) Marcio Gustavo Di
Vernieri Cuppari
UFABC – Titular


Prof.(a) Dr.(a) Jan Vatauvuk
Mackenzie – Titular

Prof.(a) Dr.(a) Renato Altobelli
Antunes
UFABC – Suplente

Prof.(a) Dr.(a) Marco Antonio Colosio
GM – Suplente


Prof.(a) Dr.(a) Humberto Naoyuki Yoshimura
UFABC – Presidente



Universidade Federal do ABC

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, 24 de Setembro de 2014.

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____