



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

EFEITO DA CONTAMINAÇÃO DO ÓLEO LUBRIFICANTE  
POR COMBUSTÍVEIS NA LUBRIFICAÇÃO PARA MOTORES-  
FLEX

RAYZZA MARINHO DOS SANTOS

NATAL- RN  
JULHO/2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

EFEITO DA CONTAMINAÇÃO DO ÓLEO LUBRIFICANTE  
POR COMBUSTÍVEIS NA LUBRIFICAÇÃO PARA  
MOTORES-FLEX

RAYZZA MARINHO DOS SANTOS

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica  
da Universidade Federal do Rio Grande do  
Norte como parte dos requisitos para a  
obtenção do título de **MESTRE EM  
ENGENHARIA MECÂNICA**, orientado  
pela Profa. Dra. Salete Martins Alves.

NATAL- RN

JULHO/2018

# EFEITO DA CONTAMINAÇÃO DO ÓLEO LUBRIFICANTE POR COMBUSTÍVEIS NA LUBRIFICAÇÃO PARA MOTORES-FLEX

RAYZZA MARINHO DOS SANTOS

Dissertação **APROVADA** pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Mecânica (PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Banca Examinadora da Dissertação

Profa. Dra. Salete Martins Alves \_\_\_\_\_

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Orientadora

Profa. Dra. Tatiana de Campos Bicudo \_\_\_\_\_

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Externo ao Programa

Prof. Dr. Flávio José da Silva \_\_\_\_\_

Universidade Federal de Pernambuco – Externo à Instituição

NATAL, 26 de Julho de 2018.

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

Sistema de Bibliotecas - SISBI

Catálogo de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Santos, Rayzza Marinho dos.  
Efeito da contaminação do óleo lubrificante por combustíveis  
na lubrificação para motores-flex / Rayzza Marinho dos Santos. -  
2018.

91 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande  
do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Mecânica. Natal, RN, 2018.  
Orientador: Profa. Dra. Salete Martins Alves.

1. Motores-flex -lubrificação - Dissertação. 2. Etanol -

**Dedicatória**

Dedico este trabalho aos meus pais, ao meu irmão e a todos os familiares e amigos que sempre me ajudaram diariamente.

## **Agradecimentos**

Este trabalho não poderia ser concluído sem a ajuda de diversas pessoas as quais presto minha homenagem:

A Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades.

A Professora Dra. Salete Martins Alves, pela orientação, confiança, paciência e incentivos à dedicação ao trabalho científico e colaboração na preparação desse trabalho.

A Professora Dra. Tatiana Bicudo, pelas discussões e sugestões que ajudaram no aperfeiçoamento de minha pesquisa.

Ao Professor Dr. João Telésforo e Eduardo Lins, que me ajudaram diretamente na pesquisa com sugestões, discussões e materiais de pesquisa.

Ao mestre e a doutora em Engenharia Mecânica pela UFRN, Welber Júnior e Marinalva Ferreira, pela grande ajuda, ideias e orientações passadas.

Aos amigos do GET (Grupo de Estudos em Tribologia e Integridade Estrutural), pela ajuda nos ensaios.

Ao suporte técnico dos responsáveis e técnicos do Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais, Laboratório de Química – ECT, Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica – ECT, Laboratório de Metrologia do NTI/UFRN e Laboratório de Manufatura.

Aos meus pais, José Walter e Arlete, que me deram apoio e incentivo nas horas difíceis, de desânimo e cansaço.

Ao meu irmão, Rafael, que sempre me apoiou e me incentivou a buscar sempre o melhor.

Aos amigos da graduação, companheiros de trabalhos e irmãos na amizade que fizeram parte da minha formação e que continuarão presentes em minha vida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, à Pró-Reitoria de Pós-Graduação – PPG e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PPGEM da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, pelo apoio financeiro.

A todos os que, direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho, o meu MUITO OBRIGADO!

*“Se consegui ver mais longe hoje,  
foi por estar de pé sobre ombros de gigantes.”*

Isaac Newton

## Lista de Ilustrações

Figura 1 – Representação da curva de Stribeck.....	25
Figura 2- Exemplos de superfícies conformais. ....	26
Figura 3 - Exemplos de contatos não “conformais”. ....	27
Figura 4– Exemplo de um diagrama de transição de desgaste lubrificado .....	31
Figura 5 – Regimes de lubrificação e desgaste no deslizamento lubrificado de metais em função da rugosidade relativa .....	32
Figura 6 – Contato esfera-plano sob carga compressiva $W$ e geometria de dimensão da área $a$ e $b$ .....	33
Figura 7- Fluxograma das etapas da metodologia utilizada neste trabalho .....	34
Figura 8 – Geometria do par esfera-plano do ensaio HFRR .....	36
Figura 9 – Esfera e disco plano do ensaio HFRR .....	37
Figura 10 – (a) Foto e (b) desenho esquemático da bancada HFRR de avaliação de lubricidade. ....	38
Figura 11 - Posicionamento do disco e da esfera nos suportes (a) e (b), respectivamente, e configuração do contato no equipamento HFRR (c). ....	39
Figura 12 – Micrografia do disco de aço AISI 52100 (a), MEV do disco de aço AISI 52100: (1) ferrita e (2 e 3) cementita esferoidizada (b). ....	43
Figura 13 – Percentual de filme nos lubrificantes estudados a 20 Hz: (a) óleo lubrificante + gasolina; (b) óleo lubrificante + etanol. ....	45
Figura 14 - Percentual de filme nos lubrificantes estudados a 60 Hz: (a) óleo lubrificante + gasolina; (b) óleo lubrificante + etanol. ....	46
Figura 15 – Quantidade de zinco (Zn) encontrada nos óleos contaminados e não-contaminados para as condições 1 (a) e 2 (b) determinado por FRX. ....	47



Figura 16 - Coeficientes de atrito em funções do tempo lubrificados a 20 Hz: a) Óleo lubrificante + Gasolina; b) Óleo lubrificante + Etanol. ....	49
Figura 17 - Coeficientes de atrito em funções do tempo lubrificados a 60 Hz: a) Óleo lubrificante + Gasolina; b) Óleo lubrificante + Etanol. ....	50
Figura 18 – Imagens das escaras de desgaste das esferas evidenciando sua evolução em função das contaminações, para a condição 1 (frequência 20 Hz). ....	54
Figura 19– Imagens das escaras de desgaste das esferas evidenciando sua evolução em função das contaminações, para a condição 2 (frequência 60 Hz). ....	55
Figura 20 - Referencial topológico para a escara do desgaste do disco, com base nas horas do relógio: os arcos 3h e 9h se situam no fim do curso da esfera em seu movimento alternado de 1mm sobre a face plana. ....	57
Figura 21- Micrografias do centro e bordas (posição 3h e 9h) das superfícies desgastadas com óleo lubrificante sintético sem contaminação e com contaminação de 1, 2 e 5% de gasolina para a condição 1, e mapeamento da presença do oxigênio. ....	58
Figura 22- Micrografias do centro e bordas (posição 3h e 9h) das superfícies desgastadas com óleo lubrificante sintético sem contaminação e com contaminação de 1, 2 e 5% de etanol para a condição 1, e mapeamento da presença do oxigênio. ....	61
Figura 23- Dados dos espectros EDS do óleo sem contaminação e dos óleos contaminados para a condição 1 .....	63
Figura 24- Micrografias do centro e bordas (posição 3h e 9h) das superfícies desgastadas com óleo lubrificante sintético sem contaminação e com contaminação de 1, 2 e 5% de gasolina para a condição 2, e mapeamento da presença do oxigênio. ....	64
Figura 25 - Micrografias do centro e das bordas (posições 3h e 9h) das superfícies desgastadas com óleo lubrificante sintético sem contaminação e com contaminação de 1, 2 e 5% de etanol para a condição 2, e mapeamento da presença do oxigênio. ....	66
Figura 26– Micrografia da trinca encontrada na superfície desgastada do óleo contaminado com 5% de etanol (a – b). Espectro EDS para a área indicada (c). ....	67

Figura 27- Dados dos espectros EDS do óleo sem contaminação e dos óleos contaminados para a condição 2. ....	68
Figura 28– Análise de superfícies 3D, à escala de 20 x 20 µm, dos discos para a condição 1.	69
Figura 29- Análise de superfícies 3D, à escala de 20 x 20 µm, dos discos para a condição 2.	70
Figura 30– Espectros dos Infravermelhos do (a) óleo contaminado com gasolina (1%, 2% e 5%) e do (b) óleo contaminado com etanol (1%, 2% e 5%) para a condição 1. ....	72
Figura 31– Espectros dos Infravermelhos do (a) óleo contaminado com gasolina (1%, 2% e 5%) e do (b) óleo contaminado com etanol (1%, 2% e 5%) para a condição 2. ....	73
Figura 32– Elementos químicos encontrados nos óleos contaminados e não-contaminados para a condição 1 (a) e para a condição 2 (b). ....	76
Figura 33– Amostras de óleo lubrificante contaminadas com gasolina antes (a) e depois (b) das análises tribológicas. ....	78
Figura 34– Amostras de óleo lubrificante contaminadas com etanol antes (a) e depois (b) das análises tribológicas. ....	78
Figura 35 – Óleo contaminado com etanol em seus suportes, antes (a) e após os ensaios tribológicos. ....	79
Figura 36– Pressão máxima de contato obtida pelos semi eixos das escaras das esferas na condição 1 (a) e na condição 2 (b). ....	80
Figura 37 – Coeficiente de atrito X Pressão de contato máxima para a condição 2. ....	82

**Lista de Tabelas**

Tabela 1 - Proporção da gasolina ao óleo sintético .....	35
Tabela 2 - Proporção do etanol ao óleo sintético.....	35
Tabela 3 - Propriedades Física e Químicas do óleo lubrificante sintético .....	35
Tabela 4 - Propriedades Física e Químicas dos combustíveis.....	36
Tabela 5 - Condições de ensaio de lubricidade HFRR .....	40
Tabela 6 – Composição química do aço AISI 52100 dos pontos identificados na Fig. 12 (a,b) .....	43
Tabela 7 – Rugosidades das superfícies de trabalho para ambas as condições. ....	71

SANTOS, R.M. **Efeito da Contaminação do Óleo Lubrificante por Combustíveis na Lubrificação para Motores-Flex.** 2018. 91 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2018.

## **Resumo**

Motores que permitem a utilização de qualquer porcentagem de álcool e gasolina como combustível são conhecidos como motores flex. Estes enfrentam grandes desafios tribológicos que parecem estar associados a uma lubrificação inadequada e a um severo desgaste triboquímico. A otimização dos motores *flex-fuel* tornou-se um urgente desafio tecnológico no momento em que o etanol veicular se afirma, cada vez mais, como alternativa para a redução das emissões de CO<sub>2</sub> e outros poluentes. O presente trabalho objetivou contribuir para um melhor entendimento dos fenômenos de lubrificação, atrito e desgaste em motores-flex. Para tanto, foram analisados os efeitos da adição de porcentagens de combustíveis (etanol e gasolina comum) ao óleo sintético, no desempenho tribológico destes lubrificantes. Efetuou-se a preparação dos lubrificantes a partir do óleo sintético, com contaminação de 1, 2 e 5% do combustível, em peso. Sabendo que o contato entre as peças do motor onde o lubrificante atua se dá por deslizamento, utilizou-se o equipamento HFRR (*High Frequency Reciprocating Rig*) a fim de mensurar a capacidade de lubrificação, ou seja, a capacidade de um fluido reduzir o atrito e o desgaste entre as superfícies em movimento relativo sob carga. Com base nisto, foram avaliados no decorrer do ensaio: coeficiente de atrito (COF) e percentual de formação de filme, além da realização da caracterização do desgaste através de análises de MEV/EDS. Os resultados mostraram que a contaminação do lubrificante com os combustíveis estudados diminuiu sua capacidade de lubrificação. Este efeito foi mais acentuado para maiores proporções de etanol. Em seguida os lubrificantes contaminados foram analisados por FTIR (*Fourier Transform Infrared*) e Fluorescência de Raios-X verificando que não houve degradação do óleo, mas o aumento de partículas como ferro e a diminuição de zinco, cálcio e fósforo, contribuiu para um mau desempenho na redução do atrito e desgaste. Os resultados mostraram que a contaminação do lubrificante com os combustíveis estudados diminuiu sua capacidade de lubrificação. Este efeito foi mais acentuado para maiores proporções de etanol.

Palavras-chave: motores-flex, etanol, gasolina, lubrificantes.

SANTOS, R.M. **Effect of Presence of Gasoline and Ethanol on Lubrication of Flex-Motors**. 2018. 91 p. Dissertation (Master's Degree in Mechanical Engineering) - Federal University of Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2018.

## **Abstract**

Engines that use alcohol and gasoline as fuel are known as flexible fuel engines, they have a great tribological challenge, which is related to no suitable lubrication and severe tribochemical wear. Thus an optimization of flex-fuel engines has become an urgent technological challenge as vehicular ethanol increasingly asserts itself as an alternative to reducing CO<sub>2</sub> and other pollutants. The present work aimed to contribute to a better understanding of the lubrication phenomena, friction and wear in flex-fuels engines. For that, the effects of the addition of fuels percentages (ethanol and common gasoline) to the synthetic oil on the tribological performance of the lubricants were analyzed. The lubricants were prepared from synthetic oil, with 1, 2 and 5% of the fuel by weight. Knowing what that the contact with engine parts or hydraulic equipment is by sliding, the tribometer HFRR (High Frequency Equipment) was used to measure the lubricating capacity, or the ability of a fluid to reduce wear and tear between surfaces relative movement under load. Based on this: during the tribological tests coefficient of friction (COF) and percentage of film formation were measured. At the end of the test a wear characterization was performed through MEV/EDS analysis. The results showed that the contamination of the lubricant with the studied fuels decreased its lubrication capacity. This effect is more pronounced for larger proportions of ethanol. Then the lubricants were analyzed by FTIR (Infrared Spectroscopy with Fourier Transform) and X-Ray Fluorescence without verification of the oil degradation, but with the increase of iron and the decrease of zinc, calcium and phosphorus, contribution for performance in reducing friction and wear.

**Keywords:** flex-fuel engines, ethanol, gasoline, lubricants.

## Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1	Princípio de Funcionamento de um motor flexível .....	18
2.2	A gasolina combustível.....	18
2.3	O álcool combustível .....	19
2.4	Mistura de Álcool à Gasolina.....	20
2.5	Óleos Sintéticos .....	21
2.6	Lubrificação Automotiva .....	22
2.7	Aspectos da Lubrificação.....	24
2.7.1	Lubrificação Hidrodinâmica .....	25
2.7.2	Lubrificação Elastohidrodinâmica .....	26
2.7.3	Lubrificação Limítrofe .....	27
2.7.4	Lubrificação Elastohidrodinâmica Parcial ou Mista .....	29
2.8	Lubrificantes e Bases Lubrificantes.....	29
2.9	Desgaste por deslizamento lubrificado .....	30
2.10	Pressão de Contato de Hertz.....	32
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	34
3.1	Preparação dos lubrificantes a partir do óleo sintético .....	34
3.2	Preparação do par tribológico esfera e disco plano .....	36
3.3	Avaliação da Rugosidade.....	37
3.4	Ensaio tribológico em bancada HFRR.....	37
3.5	Análises morfológica e química da esfera e do disco após ensaios de lubricidade	41
3.6	Caracterização físico-química dos lubrificantes sintetizados .....	41
3.6.1	Composição Química por Infravermelho .....	41

3.6.2	Análise Química do aço AISI 52100 do disco e dos óleos estudados por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) .....	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	44
4.1	Avaliação tribológica dos lubrificantes contaminados .....	44
4.1.1	Percentual de Formação de Filme .....	44
4.1.2	Análise da Escara de Desgaste das Esferas .....	52
4.2	Análises Complementares do Contato Tribológico .....	56
4.2.1	Análise Morfológica do Desgaste nos Discos de Aço AISI 52100.....	56
4.3	Análise de AFM dos discos ensaiados no HFRR .....	69
4.4	Características físico-químicas dos lubrificantes sintetizados .....	71
4.4.1	Composição por Infravermelho.....	71
4.4.2	Análise química dos óleos estudados .....	75
4.5	Análise de Dispersão .....	77
4.5.1	Análise Visual de Dispersão .....	77
4.6	Pressão de contato de Hertz .....	79
5	CONCLUSÕES .....	82
6	REFERÊNCIAS .....	84

## 1 INTRODUÇÃO

A maior parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão, do gás natural e de hidroelétricas. Os problemas ambientais causados na produção e consumo destas fontes de energias, tais como o aquecimento global e a escassez do combustível fóssil, além da contaminação do solo por rompimentos de oleodutos etc., levam a humanidade à busca de fontes alternativas de energia. Com isto, as energias renováveis estão sendo utilizadas como fontes menos poluentes, e neste cenário o Brasil vem ganhando liderança e domínio em pesquisas e desenvolvimentos de tecnologias para a produção das mesmas (FOLQUENIN, 2008)

A utilização de combustíveis renováveis, em particular etanol, aumentou em todo o mundo como uma alternativa à gasolina (COSTA; SPIKES, 2015b). A utilização de álcool como combustível, apesar de existir desde a década de 1930, recebeu um grande impulso através do Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL), lançado pelo governo brasileiro em 1975, que visava incentivar a implantação de uma tecnologia nacional que aproveitasse o potencial do álcool como combustível, em função da queda no preço do açúcar e da ascensão do preço do petróleo (VOLCI, 2007).

No início dos anos 2000, enfrentando as dificuldades encontradas de se ter disponível o álcool no mercado brasileiro, a indústria automobilística brasileira partiu para o desenvolvimento de motores que permitissem o funcionamento com gasolina ou álcool em qualquer proporção (COSTA; SPIKES, 2015a), tornando-se praticamente uma exigência e unanimidade em todos os veículos lançados nos últimos anos no mercado brasileiro (VOLCI, 2007). Esta flexibilidade decorre do uso de um sistema eletrônico de gerenciamento do motor. Este sistema utiliza o sinal da sonda lambda do motor para identificar o combustível presente no tanque, através da composição do gás de escapamento que passa pela sonda (COSTA; SPIKES, 2015a).

Porém, a liberdade de escolha dos consumidores entre etanol e gasolina com álcool é relativamente recente, datando em 2003 a introdução de carros *flex fuel* (CAVALCANTE et al., 2012).



Hoje, metade do combustível utilizado em automóveis brasileiros é renovável (COSTA; SPIKES, 2015b) e de acordo com a Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (Anfavea), mais de 88% dos veículos produzidos no Brasil desde 2006 foram *flex fuel*.

Em outros países, o uso do etanol combustível também tem aumentado nos anos recentes (COSTA; SPIKES, 2015b). Na Europa, é iniciada a produção de veículos com tecnologia flexível entre a gasolina e álcool, com a particularidade de funcionarem até com no máximo 85% de álcool.

No entanto, a utilização de etanol como combustível põe em jogo alguns desafios / problemas tribológicos devido à possibilidade de contaminação do lubrificante (COSTA; SPIKES, 2015b), que ocorre provavelmente durante o arranque a frio do motor (BOONS, *et al*, 2008).

Estes grandes desafios tribológicos, que parecem estar associados a uma lubrificação inadequada e um a severo desgaste triboquímico, vem sendo enfrentado em motores que permitem a utilização de qualquer porcentagem de álcool e gasolina como combustível, batizados de motores flex.

Entre as principais modificações físicas presentes em um motor flex, muitas delas estão associadas a problemas tribológicos decorrentes de lubrificação menos eficiente, como é o caso dos anéis de pistão, das válvulas e dos assentos de válvulas. Falhas frequentemente reportadas em componentes de motores flex estão associados ao desgaste destes componentes, que ainda é pouco compreendido. Estes problemas são em geral associados ao ambiente mais corrosivo do sistema tribológico e a uma possível incorporação do etanol ao lubrificante e à sua diluição, em particular durante a partida a frio (VOLCI, 2007).

Apesar desses desafios tribológicos existir, pouquíssimos estudos sobre os efeitos do etanol, em particular, no atrito (DE SILVA, *et al.*, 2011), lubrificação (CHUI, *et al.*, 1980) (BOONS, *et al.*, 2008) (MILLARD *et al.*, 1981) e desgaste (FERRARESE, *et al.*, 2010) (VOLCI, 2007) de peças de motores automotivos pode ser encontrada na literatura.

Dentro deste contexto, o objetivo geral deste trabalho foi contribuir para uma melhor compreensão dos problemas de lubrificação no motor-flex associada à contaminação do lubrificante pelos combustíveis (etanol e gasolina comum).

Os objetivos específicos foram:

- Investigar alterações físico-químicas devido à presença de pequenas porcentagens (1, 2 e 5%) de etanol e gasolina comum no lubrificante;
- Avaliar o desgaste do par tribológico esfera-disco plano (metal-metal) em função da contaminação do lubrificante com os combustíveis acima mencionados, através do ensaio tribológico no HFRR;
- Verificar a influência da velocidade nas condições de teste em que esta contaminação é mais relevante para o atrito e desgaste.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Princípio de Funcionamento de um motor flexível**

O motor flex opera no ciclo termodinâmico Otto e por componentes capazes de reconhecer (por meio de sensores) e adaptar, automaticamente, as funções de gerenciamento do motor para qualquer proporção de mistura de etanol e gasolina que esteja no tanque, não requerendo qualquer interferência do motorista (OLIMPIO; DE SOUZA 2012).

Esta flexibilidade na escolha ou mistura dos combustíveis é possível devido ao sistema eletrônico de gerenciamento do motor. Este sistema utiliza o sinal da sonda lambda do motor para identificar o combustível presente no tanque, através da composição do gás de escapamento que passa pela sonda (VOLCI, 2007). Para permitir esse “comportamento inteligente”, uma série de modificações foi feita nos motores convencionais, tais como utilização de materiais mais resistentes para evitar corrosões diante à presença de álcool, mudança no tempo de abertura e fechamento das válvulas e nos componentes do sistema de injeção eletrônica e adequação do sistema de partida e das velas de ignição ao uso dos dois combustíveis (OLIMPIO; DE SOUZA 2012).

Enquanto nos EUA os motores Flex Fuel foram desenvolvidos a partir de adaptações feitas nos motores a gasolina, no Brasil se aproveitou a experiência com os veículos a álcool, que são equipados com taxa de compressão mais elevada (10:1 - Gasolina e 12:1 - Etanol), conseguindo-se, dessa maneira um melhor resultado em termos de desempenho e economia de combustível, além de possibilitar o uso de até 100% de etanol (SIQUEIRA, 2004).

### **2.2 A gasolina combustível**

A gasolina é uma mistura complexa que contém mais de uma centena de compostos químicos diferentes. A depender das condições de refino e do tipo de petróleo originário, a gasolina apresenta uma composição que pode ser extremamente variável (FERREIRA, 2003). Constituída por hidrocarbonetos entre 4 a 12 átomos de carbono, possui ainda, baixas concentrações de contaminantes naturais, como enxofre, oxigênio, metais e nitrogênio. Os hidrocarbonetos podem ser classificadas como parafinas normais e ramificadas (cadeia linear), cicloparafinas ou naftênicos (cadeia cíclica), olefinas (ligação carbono-carbono),

responsável pela instabilidade química da gasolina e aromáticos (possuem anel benzênico em sua estrutura molecular), responsáveis pela geração de fumaça e depósitos de carbono durante a combustão (OLIMPIO; DE SOUZA, 2012).

No mundo inteiro, o padrão para a caracterização das gasolinas são as suas octanagens. As octanagens das gasolinas comercializadas no Brasil estão dentro dos padrões internacionais. A gasolina comum brasileira é equivalente à gasolina “regular” americana e européia. Da mesma forma, a gasolina “*premium*” brasileira, tem o mesmo nível de octanagem das gasolinas norte-americana e europeia (FERREIRA, 2003).

Desde os anos setenta que o governo brasileiro começou a adotar a utilização de misturas de etanol na gasolina pura brasileira, tendo como principal fator motivador dessa mudança a crise do petróleo de 1973 (ANFAVEA, 2011). Atualmente a gasolina comercializada no Brasil apresenta uma composição que varia em torno de 27% de etanol anidro e 75% de gasolina pura (tipo A). Dessa forma, a gasolina é caracterizada como gasolina tipo C, ou, também chamada de gasolina comum brasileira. Esse percentual de mistura pode variar de acordo com determinações governamentais, onde os principais fatores determinantes são as ofertas e demandas de cada um dos combustíveis, assim como o controle de preço nas distribuidoras e postos de combustíveis (CARVALHO, 2011).

### **2.3 O álcool combustível**

O álcool combustível pode ser utilizado em motores de combustão tanto sendo proveniente do etanol quanto do metanol (CARVALHO 2011).

O etanol apresenta algumas vantagens e outras desvantagens em relação à gasolina. Uma das vantagens da utilização do etanol é porque esse combustível é de origem renovável, o que traz uma ação para diminuição da dependência do consumo do petróleo. A principal desvantagem do álcool é sua menor densidade de energia quando comparado ao diesel e à gasolina. Outra desvantagem que aparece na utilização do álcool é devido à sua baixa volatilidade quando comparado com a gasolina, dificultando a dirigibilidade e partida do motor em condições de baixa temperatura, normalmente sendo crítico em temperaturas abaixo de 10° C (CARVALHO 2011).

O entendimento dos atributos do álcool combustível, etanol ou metanol, é importante para o processo de desenvolvimento dos motores flexíveis, pois cada combustível possui um mapa de calibração de variáveis como o tempo de injeção de combustível e o tempo de avanço de ignição (CARVALHO 2011).

No Brasil, o álcool como combustível é usado de duas maneiras: Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) adicionado à gasolina pura tipo A; e misturado com água, Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC).

Resultados experimentais revelam que à medida que se aumenta o percentual de álcool na mistura com a gasolina num motor flexível, aumenta-se também o limite de detonação. Cooney et al., (2009), relata que num teste de resistência à detonação para associar-se a taxa de compressão do motor com a octanagem do combustível, foi encontrado uma taxa de compressão do motor no valor de 8:1 para a utilização da gasolina com um número de octanagem de 91 (RON) e uma taxa de compressão de 16:1 para utilizar uma mistura de gasolina e 84% de etanol (E84). Outra importante consideração é que quando se aumenta a concentração de etanol na mistura de combustível, a duração do tempo de queima do combustível decresce.

Como a eficiência do motor é função também da taxa de compressão do motor, consegue-se melhores valores de eficiência em motores a álcool devido ao aumento da taxa de compressão. Owen (1995) observaram uma melhoria de 16% devido ao aumento da taxa de compressão de um motor monocilíndrico de 8:1 para 18:1 operando com metanol. A utilização de sistemas com sobre alimentação, como turbo-compressores ou compressores mecânicos (“*supercharges*”), permitem melhorias em economia de combustível na medida em que são reduzidas a relação entre peso do motor para uma mesma potência de saída.

## **2.4 Mistura de Álcool à Gasolina**

Estima-se que atualmente metade do combustível utilizado nos veículos de passeio seja renovável, situação confortável para o país, tanto pela redução de emissões quanto do ponto de vista da sua segurança energética (COSTA; SPIKES, 2015a).

A proporção da mistura do álcool anidro à gasolina era em média  $22\pm 1\%$ , conforme legislação vigente, definida pelo Conselho Interministerial de Açúcar e Álcool (Cima), variando conforme aspectos econômicos, de 20 à 25%. Sendo necessária uma adaptação do sistema de controle do motor, para considerar a adição de um carburante com uma relação estequiométrica menor em relação à gasolina, resultando em aproximadamente 13,7 kg de ar para 1kg de gasolina, à qual contém álcool anidro na proporção de 22% (VOLCI, 2007).

Contudo, em março de 2015 entrou em vigor um novo percentual da mistura de etanol anidro na gasolina comum, que passou de 25% para 27%, decisão tomada pelo Conselho Interministerial de Açúcar e Álcool (Cima) visando favorecer o setor sucroenergético e prejudicar o bolso do consumidor. Segundo especialistas, a nova mistura pode aumentar o consumo do veículo em até 4%. Além disso, pode acarretar problemas ainda maiores para proprietários de carros movidos somente a gasolina, importados e antigos, apresentando deterioração nos componentes, dificuldades em dar partida e falhas posteriores.

## **2.5 Óleos Sintéticos**

Os óleos sintéticos são os melhores lubrificantes, provenientes da indústria petroquímica, mas são também os de custo mais elevado. Os mais empregados são os polímeros e os diésteres. Devido ao seu custo, seu uso é limitado aos locais onde os óleos convencionais não podem ser utilizados (TRAJANO, 2013). Os óleos sintéticos são mais caros do que os lubrificantes tradicionais, mas, podem durar muito mais tempo e exigem menos troca de óleos.

Para os óleos lubrificantes terem suas propriedades realçadas, e assim, atender aos requisitos para aplicações especiais, são adicionados a esses óleos alguns aditivos. Os aditivos são formulados a base de compostos de um ou mais dos seguintes elementos: cálcio, magnésio, fósforo, bário, zinco, antimônio, níquel, mercúrio, molibdênio, boro, cádmio, selênio, estanho e cromo. Estes aditivos exercem funções específicas tais como: antioxidantes, dispersantes, detergentes, agentes de extrema-pressão, antiespumantes e outras. Geralmente são metais ligados a compostos orgânicos tais como os ditiofosfatos, sulfonatos e fenolatos. Os metais apresentam-se na forma de quelatos como dietilfosfatos de zinco, cádmio, ferro e chumbo, também na forma de acetilacetatos de titânio, manganês, ferro, cobalto e níquel ou

na forma de dialquildiaril ou alquil aril ditiofosfato (DDP) de alguns metais como zinco, cálcio, bário, níquel, chumbo, cádmio e prata. Desta forma, a concentração destes metais é determinada com objetivo de controlar a qualidade destes óleos lubrificantes (ZMOZINSKI, 2010).

O aditivo detergente tem como função além da limpeza, neutralizar os gases ácidos da combustão, reduzindo a formação de depósitos carbonosos, lacas e vernizes. O aditivo de extrema pressão reduz o desgaste das partes metálicas ao gerar compostos com baixo coeficiente de fricção e alta temperatura de fusão na medida em que se aumenta pressão e temperatura num ponto. O aditivo antidesgaste forma um filme fortemente aderido ao metal, evitando contato entre as partes em movimento e reduzindo. Os aditivos dispersantes atuam de forma a evitar que os produtos de oxidação do óleo e outros compostos insolúveis se depositem nas superfícies metálicas. Além disso, os aditivos dispersantes eliminam a formação de material insolúvel nos óleos lubrificantes. Os aditivos antioxidantes evitam o espessamento do lubrificante aumentando a sua vida útil (ZMOZINSKI, 2010).

Os lubrificantes sintéticos têm excelente resistência ao calor e à oxidação, além de ter uma vida em serviço bem prolongada, têm maior índice de viscosidade inicial e repartição menor da viscosidade em relação aos tradicionais lubrificantes industriais. As moléculas que compõem os óleos têm tamanho uniforme e estabilidade de viscosidade bem superior (PETTERSSON et. al., 2006).

## **2.6 Lubrificação Automotiva**

Na lubrificação automotiva, os lubrificantes devem possuir características bem definidas para atender a classificações e especificações de fabricantes que compõem uma indústria em constante evolução tecnológica. Os lubrificantes utilizados na indústria automotiva são normalmente utilizados para atender aos requisitos dos seguintes tipos: os óleos de motor, os óleos de engrenagens, os fluidos de transmissão e as graxas automotivas (CARRETEIRO, 2006)

O alto desempenho de um veículo moderno, só é possível através de lubrificantes eficientes cuja principal função é prover e garantir lubrificação contínua a todas as superfícies

das peças em movimento. A lubrificação incorreta ou ineficiente e a utilização de lubrificantes com características e propriedades inadequadas, afetam o funcionamento do motor e das outras partes lubrificadas de um veículo, ocasionando um desgaste acentuado das peças e uma grande possibilidade de grimpamento das mesmas, inutilizando-as (COMPANHIA BRASILEIRA DE PETRÓLEO IPIRANGA).

A mais importante função de um óleo para motor é manter uma película lubrificante entre todas as peças em movimento, evitando o contato entre as superfícies metálicas, reduzindo o desgaste e prolongando a vida do motor. A segunda importante função do óleo para motor é reduzir o atrito entre as partes móveis. Nos últimos anos, os fabricantes de motores têm trabalhado no sentido de introduzir alterações nos seus projetos, com o propósito de reduzir o atrito entre as peças em movimento, a fim de obterem maior eficiência mecânica dos motores. A terceira função importante é desempenhar o papel de fluido refrigerante, removendo parte do calor gerado pelo motor (COMPANHIA BRASILEIRA DE PETRÓLEO IPIRANGA).

A presença de um filme lubrificante entre duas superfícies deslizantes reduz a adesão entre elas e, conseqüentemente, o atrito e o desgaste. Quando um lubrificante líquido é utilizado, o mecanismo de lubrificação varia principalmente com a geometria do contato, o acabamento superficial, a carga, a velocidade e as propriedades físicas do lubrificante (COSTA; SPIKES, 2015a). O lubrificante deve ser fornecido continuamente, através de um fluxo adequado e de uma distribuição apropriada, a fim de manter as superfícies em movimento separadas por uma película de lubrificante constante, completa e inquebrável, denominada lubrificação hidrodinâmica (COMPANHIA BRASILEIRA DE PETRÓLEO IPIRANGA). A formação desta película vai depender do tipo de contato, condições operacionais do contato, bem como a natureza química do lubrificante, este conjunto de informações define qual regime de lubrificação está atuando. No próximo item será realizada uma explanação sobre este tema.



## 2.7 Aspectos da Lubrificação

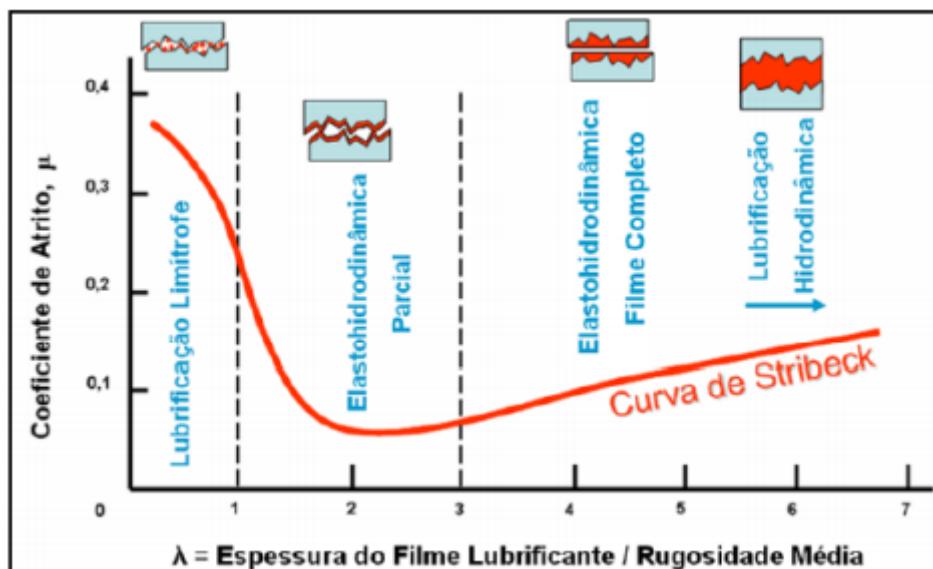
Os lubrificantes são uma parte essencial para o bom funcionamento das máquinas a fim de evitar atritos em duas partes móveis que entram em contato contínuo. Esses lubrificantes são usados para reduzir a atrito e desgaste entre peças e componentes.

Para tanto, é necessário definir o tipo de regime de lubrificação a ser usado, observando a carga, velocidade e a rugosidade das superfícies de deslizamento (DUARTE, 2005). Dessa forma, os regimes de lubrificação são classificados como: hidrodinâmico, elastohidrodinâmico, misto e limítrofe. Estes regimes são bem definidos na curva de *Stribeck* (Figura 1), a qual descreve quatro regimes da lubrificação em relação com o coeficiente de atrito e a condição do filme lubrificante (separação da superfície em razão da rugosidade média).

A característica principal das superfícies é a facilidade de ocorrer uma reação química entre elas e o lubrificante. Essa interação geralmente produz uma camada superficial ou filme que reduz o atrito e o desgaste. Ademais, existe um fator conhecido com parâmetro  $\lambda$ , o qual relaciona a espessura do filme ( $h_{\min}$ ) e a rugosidade média ( $R_a$  ou  $R_q$ ) de uma superfície e se correlaciona com as respostas do atrito, exposta na Curva de *Stribeck* (FARIAS, 2001).

De acordo com esta curva (Figura 1), o  $\lambda$  fornece uma medida do quão possível e severa são as interações das asperezas durante o deslizamento lubrificado. Para  $\lambda > 3$ : um filme completo separa as duas superfícies, o contato entre as asperezas é desprezível e ambos, o atrito e o desgaste, seriam baixos – regime de lubrificação hidrodinâmico. Muitos contatos não-conformes operam com  $1 < \lambda < 3$ , no regime de lubrificação parcial ou mista, em que coexistem os regimes de lubrificação limítrofe e elastohidrodinâmico, e podem ocorrer contato entre as asperezas (FARIAS, 2001).

Figura 1 – Representação da curva de Stribeck



Fonte: Farias (2001)

Pode-se observar que, sob algumas condições a película contínua entre as partes em movimento acaba tornando-se impossível dando origem a lubrificação limítrofe. Neste regime, ocorrem interações químicas entre o lubrificante e a superfície e o produto destas reações tem um papel primordial na eficiência do processo de lubrificação (HSU; GATES 2005).

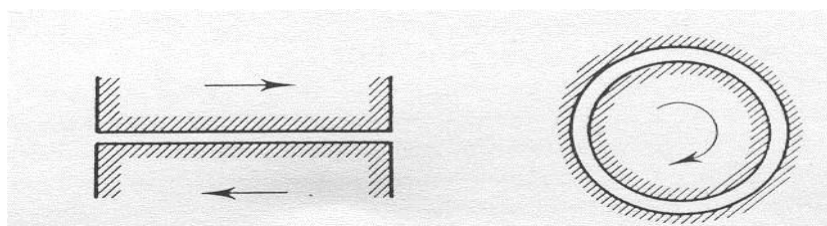
No caso de contatos não-conformes, o mecanismo de lubrificação mais importante é o elastohidrodinâmico (EHD), no qual dois efeitos determinam o comportamento: a deformação elásticas das superfícies e o aumento exponencial da viscosidade do lubrificante devido à alta pressão do contato (COSTA; SPIKES, 2015b).

### 2.7.1 Lubrificação Hidrodinâmica

A lubrificação hidrodinâmica é considerada um dos regimes de lubrificação mais importantes da tribologia devido ao desempenho tribológico que este regime de lubrificação oferece: menor atrito e desgaste. Este tipo de lubrificação ocorre quando duas superfícies em movimento relativo são separadas por uma película de um fluido lubrificante. A lubrificação hidrodinâmica é aquela que ocorre em mancais de deslizamento.

Para que ocorra lubrificação hidrodinâmica, as superfícies opostas devem ser “conformes”, isto é, estas devem ser geometricamente semelhantes, separadas por somente um pequeno espaço, preenchido pelo lubrificante, sobre uma área relativamente grande (Figura 2).

Figura 2- Exemplos de superfícies conformais.



Fonte: Viegas (2010)

Lee e Cheng (1991) revelaram que a espessura do filme lubrificante é contínua na região de contato, porém, na saída do contato existe uma diminuição na espessura.

### 2.7.2 Lubrificação Elastohidrodinâmica

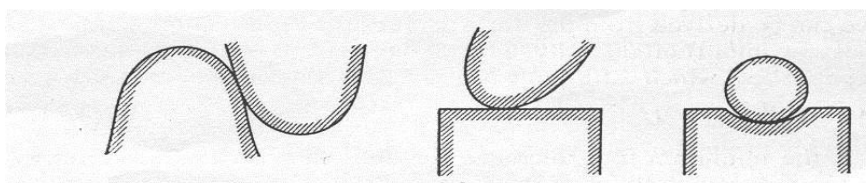
Dowson (1997) procurou estudar sobre esse regime de lubrificação e encontrou na lubrificação elastohidrodinâmica uma proteção para os componentes de máquinas críticas.

Para o regime de lubrificação elastohidrodinâmica (EHL) a característica é a pressão transmitida pelo fluido que é elevada o suficiente deformando elasticamente os corpos. O corpo é pressionado contra o fluido, com uma intensidade tal que causa a deformação elástica do corpo e do contra corpo. Nessas condições, a viscosidade do fluido aumenta, conforme aumenta a carga normal. Segundo Bhushan (2001), as características desse regime dependem da rugosidade da superfície, da pressão do filme fluido, da carga normal, da dureza e da rigidez das asperezas, entre outros aspectos.

Segundo Norton (2004), a lubrificação elastohidrodinâmica é mais difícil de formar um filme completo, pois as superfícies não são conformes e tendem a expelir o lubrificante ao invés de permitir a sua entrada. Para os mancais de deslizamento, a pressão atinge 6 MPa e não se beneficia com o fenômeno do aumento da viscosidade.

Se o contato entre as superfícies não for “conforme”, isto é, envolver nominalmente uma linha ou ponto de contato (ver Figura 3), então a tensão na zona de contato será geralmente muito maior do que aquela encontrada para condições de lubrificação hidrodinâmica.

Figura 3 - Exemplos de contatos não “conformes”.



Fonte: Viegas (2010)

A diferença entre EHL e a lubrificação hidrodinâmica é que no regime de lubrificação elastohidrodinâmico ocorre deformação elástica das superfícies em contato, o contato é não conforme e o regime de lubrificação hidrodinâmico não ocorre essa deformação elástica entre as superfícies e o contato é conforme (QUEIROGA, 2010). Além disso, com o aumento da tensão de contato, aumenta a viscosidade do filme. É importante destacar que, mesmo em condições de EHL, pode ocorrer a formação de um filme fluido pleno de lubrificante que evita, efetivamente, o contato entre as asperezas das superfícies opostas.

### 2.7.3 Lubrificação Limítrofe

Regime limítrofe é a forma mais extrema de lubrificação por filme fino em que toda a carga é suportada pelas asperezas lubrificadas (resultando em deformação plástica e desgaste) por superfícies de filme em nível molecular (ASM Handbook, 1992). Outra definição, de Tabor (1973), diz que a lubrificação limítrofe é dada nas condições de velocidade de deslizamento baixo entre as superfícies e altas cargas (forças) associadas, ocorrendo então um rompimento da camada de óleo que separa as duas superfícies e elas passam a ser separadas apenas por filmes de lubrificante de dimensões moleculares.

A lubrificação limítrofe, comumente chamada de lubrificação de extrema pressão (EP), ocorre quando a temperatura e a pressão de carga são muito elevadas. Os lubrificantes utilizados neste tipo de lubrificação contêm substâncias em cujas estruturas estão presentes

átomos de oxigênio, enxofre, cloro, fósforo ou chumbo. Estes elementos possuem elétrons não-ligantes em suas camadas de valência que atraem fortemente os elementos constituintes das superfícies a serem lubrificadas, formando ligações covalentes. A lubrificação de engrenagens hipoidais, onde se têm elevadas cargas e velocidades de deslizamentos (com altas temperaturas de atrito envolvidas), como, também, a lubrificação do sistema broca de perfuração-parede são exemplos de lubrificação limítrofe (BARRETO, 2006).

Bhushan (2001) explica que na lubrificação limite as forças são transmitidas inteiramente pelos picos de rugosidade da superfície, os quais estão em contato físico um com o outro. O atrito é determinado pelas camadas aderidas à superfície. Segundo Silva (2005), em seus estudos experimentais e simulações numéricas, o coeficiente de atrito tem valores geralmente entre 0,1 e 0,3.

A película de lubrificante é mais fina, permite o contato entre as superfícies de vez em quando. Nos casos em que cargas elevadas, baixas velocidades ou operação intermitente impedem a formação de uma película fluida, é conveniente empregar-se um lubrificante com aditivos de oleosidade ou antidesgaste. Onde as condições são muito severas, e estes aditivos perdem a eficiência, devem ser empregados aditivos de extrema pressão. Para que haja formação de película lubrificante, é necessário que o fluido apresente adesividade, para aderir às superfícies e ser arrastada por elas durante o movimento, e coesividade, para que não haja rompimento da película. A propriedade que reúne a adesividade e a coesividade de um fluido é denominada oleosidade. A água não é um bom lubrificante; sua adesividade e coesividade são muito menores que as de um óleo (SOUSA, 2012).

Gates (2005) relata em seus estudos que as películas de lubrificação limite são críticas na lubrificação para os componentes do motor. O seu mecanismo de formação não é totalmente compreendido devido à falta de compreensão de como a estrutura molecular dos óleos básicos e os aditivos antidesgaste trabalham em conjunto.

Na lubrificação limítrofe, o filme é formado para reduzir o contato metal-metal. Filmes que promovam baixo coeficiente de atrito possuem uma tensão cisalhante bem menor do que a tensão cisalhante do metal.

#### 2.7.4 Lubrificação Elastohidrodinâmica Parcial ou Mista

A lubrificação Elastohidrodinâmica Parcial ou Mista é uma mistura da lubrificação elastohidrodinâmica e limítrofe, esse tipo é encontrado em engrenagens, rolamentos, entre outros (NEALE, 1975).

Nesta situação, parte da carga é suportada por contato superficial direto e parte pelas elevadas pressões geradas em “bolsas” de lubrificante, que se formam (ficam “aprisionadas”) no espaço remanescente inter-rugosidades. Nela, as características de atrito e de desgaste resultantes são determinadas pela viscosidade do lubrificante, mas também pelas suas propriedades químicas, isto é, pela eventual formação de películas protetoras nas respectivas superfícies (KUO *et al.*, 1996).

Além disso, podem distinguir duas situações em que o fenômeno ocorre: em condições de relação carga/velocidade elevada (segmentos/camisas de motores de explosão, guias de deslizamento de máquinas-ferramentas), nos períodos transientes de arranque e/ou paragem de sistemas que, em funcionamento normal, operam em regime de película espessa (NEALE, 1975).

### 2.8 Lubrificantes e Bases Lubrificantes

Paserba et al (1999) afirmam que um bom filme tem que ter uma boa aderência, coesão e ter espessura maior que à rugosidade da superfície, pois, a rugosidade da superfície ( $\lambda$ ) determina as condições de lubrificação, isto é, se irá ou não existir um filme fluido pleno de lubrificante que separe as duas superfícies em contato. A espessura média de filme das superfícies pode ser definida então como na equação 2:

$$\lambda = h_{\min}/\sigma^* \quad (2)$$

Onde,

$\lambda$  é a espessura média de filme da superfície;

$h_{\min}$  é a espessura do filme;

$\sigma^* = \sqrt{R_{q1}^2 + R_{q2}^2}$ , onde:  $R_{q1}$  e  $R_{q2}$  são valores de rugosidade quadrática média de cada superfície.

O filme também funciona redistribuindo as tensões na interface e aumentando a área real de contato fisicamente, suavizando a rugosidade relativa diminuindo assim a pressão de contato.

Os lubrificantes líquidos são os preferidos, devido penetrarem melhor entre as partes móveis pela ação hidráulica. Além de manter essas superfícies separadas, também atuam como agentes removedores de calor. Todos os lubrificantes líquidos são formulados com um ou mais fluidos básicos. O fluido básico usado em formulações de lubrificantes é de aproximadamente 95% e o percentual de aditivos varia de acordo com a aplicação e com o desempenho desejado (MANG, 2001).

## 2.9 Desgaste por deslizamento lubrificado

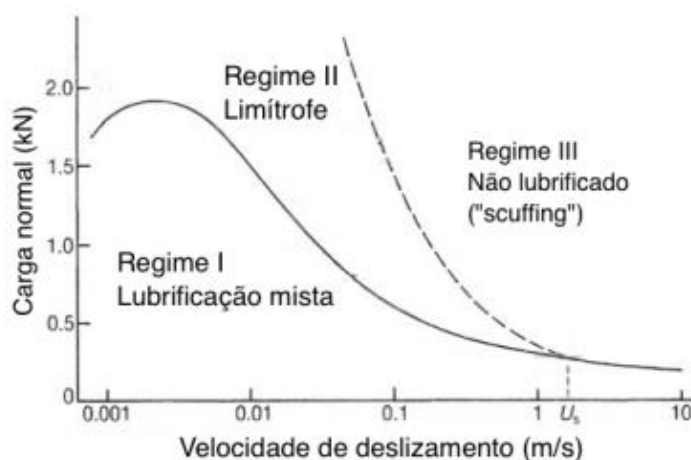
Conforme exposto no item 2.7, a espessura relativa do filme (parâmetro  $\lambda$ ) determina o regime de lubrificação. Em condições de regime hidrodinâmico ou elastohidrodinâmico, há separação completa entre as superfícies, evitando o contato entre as asperezas, e assim a taxa de desgaste tende a ser bastante baixa. À medida que  $\lambda$  assume valores menores que três, porém, algum contato entre asperezas pode ocorrer, caracterizando o regime de lubrificação mista. Nesse caso, a taxa de desgaste será inevitavelmente maior que a existente em condições hidrodinâmicas. As taxas de desgaste tendem a ser ainda maiores para valores de  $\lambda$  menores que a unidade (regime limítrofe); nessa situação, o papel dos aditivos antidesgaste de extrema-pressão assume maior importância na mitigação do desgaste. (HUTCHINGS, 1992)

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

Uma forma de representação de dados de desgaste lubrificado é através do chamado diagrama de transição IRG, desenvolvido pelo *International Research Group on Wear of Engineering Materials* que apresenta a disposição de regimes de desgaste num gráfico com

coordenadas de carga normal e velocidade de deslizamento. (SHIPPER; GEE, 1995). A Figura 4 mostra o exemplo de um desses diagramas para um par consistindo de aço sobre aço (GEE; BEGELINGER; SALOMON, 1984). O diagrama esquemático da Figura 5, ao mostrar uma curva de Stribeck juntamente com um gráfico de coeficiente de desgaste, também permite uma análise interessante do problema. Embora atrito e desgaste não estejam relacionados *a priori*, observa-se, para superfícies em contato íntimo (regimes limítrofe e elastohidrodinâmico) uma tendência à diminuição tanto do atrito quanto do desgaste com o aumento da espessura relativa do filme (diminuição do contato direto entre as asperezas). Tal tendência, porém, não pode ser extrapolada para o regime hidrodinâmico, em que outros fenômenos adquirem importância: o desgaste passa a ser mais dependente da fadiga do material e o atrito, da viscosidade do fluido lubrificante.

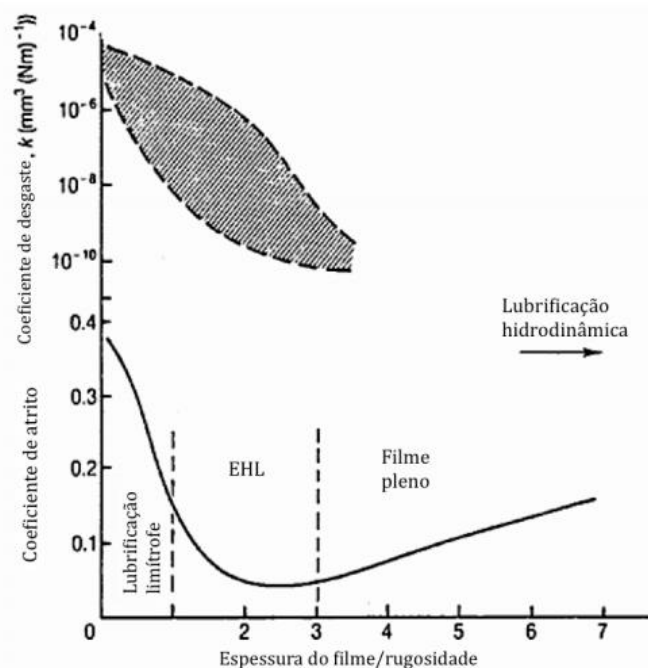
Figura 4– Exemplo de um diagrama de transição de desgaste lubrificado



Fonte: Traduzido de Gee, Begelinger e Salomon, 1984.



Figura 5 – Regimes de lubrificação e desgaste no deslizamento lubrificado de metais em função da rugosidade relativa



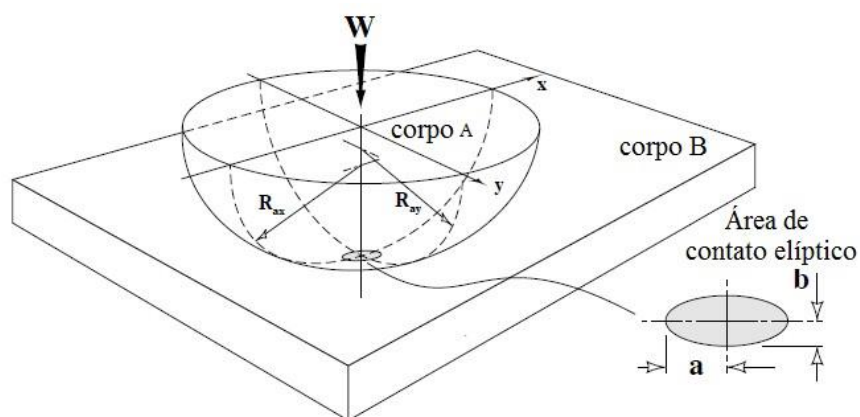
Fonte: Traduzido de Czichos e Habig, 1984

## 2.10 Pressão de Contato de Hertz

Stachowiak e Batchelor (1996) explicam que quando dois corpos entram em contato com uma superfície (plana, côncava ou convexa) sob determinada carga, elas se deformam gerando uma pequena área de contato. Heinrich Hertz (1882) investigou tensões e deformações em lentes vítreas ópticas, definidas como superfícies estáticas convexas, ditas não-conformes, comprimidas entre si, na ausência de atrito (BHUSHAN, 2001).

Segundo Stachowiak e Batchelor (1996), as tensões geradas devido ao contato podem ser determinadas por fórmulas analíticas, baseadas na teoria da elasticidade de Hertz e são simplificadas quando a área de contato é circular (contato esfera-esfera ou contato esfera-plano). Na Figura 6 é esquematizado o contato esfera (corpo A) contra plano (corpo B) e a geometria da área de contato baseado na teoria de Hertz. Com base no esquema apresentado, a distribuição da pressão no contato esfera-plano é a mesma para os dois planos paralelos à ação da carga (x-z e y-z, que atuam nos eixos X e Y, respectivamente).

Figura 6 – Contato esfera-plano sob carga compressiva  $W$  e geometria de dimensão da área  $a$  e  $b$



Fonte: Adaptado de STACHOWIAK e BATCHELOR (1996).

A pressão máxima de contato,  $P_{máx}$  (MPa), depende da área de contato de geometria elíptica como é expressa na Equação 1:

$$P_{máx} = \frac{3}{2} * \frac{W}{\pi ab} \quad (1)$$

em que:

$W$  = carga aplicada (10N)

$a$  = semi largura no eixo X (m);

$b$  = semi largura no eixo Y (m).

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental está dividido em 5 etapas, observadas no fluxograma da Figura 7.

Figura 7- Fluxograma das etapas da metodologia utilizada neste trabalho



As etapas citadas no fluxograma estão descritas nos itens a seguir.

#### 3.1 Preparação dos lubrificantes a partir do óleo sintético

Neste trabalho, foi utilizado um óleo lubrificante de base sintética, os mais utilizados em veículos automotivos no Brasil atualmente. Ao lubrificante foram adicionadas pequenas quantidades de etanol comum e gasolina (1%, 2% e 5%), a fim de verificar os efeitos da presença destes contaminantes com o mínimo de contaminação possível. Estes percentuais foram escolhidos mediante referências já estudadas por Costa e Spikes (2015).

O etanol comum é o álcool hidratado, mistura de álcool e água que precisa ter de 95,1% a 96% de graduação alcoólica. Já a gasolina comum possui em sua mistura de 18 a 27,5% de álcool etílico anidrido combustível e mais de 1% de benzeno. As amostras de combustível, etanol e gasolina, e do óleo lubrificante, foram adquiridos comercialmente.

Foi estabelecida uma quantidade total de óleo lubrificante sintético (10 mL) e com o auxílio de uma balança de precisão do Laboratório de Química – ECT, foram realizadas as proporções para 1, 2 e 5% de combustível (Tabela 1 e 2), em peso.

Tabela 1 - Proporção da gasolina ao óleo sintético

-----	1% (g)	2% (g)	5% (g)
<b>Gasolina</b>	0,108	0,204	0,517
<b>Óleo Sintético</b>	9,924	9,821	9,508

Tabela 2 -Proporção do etanol ao óleo sintético

-----	1% (g)	2% (g)	5% (g)
<b>Etanol</b>	0,113	0,197	0,502
<b>Óleo Sintético</b>	9,890	9,795	9,449

As Tabelas 3 e 4 indicam, respectivamente, as propriedades físicas e químicas do óleo lubrificante sintético e dos combustíveis em estudo, dados estes fornecidos pelos fabricantes.

Tabela 3 - Propriedades Física e Químicas do óleo lubrificante sintético

ENSAIOS	UNIDADE	MÉTODO ASTM	ELAION F50
Grau SAE	-----	-----	5W40
Viscosidade a 100°C	CSt	D-445	14,0
Viscosidade a 40°C	CSt	D-445	80
Ponto de Fulgor	°C	D-92	225
Ponto de Fluidez	°C	D-97	-36
Ponto de Ebulição	°C	D-1160	>400
Densidade a 15°C	g/cm <sup>3</sup>	D-4052	0,889

Fonte: YPF S.A (2014)

Tabela 4 - Propriedades Física e Químicas dos combustíveis

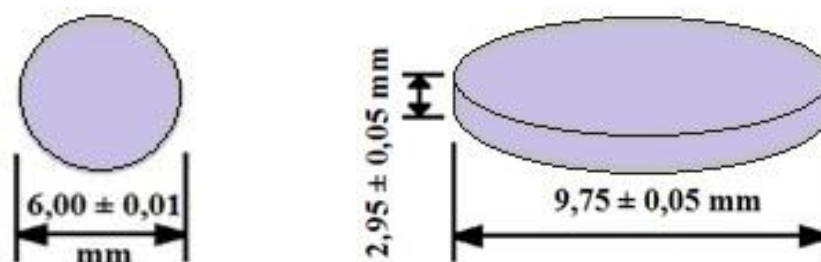
PROPRIEDADES	ETANOL HIDRATADO	GASOLINA COMUM
Ponto de Fulgor	15°C	< - 43°C
Ponto de Ebulição	77°C	>35°C
Densidade	0,8	0,73 – 0,77
Temperatura de auto-ignição	363°C	-----
Viscosidade	1,20cP à 20°C	-----

Fonte: FISPQ (2015)

### 3.2 Preparação do par tribológico esfera e disco plano

Os materiais utilizados para avaliação da lubricidade HFRR dos combustíveis são compostos por disco plano e esfera de aço AISI 52100. O aço é um dos metais que é usado nos componentes do motor, podendo ser encontrado na extremidade dos pistões, pois não cede a altas pressões e temperaturas e revela-se resistente à corrosão; nas cambotas devido à possibilidade de se aligeirar o seu peso e reduzir o tamanho, originando um funcionamento rentável e resistente da cambota; nas válvulas devido à sua capacidade de resistir a altas pressões e temperaturas e por fim, nos cárteres do motor devido a sua grande resistência ao choque. A Figura 8 mostra a geometria do par tribológico esfera de aço AISI 52100 temperado e revenido e disco plano de aço AISI 52100 não tratado, usados nesta pesquisa.

Figura 8 – Geometria do par esfera-plano do ensaio HFRR



Fonte: Farias, 2011

Os discos foram obtidos a partir da usinagem em torno mecânico do Laboratório de Manufatura (NTI/UFRN) e o acabamento superficial destes discos foi realizado no

Laboratório de Caracterização de Materiais (NTI/UFRN) através do uso de lixas (#220 a #1200) atingindo uma rugosidade média de  $R_a = 0,244 \mu\text{m}$  e desvio padrão de 0,07.

Figura 9 – Esfera e disco plano do ensaio HFRR



### 3.3 Avaliação da Rugosidade

As características topográficas de uma superfície são normalizadas pela ANSI e ISO, onde é estabelecido durante o ensaio de rugosidade superficial um comprimento de varredura equivalente a cinco vezes o valor do *cut-off* selecionado, que dependerá do valor de  $R_a$  obtido. As condições superficiais dos discos de aço AISI 52100 foram avaliados através de ensaios de rugosidade portátil da Taylor Hobson® Surtronic 25. Este rugosímetro possui um braço que fica sobre a superfície a ser analisada; e na extremidade do braço localiza-se o apalpador/sensor de diamante de ponta cônica (entre  $60^\circ$  e  $90^\circ$ ) e raio de curvatura de  $2,5 \mu\text{m}$  ou  $10 \mu\text{m}$ , conforme NBR ISO 1279.

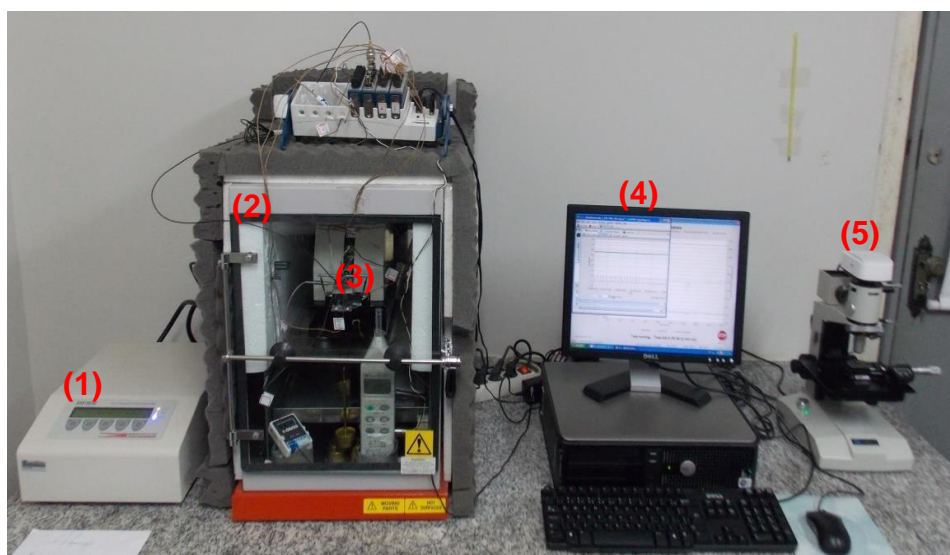
O ensaio de rugosidade foi realizado nas superfícies dos discos antes do ensaio de lubricidade HFRR, cujos resultados deram em média  $0,244 \mu\text{m}$  e desvio padrão de 0,07.

### 3.4 Ensaios tribológicos em bancada HFRR

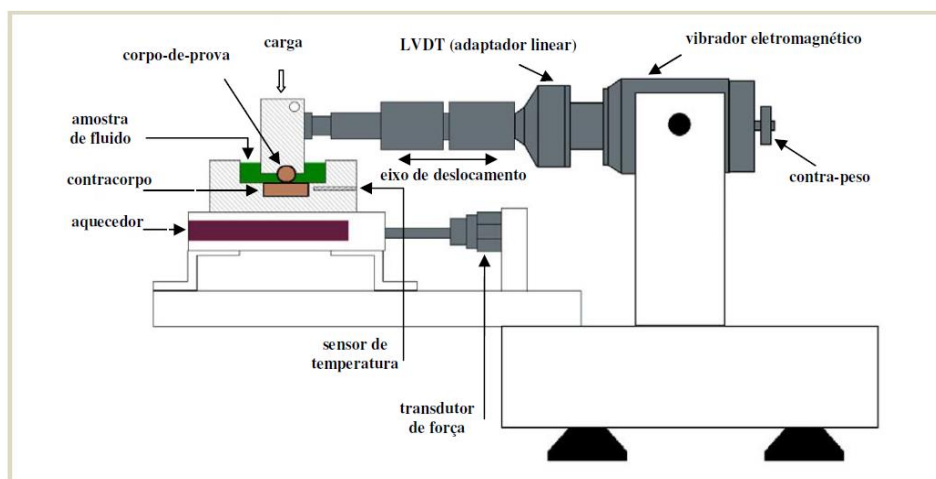
O efeito da contaminação do óleo lubrificante por combustíveis foi avaliada através de ensaios tribológicos na bancada HFRR, sendo os ensaios realizados em triplicata. O equipamento HFRR utilizado neste trabalho foi fabricado pela PCS Instruments®. A figura 10a mostra uma foto do equipamento e seu desenho esquemático (Fig. 10b). Este equipamento está disponível no laboratório de Tribologia e Integridade Estrutural da UFRN. O HFRR é composto por: (1) unidade eletrônica; (2) cabine de controle de umidade e

temperatura; (3) unidade mecânica; (4) computador com software HFRPC e; (5) microscópio óptico com magnitude de 100 vezes. Os componentes (2) e (3) foram conectados à unidade eletrônica, e os componentes (1) e (5) estão interligados ao computador pelas suas interfaces.

Figura 10 – (a) Foto e (b) desenho esquemático da bancada HFRR de avaliação de lubricidade.



(a)



(b)

Fonte: Farias, 2011

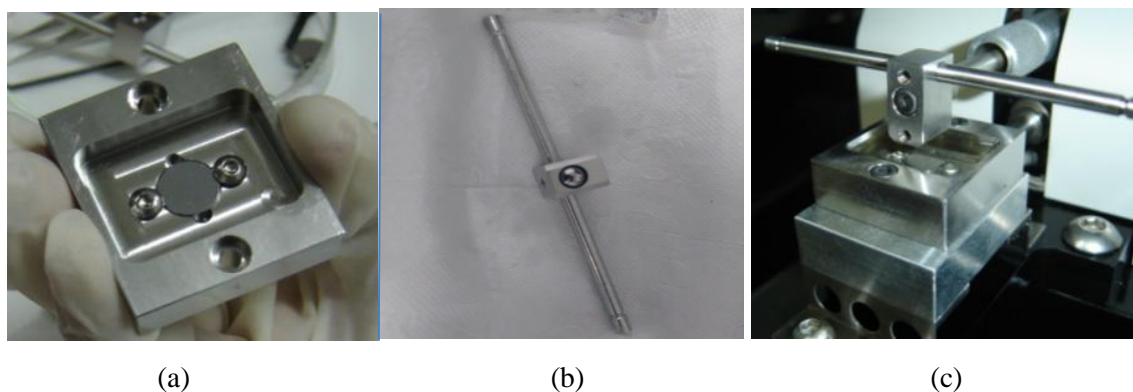
O teste HFRR simula condições extremas de desgaste, onde esferas de aço banhadas com o combustível teste são colocadas em atrito severo. Quando o composto possui

lubricidade, as esferas devem apresentar o mínimo de desgaste ou inferior ao combustível sem aditivos.

A preparação do disco (AISI 52100) foi realizada através de lixamento utilizando lixas com granulações de 220# a 1200#. Após esse procedimento, o disco e a esfera, ambas AISI 52100, foram limpas com detergente, secas e então colocadas num béquer com acetona por 10 minutos. Após este tempo, elas foram secas em ar quente. Ao término da limpeza, a amostra, foi utilizada no teste tribológico.

Logo em seguida, a esfera e o disco foram fixados nos respectivos suportes e conectados à unidade mecânica da bancada HFRR. A esfera foi fixada ao suporte utilizando-se um parafuso para impedir movimentos orbitais; o mesmo procedimento é realizado com o disco utilizando-se dois parafusos diametralmente opostos; em seguida o sensor de temperatura do sistema HFRR foi posicionado a  $1,6 \pm 0,1$  mm do contato esfera-plano e, em seguida, a carga foi aplicada.

Figura 11 - Posicionamento do disco e da esfera nos suportes (a) e (b), respectivamente, e configuração do contato no equipamento HFRR (c).



Fonte: Farias, 2011

A distância total de deslizamento  $X$  percorrida pela esfera e o número de ciclos  $N$  foram calculados conforme a norma ASTM G133 (2010), através das equações 3 e 4, respectivamente:



$$X = 0,002 \times t \times F_n \times L \quad (3)$$

$$N = t \times F_n \quad (4)$$

em que:

t: Tempo de ensaio (5400 s);

$F_n$ : frequência de oscilação (20 Hz, 60 Hz).

No plano laboratorial, para cada fluido combustível (etanol + óleo, gasolina + óleo) foram estudadas três percentuais de contaminação (1%, 2%, 5%) e duas condições de trabalho, como descritas na Tabela 5. Como já mencionado, os ensaios foram conduzidos em triplicata verificando a repetibilidade dos resultados em função do coeficiente de atrito, percentual de filme interfacial, temperatura e diâmetro médio da escara de desgaste (WSD).

Tabela 5 - Condições de ensaio de lubricidade HFRR

Parâmetros	Condição 1	Condição 2
Volume do fluido (mL)	$2 \pm 0,20$	$2 \pm 0,20$
Comprimento do curso (mm)	$1 \pm 0,02$	$1 \pm 0,02$
<b>Frequência de oscilação (Hz)</b>	<b><math>20 \pm 1</math></b>	<b><math>60 \pm 1</math></b>
Temperatura controlada do fluido (°C)	$50 \pm 2$	$50 \pm 2$
Carga aplicada (N)	$10 \pm 1$	$10 \pm 1$
Duração do Ensaio (min)	$90 \pm 0,1$	$90 \pm 0,1$
Número de megaciclos	0,108	0,324

Esses parâmetros foram escolhidos devido às limitações do equipamento e para simular uma lubrificação mais severa (condição 1) e outra mais suave (condição 2) mais

próximas do real. O equipamento suporta 10 N de pressão, até 60°C de temperatura e 1 ou 2 mm de deslocamento. Dessa forma foi definida duas condições diferentes variando somente a frequência de baixa (20 Hz) para alta (60 Hz), alta pressão (10 N), menor deslocamento, uma alta temperatura nos limites do equipamento (50°C) e um tempo de 90 minutos.

### **3.5 Análises morfológica e química da esfera e do disco após ensaios de lubricidade**

A análise do desgaste teve como objetivo analisar a morfologia da superfície desgastada do disco. As escaras geradas nas esferas de aço AISI 52100 foram examinadas por MO com microscópio óptico do sistema HFRR (Meiji Techno, modelo ML7000). As superfícies das escaras dos discos foram analisadas por MEV (Hitachi, modelo TM300) e EDS (Hitachi, SwiftED 3000) no Laboratório de Caracterização Estrutural dos Materiais – UFRN. Para uma análise mais detalhada da morfologia das superfícies dos corpos de prova ensaiados no HFRR foi utilizado o Microscópio de Força Atômica (MFA). Tal análise permitiu um retrato mais preciso, com relevo tridimensional, de uma pequena parte (em escala manométrica) da superfície do corpo de prova na área desgastada pelo ensaio HFRR, fornecendo parâmetros da rugosidade superficial.

### **3.6 Caracterização físico-química dos lubrificantes sintetizados**

#### **3.6.1 Composição Química por Infravermelho**

A espectroscopia FTIR (Infravermelho com Transformada de Fourier, do inglês *Fourier Transform Infrared*) identifica a condição do óleo de base e também a depleção dos aditivos do óleo lubrificante. As contaminações também podem ser detectadas em comparação com o óleo novo através de pequenas diferenças. O espectro do óleo de base é como uma impressão digital. A análise química por FTIR é uma ferramenta poderosa na investigação e controle de qualidade da indústria petroquímica. A FTIR tem sido utilizada em duas áreas de interesse na caracterização dos óleos usados: determinação de transformações químicas na amostra (PEREIRA, 2015). As análises foram realizadas na região do infravermelho médio (4000 a 400 cm<sup>-1</sup>). Utilizou-se uma célula líquida equipada com cristal de ZnSe. O tamanho do foco na amostra geralmente varia de 0,5 a 10 mm. Os divisores de feixe são escolhidos de acordo com a região espectral de trabalho. As velocidades de

varredura do espelho móvel geralmente se encontram na faixa de 0,01 a 3,1 cm/s, que permite a obtenção de um espectro completo na região standard de 0,2 s. A resolução em número de onda para as configurações standard está na faixa de 0,2 a 5  $\text{cm}^{-1}$  (ALVES, 2009), sendo a utilizada a de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.6.2 Análise Química do aço AISI 52100 do disco e dos óleos estudados por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)**

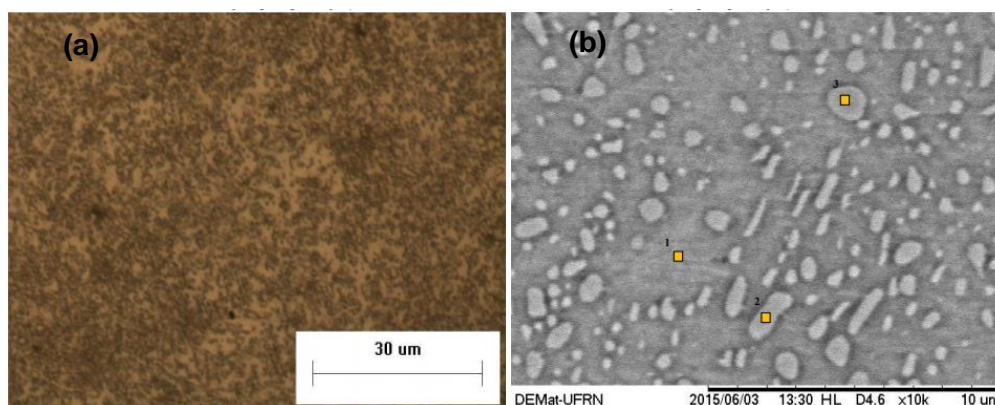
As análises realizadas pelo método fluorescência de raios X (FRX) têm por finalidade analisar elementos quantitativamente e qualitativamente além de se basear na produção e detecção de raios-X. Essas radiações eletromagnéticas de alta frequência tem comprimento de onda na faixa de 0,003 a 3nm, produzidos pelo fenômeno fotoelétrico, emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com elétrons, prótons, raios-X ou gama com energias apropriadas. A radiação eletromagnética incidente interage com a amostra, ocorrendo absorção, emissão e espalhamento de radiação eletromagnética. É uma técnica muito versátil, podendo ser aplicada em diversas amostras, incluindo as de estado sólido e líquidas, sem necessitar de tratamento exaustivo para a preparação destas matrizes, e também oferecendo a grande vantagem de ser uma técnica analítica não destrutiva (SKOOG *et al.*, 2009 e SANTOS *et al.*, 2013). Assim, na análise por fluorescência de raios-X existem três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios-X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios-X.

A análise foi feita com 2 mL de cada amostra dos óleos com e sem contaminação no equipamento EDX-720/800HS *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer* da Shimadzu no laboratório de Caracterização Estrutural dos Materiais da UFRN. Além disso, foi também realizada a análise química do disco de aço AISI 52100, com o objetivo de identificar sua composição química e assim poder correlacionar com os elementos químicos encontrados nos óleos.

A análise morfológica dos materiais é um processo realizado utilizando-se microscópio. Segundo Farias (2011), pode-se verificar a presença de ferrita (matriz) e a cementita esferoidizada (fase dispersa – partículas escuras) na microestrutura do material do disco de aço AISI 52100 por Microscopia Óptica e por MEV nas Figuras 12 (a-b). O EDS foi

aplicado para identificar, de forma qualitativa os elementos químicos presentes na microestrutura dos pontos identificados na Figura 12b, cujos percentuais mássicos estão disponíveis na Tabela 6.

Figura 12 – Micrografia do disco de aço AISI 52100 (a), MEV do disco de aço AISI 52100: (1) ferrita e (2 e 3) cementita esferoidizada (b).



Fonte: Farias (2011)

Tabela 6 – Composição química do aço AISI 52100 dos pontos identificados na Fig. 12 (a,b)

Pontos	1	2	3
Elemento	Massa %	Massa %	Massa %
Ferro	95,527	93,501	95,823
Alumínio	2,677	3,145	2,041
Cromo	0,876	1,985	1,556
Magnésio	0,555	0,292	0,335
Silício	0,195	0,778	0,101
Manganês	0,171	0,299	0,144

Ainda de acordo com Farias (2011), na Tabela 6, os pontos 2 e 3 apresentam percentuais de cromo mais elevado que no ponto 1 (ferrita), isto porque a fase ferrítica é composta basicamente por ferro; assim, maiores teores de cromo encontram-se na fase dispersa 2 e 3 (cementita esferoidizada).

Luzginova (2008) apud Marcomini (2012), ao estudar o aço AISI 52100 e aplicar diversos tratamentos térmicos, também encontrou a ferrita e a cementita esferoidizada como fases da microestrutura na condição não temperada.

As partículas de cementita esferoidizadas (Figuras 12a e 12b) são benéficas para a tenacidade à fratura. Para Marcomini (2012), essa vantagem é verificada principalmente quando as partículas de segunda fase apresentam diâmetro entre 0,4  $\mu\text{m}$  e 0,7  $\mu\text{m}$ . segundo relatado por Berns (2003), estas partículas mais grosseiras estabelecem um maior espaçamento entre elas, o que favorece a tenacidade deste material.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1 Avaliação tribológica dos lubrificantes contaminados**

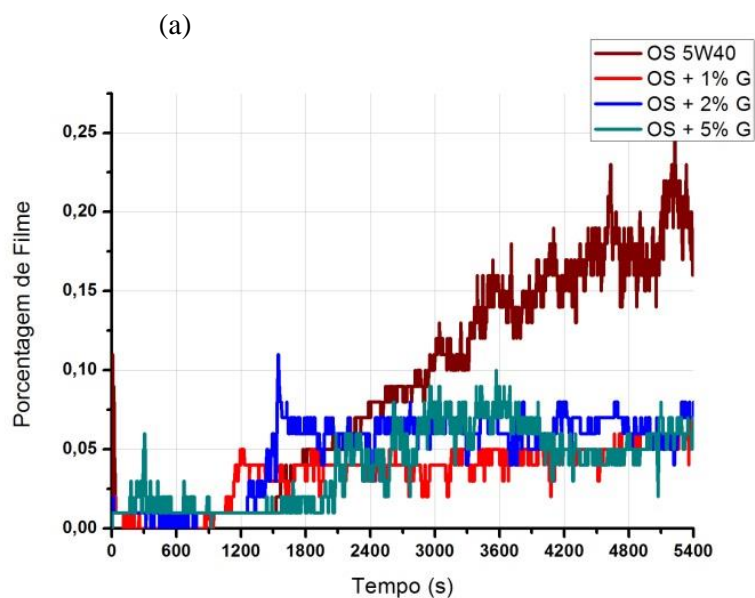
Os ensaios tribológicos foram realizados no tribômetro HFRR. Esse teste tribológico teve como objetivo principal analisar desgaste, coeficiente de atrito e formação de filme em duas condições: baixa (condição 1) e alta (condição 2) frequência.

A seguir, são apresentados os gráficos com as curvas de porcentagem do filme e coeficiente de atrito para os ensaios realizados com o óleo lubrificante, óleo + etanol e óleo + gasolina (para 1%, 2% e 5%) convencional, para as condições 1 e 2.

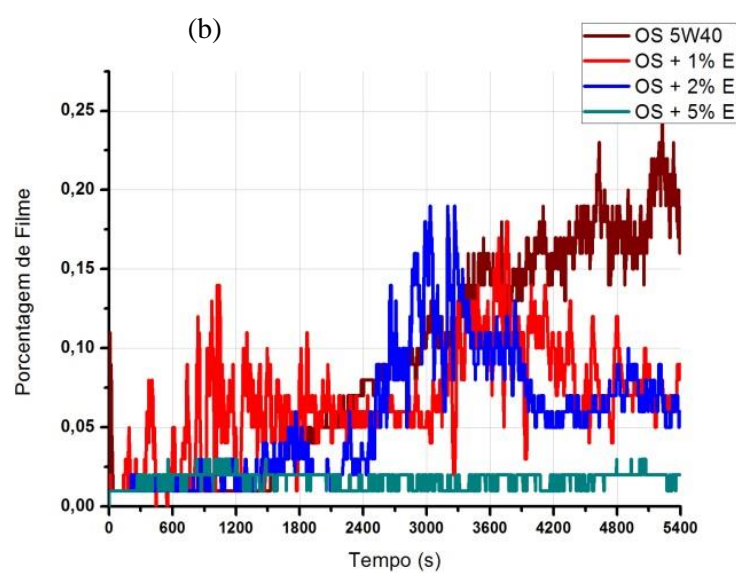
#### **4.1.1 Percentual de Formação de Filme**

Analisando o percentual de filme nos lubrificantes estudados e comparando-se o óleo lubrificante sem contaminação com os óleos lubrificantes com contaminação, percebe-se uma diminuição do percentual de filme.

Figura 13 – Percentual de filme nos lubrificantes estudados a 20 Hz: (a) óleo lubrificante + gasolina; (b) óleo lubrificante + etanol.

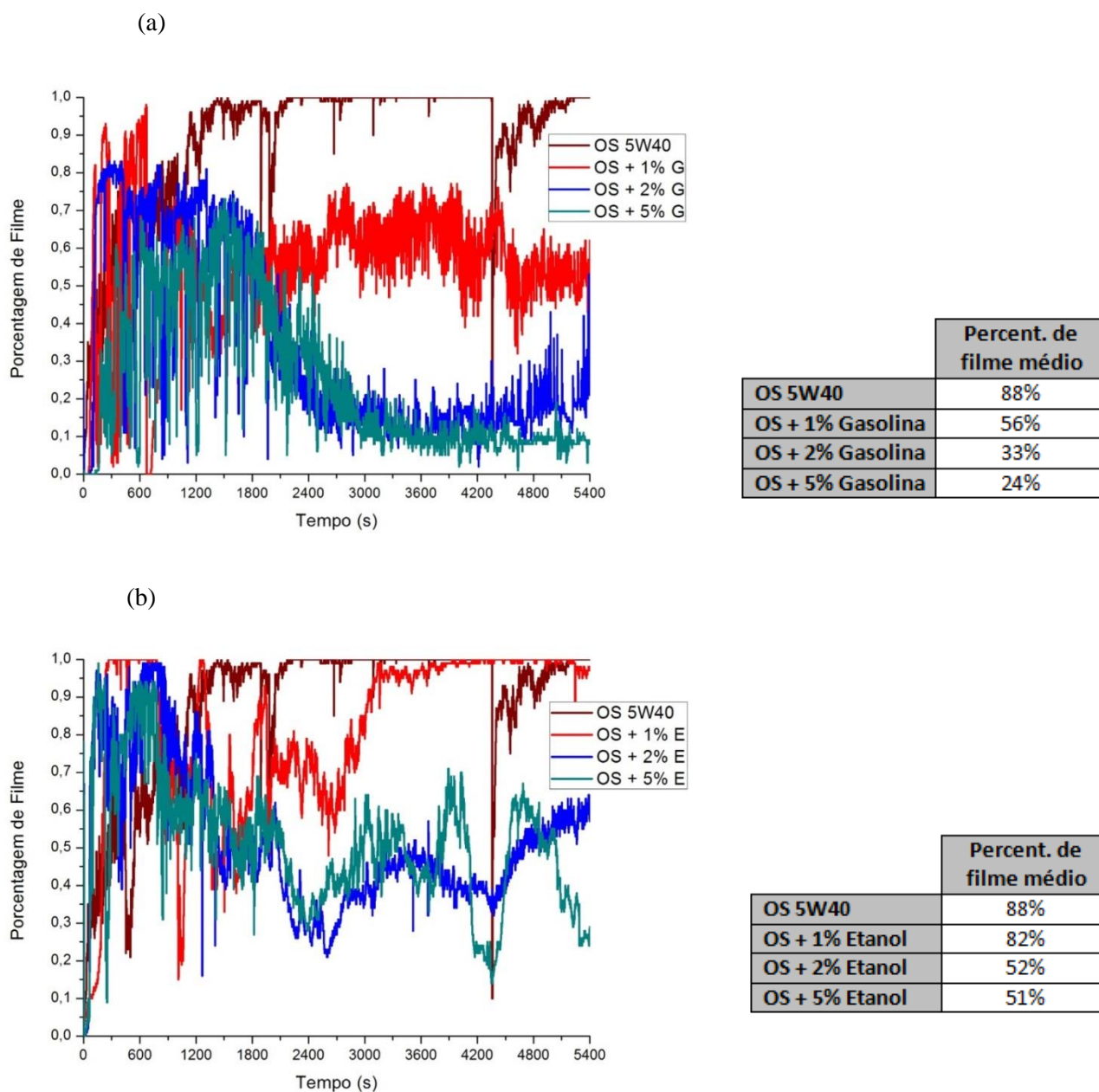


	Percent. de Filme Médio
OS 5W40	9%
OS + 1% Gasolina	4%
OS + 2% Gasolina	5%
OS + 5% Gasolina	6%



	Percent. de Filme Médio
OS 5W40	9%
OS + 1% Etanol	7%
OS + 2% Etanol	6%
OS + 5% Etanol	2%

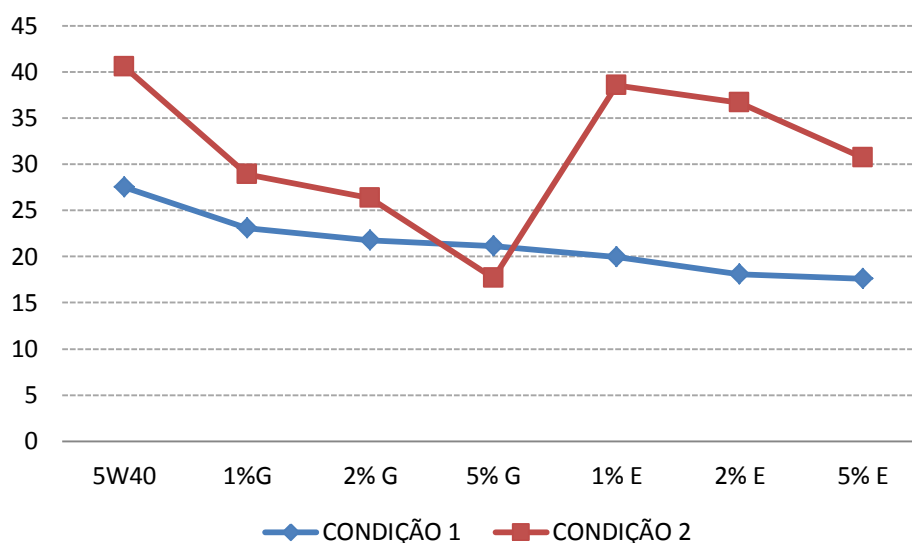
Figura 14 - Percentual de filme nos lubrificantes estudados a 60 Hz: (a) óleo lubrificante + gasolina; (b) óleo lubrificante + etanol.



Essa diminuição é caracterizada pela possível inibição de aditivos do tipo ZDDP (*Zinc Dialkyl Dithio Phosphate*) de extrema pressão (EP) leve, encontrados em óleos sintéticos, que na presença de hidroperóxidos (produtos da oxidação do óleo), tem a sua ação de formação de tribofilme protetor das superfícies impedida (COSTA, SPIKES, 2015a) como verificado nas

análises realizadas pelo método de fluorescência de raios X – FRX (Figura 15), que tem por finalidade analisar elementos quantitativamente e qualitativamente.

Figura 15 – Quantidade de zinco (Zn) encontrada nos óleos contaminados e não-contaminados para as condições 1 (a) e 2 (b) determinado por FRX.



Com relação aos óleos lubrificantes contaminados, observa-se que o percentual de filme, para a condição 1 (frequência 20 Hz), tende a aumentar com o aumento do percentual de contaminação da gasolina (Figura 13), isso se caracteriza, por ela ter maior oleosidade e ser mais compatível com o óleo lubrificante. Uma vez que são alcanos, ambos possuem apenas ligações C-C e C-H, portanto são apolares e assim solúveis em compostos orgânicos. Além disso, existe um período inicial em que o percentual de filme permanece constante, isso ocorre devido ao filme estar aderindo-se à superfície. Para a gasolina, a diminuição no período inicial de formação de filme é visível apenas para 5%, indicando que a gasolina ajuda na formação de filme.

Em contrapartida, o percentual de filme tende a diminuir com o aumento do percentual de contaminação do etanol (Figura 14b), isso se caracteriza pelo fato dos álcoois compreenderem uma grande família de compostos orgânicos que possuem uma hidroxila (OH) ligada a um carbono saturado. Essas ligações C-O e O-H são polares, e isso responde grande parte pela reatividade dos álcoois. Isso pode também justificar uma menor aderência



do filme sobre a superfície metálica. Além disso, a contaminação com 5% de etanol torna-se um teor crítico, promovendo uma mudança considerável no desempenho da mistura.

Costa e Spikes (2015a) mostraram que o etanol interfere com a formação do tribofilme de ZDDP mecânico. Além de desacelerar a sua formação, aparentemente a presença de etanol hidratado, interfere na sua estabilidade.

Para a condição 2, e de acordo com a Curva de Stribeck (Figura 1), o aumento da frequência (60 Hz) para uma mesma quantidade de carga (10N), faz com que o filme lubrificante torna-se mais espesso (Figura 14). Com isso, observa-se que a formação de filme ocorre em aproximadamente 600s, mas apresenta instabilidade. Apenas para o óleo sem contaminação há uma melhora na estabilidade durante a formação de filme. Já para os óleos contaminados a instabilidade na formação do filme está presente, praticamente, durante todo o ensaio, independentemente da concentração de gasolina e etanol. Esta instabilidade pode estar atrelada a contaminação do óleo com combustíveis e ao aumento dessa contaminação.

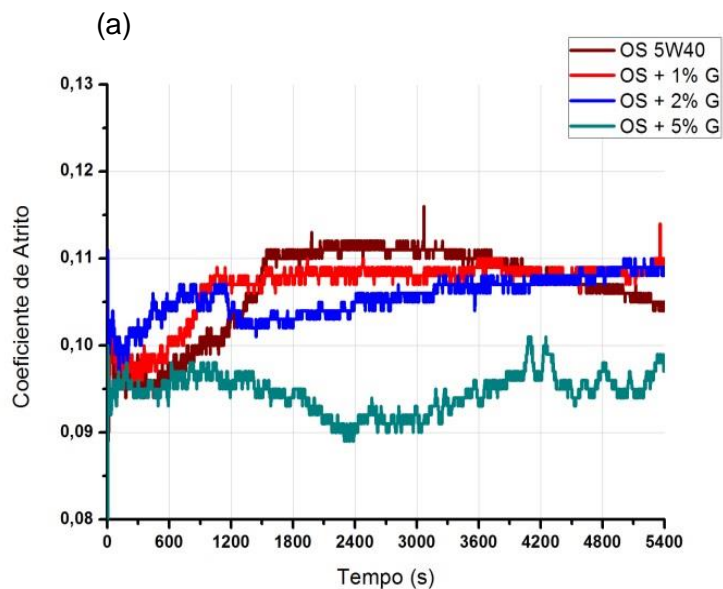
Além disso, pôde-se observar, também, que a mistura do óleo lubrificante com os combustíveis desencadeou a formação de uma emulsão presente tanto na condição 1 quanto na condição 2. Porém, para a condição 2, a estabilidade dessa emulsão, ou seja, a capacidade de se manter homogênea durante um determinado período de tempo durou pouco.

Ademais, em todos os óleos, e em ambas as condições, houve algumas oscilações de formação de filme durante o ensaio. O que aconteceu foi que ocorreu a formação de filme, mas também a remoção desse filme durante o movimento alternado (*reciprocating*). Há a hipótese de que quando ocorre o movimento, ida e volta das superfícies em contato, forma-se o filme fino, protegendo as superfícies e, em seguida, quando a película é rompida, ocorre contato direto dessas superfícies causando um desgaste abrasivo

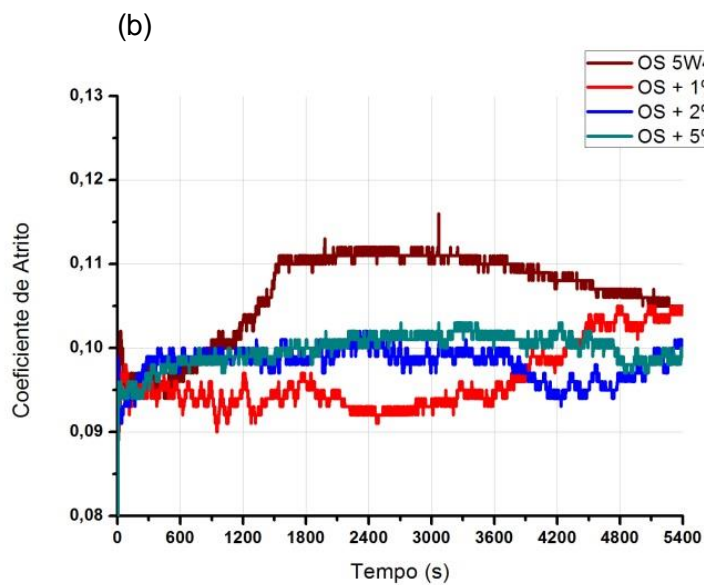
#### **4.1.2. Coeficiente de Atrito**

Conforme observado nas Figuras 16 e 17, os coeficientes de atrito obtidos pelo ensaio HFRR dos combustíveis tiveram uma característica distinta entre os óleos contaminados com gasolina e os óleos contaminados com etanol.

Figura 16 - Coeficientes de atrito em funções do tempo lubrificados a 20 Hz: a) Óleo lubrificante + Gasolina; b) Óleo lubrificante + Etanol.

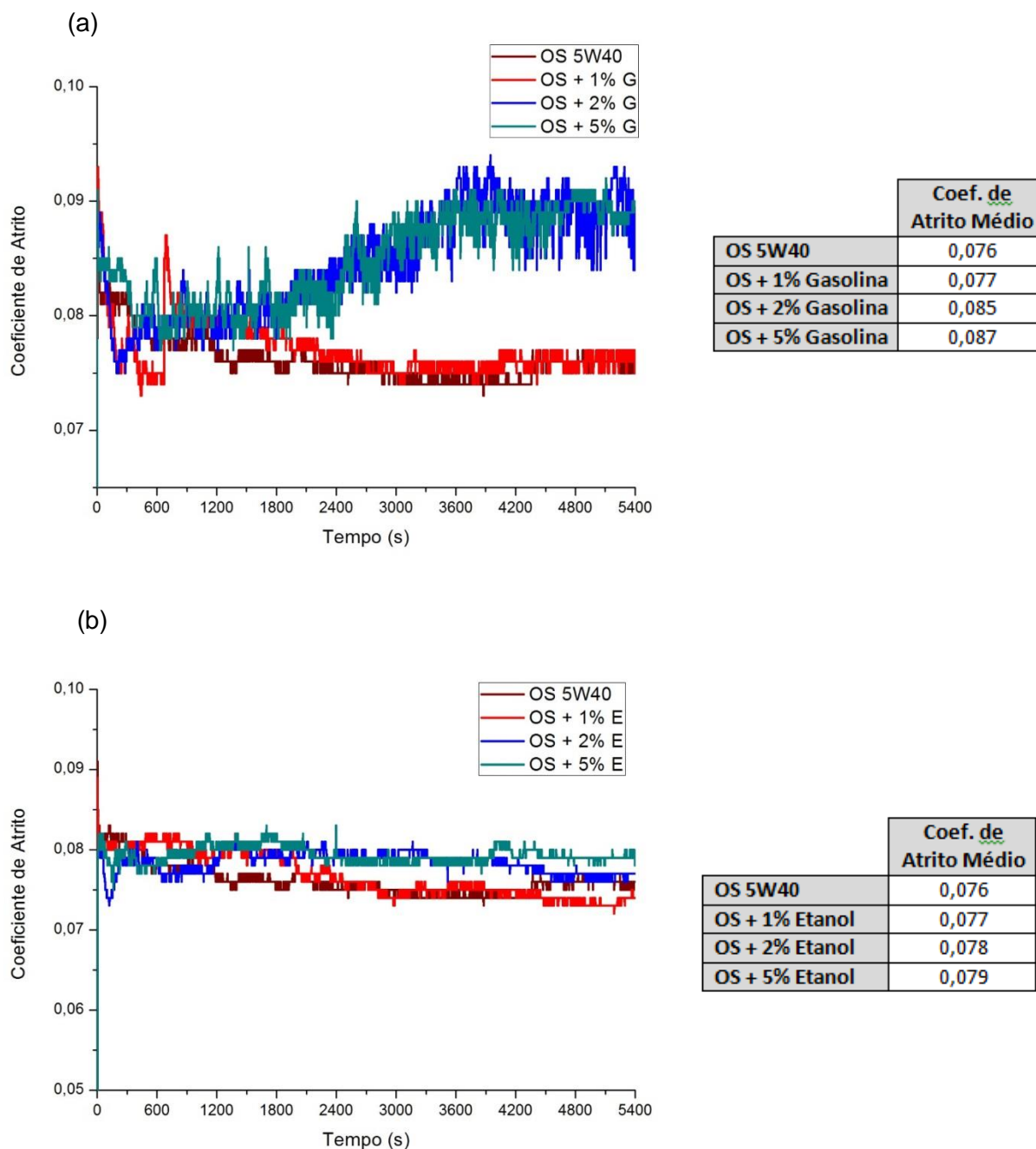


	Coef. de Atrito Médio
OS 5W40	0,106
OS + 1% Gasolina	0,107
OS + 2% Gasolina	0,106
OS + 5% Gasolina	0,095



	Coef. de Atrito Médio
OS 5W40	0,106
OS + 1% Etanol	0,096
OS + 2% Etanol	0,098
OS + 5% Etanol	0,1

Figura 17 - Coeficientes de atrito em funções do tempo lubrificadas a 60 Hz: a) Óleo lubrificante + Gasolina; b) Óleo lubrificante + Etanol.



Em se tratando dos gráficos de coeficiente de atrito para a condição 1 (Figura 16), o desempenho do lubrificante sintético sem contaminação apresenta um valor alto, enquanto que, com a adição de gasolina e etanol, o coeficiente de atrito tem uma ligeira diminuição,

porém, a gasolina obteve melhor afinidade com o óleo sintético alterando pouco suas propriedades de lubrificação, principalmente para as concentrações de 1 e 2%. Tendo o percentual de 5% como um teor crítico. O comportamento do atrito apresenta uma resposta que corresponde à formação da película entre os contatos, de acordo com as condições de lubrificação limite.

De acordo com Costa e Spikes (2015a), em regiões de lubrificação limite a presença de etanol promove a formação de uma camada limite que não estava presente para o óleo não contaminado. Isto foi acompanhado por uma ligeira redução do atrito. Uma possível explicação para a formação desta camada limite poderia ser a reação ou deposição de produtos de oxidação do etanol devido ao contato com a superfície metálica quente, fato comprovado, também, por Costa e Spikes (2015a), em que foram realizadas medições da espessura de filme para óleos bases contaminados com etanal e ácido acético, que são o primeiro e segundo produtos de oxidação do etanol, respectivamente. Estes resultados mostraram filmes limites para o etanal muito parecidos com os produzidos com o etanol, os quais tornaram a hipótese de oxidação mais convincente.

Entretanto, pode-se verificar que com o acréscimo no percentual de contaminação, o coeficiente de atrito para a mistura óleo + etanol tende a aumentar. De acordo com as Figuras 13b e 14b, este resultado já era esperado, uma vez que o percentual de filme para este caso (5% de etanol) é menor (média de 2% e 51% de filme para a condição 1 e 2, respectivamente).

Em contrapartida, nas misturas óleo + gasolina (Figuras 13a e 14a) houve uma diminuição no coeficiente de atrito, resultado já esperado devido ao desempenho da formação da película entre os contatos (Figuras 11a e 12a) e da mistura ser miscível e a viscosidade menor.

Os resultados observados na Figura 17 demonstraram que a dinâmica do fluxo de combustível no contato esfera-disco plano também é influenciada pela frequência de deslizamento. Notou-se desta forma, que o aumento da frequência de deslizamento nos

ensaios para a condição 2 contribuíram no aumento da instabilidade do coeficiente de atrito, principalmente para o óleo contaminado com a gasolina.

Além disso, foi observado que tanto para os óleos contaminados com gasolina quanto com etanol, houve uma diminuição do coeficiente de atrito com relação a condição 1. Esta redução, segundo Constantine, Wang e Terrel (2013) é devido, principalmente, a transição do regime de lubrificação limítrofe para o hidrodinâmico. Em contrapartida, considerando apenas a condição 2, com o aumento do percentual de contaminação, os coeficientes de atrito tenderam a aumentar. Porém, para os óleos contaminados com etanol os valores foram menores, comparados ao da gasolina, devido ao fato do etanol possuir uma maior acidez capaz de gerar uma corrosão superficial na peça deixando-a mais lisa. Além da alta temperatura realizada no ensaio contribuir para a evaporação do etanol.

A lubrificação limítrofe é reduzida drasticamente conforme a velocidade aumenta, criando um melhor filme lubrificante entre as superfícies em movimento. Uma vez que o potencial de contato é reduzido e a espessura do filme é aumentada, o coeficiente de atrito cai para uma condição chamada de lubrificação mista.

Quanto as reduções ou elevações dos valores de coeficientes de atrito que ocorrem durante o deslizamento com esses combustíveis (Figuras 11 e 12), Maru *et al* (2014) atribuíram tal comportamento à mudança dos mecanismos de atrito que se reflete no tamanho da escara de desgaste. Assim, uma correlação foi percebida entre o atrito e o desgaste, onde as superfícies homogêneas, com poucas irregularidades e baixa incidência de óxidos na escara, foram as que apresentaram os menores coeficientes de atrito.

#### **4.1.2 Análise da Escara de Desgaste das Esferas**

A lubricidade dos óleos com e sem contaminação, para a condição 1, foi avaliada pelos valores médios WSD da escara de desgaste na esfera após ensaios em bancada HFRR (3 repetições), conforme parâmetros estabelecidos na tabela 5.

As normas que avaliam a lubricidade de um lubrificante consideram o diâmetro médio das escaras (marcas) de desgaste calculado a partir do tamanho (largura x altura),

analisada no microscópio óptico (amplitude de 100 vezes), como pode ser apresentado na Figura 18.

O comportamento da lubricidade WSD para, a condição 1, do óleo sintético contaminado com gasolina, reforça a sua característica mais lubrificante em relação aos demais óleos contaminados com etanol, em que se observa a evolução dos desgastes com o aumento do percentual de contaminação, porém uma redução no diâmetro do desgaste da esfera - WSD, pode ser justificada pela diminuição da área pontual. Esse desgaste é mais evidente na trilha central da escara, pois a pressão de contato e o atrito gerado foram mais elevados nesta área.

Em se tratando do óleo contaminado com etanol, é evidente que há um desempenho mais severo. Este resultado mostra que o etanol não apresenta uma boa capacidade anti-desgaste quando combinado com o lubrificante, ao contrário, estas partículas aumentam o desgaste. Estes fatos são perceptíveis nas imagens das escaras (Figura 18) em que se observa a evolução dos desgastes com o aumento do percentual de contaminação, assim como um aumento no diâmetro de desgaste da esfera - WSD. Sendo também mais evidente na trilha central da escara, pois a pressão de contato e o atrito gerado foram mais elevados nesta área.

Em contrapartida, para a condição 2 (frequência 60 Hz), o comportamento da lubricidade WSD do óleo sintético com etanol e do óleo sintético com gasolina demonstra uma evolução, em ambos, dos desgastes com o aumento do percentual de contaminação.

Figura 18 – Imagens das escaras de desgaste das esferas evidenciando sua evolução em função das contaminações, para a condição 1 (frequência 20 Hz).

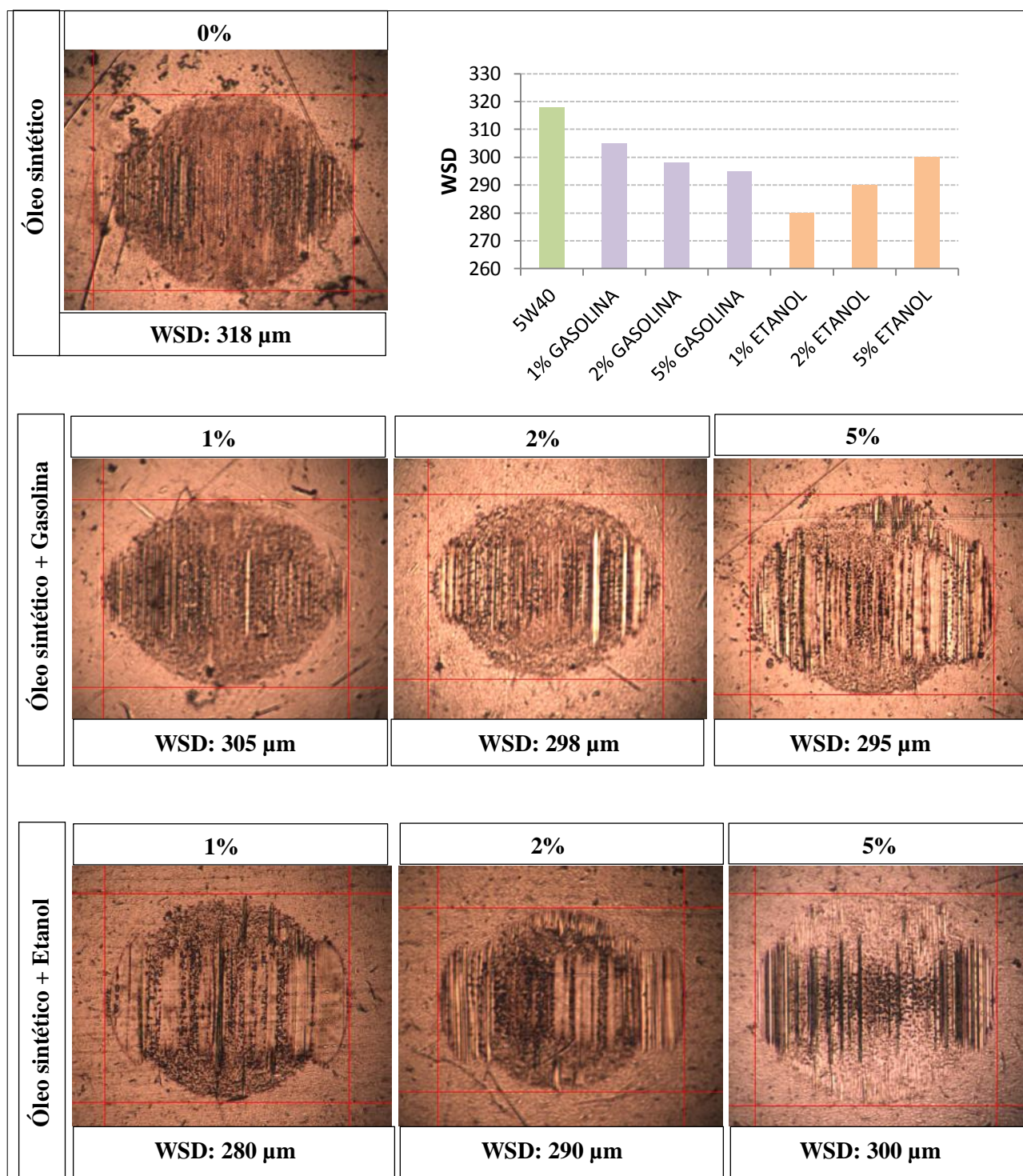
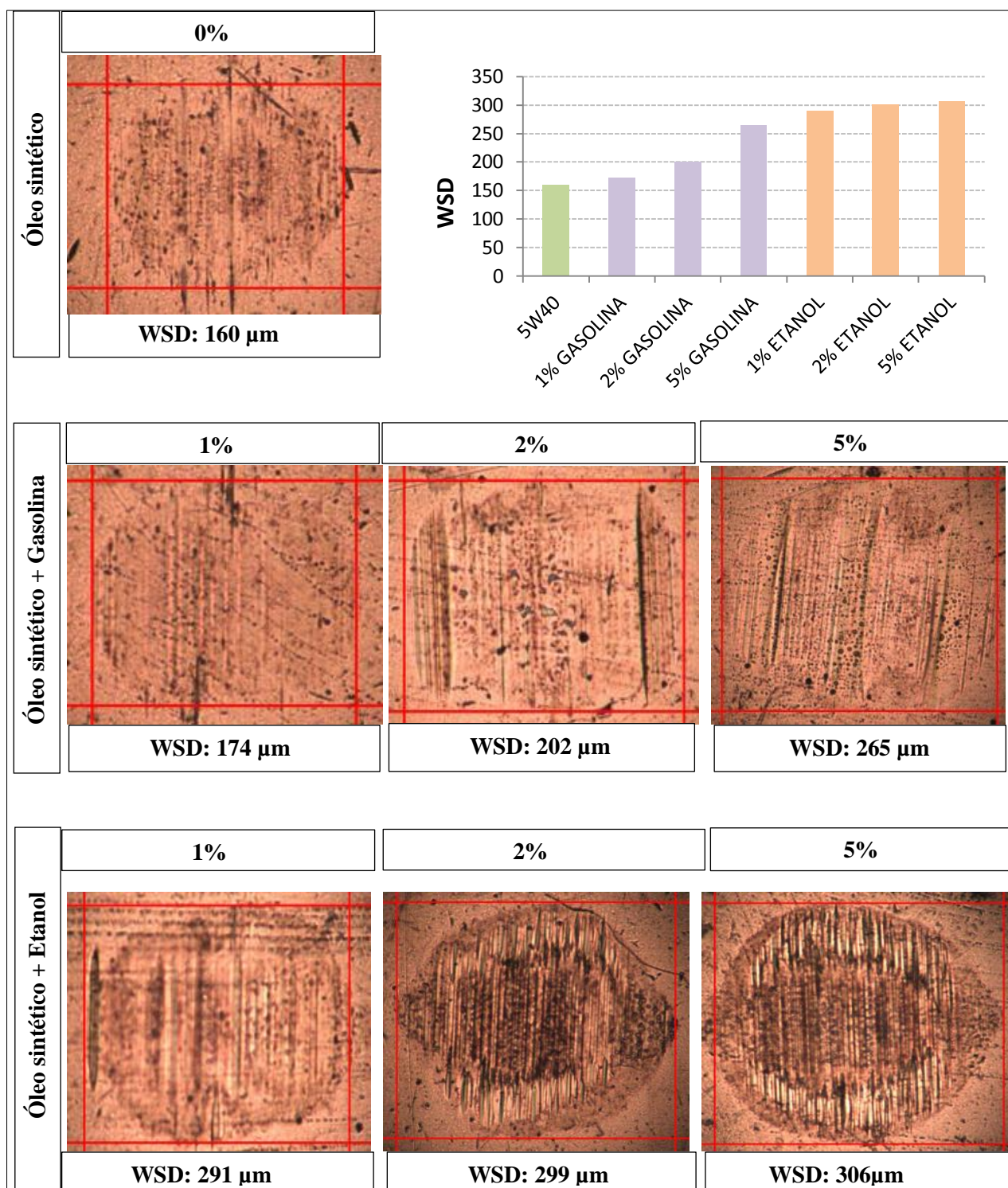




Figura 19– Imagens das escaras de desgaste das esferas evidenciando sua evolução em função das contaminações, para a condição 2 (frequência 60 Hz).





Percebeu-se que, de uma forma geral, o número de ciclos (a duração do ensaio associado à frequência de deslizamento) exerceu uma influência significativa para a condição 2 (Figura 19) esse aumento da frequência no deslizamento, segundo Constantine, Wang e Terrell (2013), colabora para a elevação da taxa de desgaste e aumento da escara em tamanho, uma vez que em baixas velocidades, as partículas ficam aprisionadas na zona de contato. Portanto, considera-se que na condição de ensaio a frequência de 60 Hz foi mais severa para a evolução do desgaste do que a 20 Hz, em se tratando dos óleos contaminados com etanol.

Além disso, os estudos de Godet (1990) tem mostrado que as partículas de desgaste podem, conseqüentemente, atenuar o desgaste em processo nas superfícies em contato, as quais ocorrem mais comumente a baixas frequências de deslizamento. Em contrapartida, em elevadas frequências, as partículas de desgaste (*debris*) são mais facilmente ejetadas da interface de contato, resultando em danos mais significativos de desgaste. Ademais, quando esses *debris* permanecem na região de contato, eles podem reagir triboquimicamente para formar filmes nas superfícies em contato.

Nas Figuras 18 e 19 as escaras geradas nas esferas apresentaram uma morfologia típica do mecanismo de desgaste por abrasão, principalmente o sulcamento, bastante evidente para a condição 1 e com os óleos contaminados com etanol, além de regiões escuras, que segundo resultados observados por Maru *et al.* (2014), estão associadas ao fenômeno de desgaste tribooxidativo protetor, intensificado pela temperatura na região de contato atribuídos, e, conforme Haseeb *et al.* (2010), à geração de compostos inorgânicos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita).

## **4.2 Análises Complementares do Contato Tribológico**

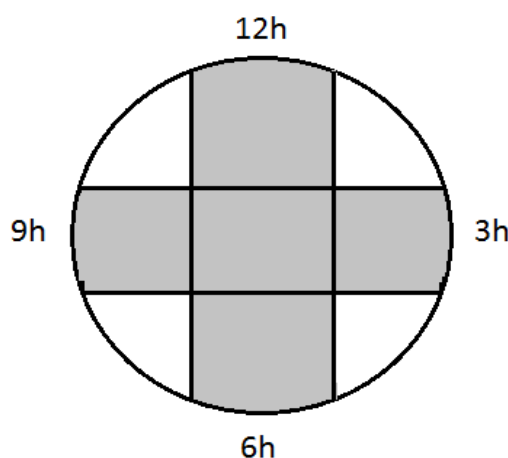
### **4.2.1 Análise Morfológica do Desgaste nos Discos de Aço AISI 52100**

Maru *et al.* (2014) reforçam a necessidade de se avaliar o desgaste do contracorpo (disco plano) usado no método HFRR, uma vez que a norma ASTM D6079 considera apenas o valor da escara de desgaste da esfera como parâmetro de avaliação da lubricidade. Deste modo, a determinação completa da lubricidade dos combustíveis também deve envolver a

análise do desgaste do contracorpo (SUKJIT e DEARN, 2011; SULEK, KULCZYCKI e MALYSA, 2010; XU *et al.*, 2010).

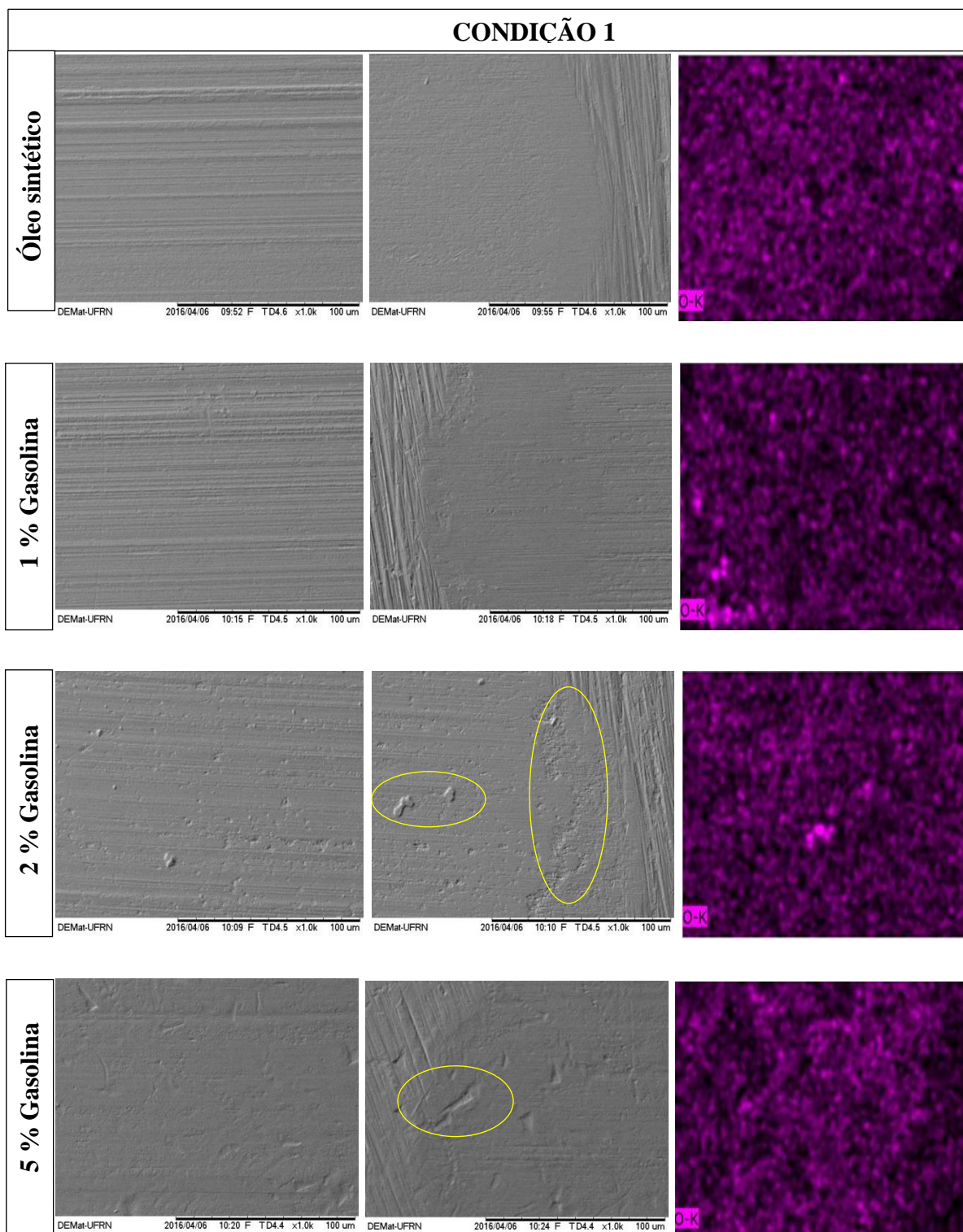
Com isso, as Figuras 21, 22, 24 e 25 apresentam as micrografias de MEV das superfícies do disco usado sob condições de lubrificação diferentes. A escara de desgaste de um contracorpo (disco) oferece mais detalhes que a superfície do mesmo na condição recebida, e sendo necessária uma análise mais criteriosa seguindo, por exemplo, um referencial topográfico com base nas horas do relógio, como indicado na Figura 20. A técnica EDS ou EDX (Espectrometria por Energia Dispersiva de Raios-X) foi usada para fornecer a composição qualitativa da região escolhida.

Figura 20 - Referencial topológico para a escara do desgaste do disco, com base nas horas do relógio: os arcos 3h e 9h se situam no fim do curso da esfera em seu movimento alternado de 1mm sobre a face plana.



Com essas imagens é possível avaliar a capacidade anti-desgaste das misturas de óleo com combustíveis. A superfície desgastada para o óleo lubrificante puro apresenta quase nenhum sinal de ranhuras graves comparado com as superfícies dos óleos contaminados.

Figura 21- Micrografias do centro e bordas (posição 3h e 9h) das superfícies desgastadas com óleo lubrificante sintético sem contaminação e com contaminação de 1, 2 e 5% de gasolina para a condição 1, e mapeamento da presença do oxigênio.



Analisando as imagens para a condição 1 (frequência de 20 Hz), Figura 21, e por se tratar de uma ação tribológica por deslizamento, o desgaste do disco se deu predominantemente por adesão sendo evoluída para um mecanismo de abrasão, verificando a presença de ranhuras no centro e nas bordas. Este fato pode também ser observado na Figura 18 (referente ao óleo sintético) em que mostra a escara de desgaste da esfera uniforme.

O diferente comportamento tribológico é verificado com os óleos contaminados. As superfícies de desgaste após os ensaios possuem maiores ranhuras em comparação ao óleo lubrificante sintético sem contaminação. Quando a gasolina é misturada ao óleo nas proporções de 1, 2 e 5%, a superfície desgastada se tornou relativamente menos rugosa ao aumentar o percentual de contaminação.

Observa-se que em ambos os ensaios, o desgaste por adesão evoluindo para um mecanismo de abrasão é predominante. Para o óleo contaminado a 1% de gasolina, o desgaste adesivo do disco ocorre tanto no centro da escara como nas bordas (posição 9h), além disso, é possível observar que há um início de desgaste triboquímico, provenientes de um início de desprendimento de óxidos de ferro da peça ocasionando uma oxidação, também nas bordas e a formação de proas devido ao acúmulo de material nas bordas da escara sob deformação. Quando o material é deslocado para formar a proa, os grãos se tornam bastante deformados, de maneira que a camada formada se torna quebradiça e, depois de alguns ciclos, pode haver o desprendimento do material da proa, surgindo as partículas de desgaste. Por isto, o prolongamento do ensaio, isto é, o aumento dos ciclos de deslizamento contribui para o aumento da escara de desgaste, acúmulo e desprendimento de material.

Já para o óleo contaminado a 2% de gasolina, o desgaste triboquímico, ocasionado também por uma pequena oxidação, do disco é ligeiramente mais severo tanto no centro quanto nas bordas (posição 3h), em contrapartida, o desgaste abrasivo diminui no centro, e se torna mais evidenciado na borda (posição 3h), pelo mecanismo de sulcamento.

No entanto, para o óleo contaminado a 5% de gasolina, o desgaste tanto triboquímico (oxidação) quanto abrasivo do disco se torna mais suave, tendo o desgaste abrasivo evidenciado, também, pelo surgimento de sulcos tanto nas bordas (posição 9h) quanto no

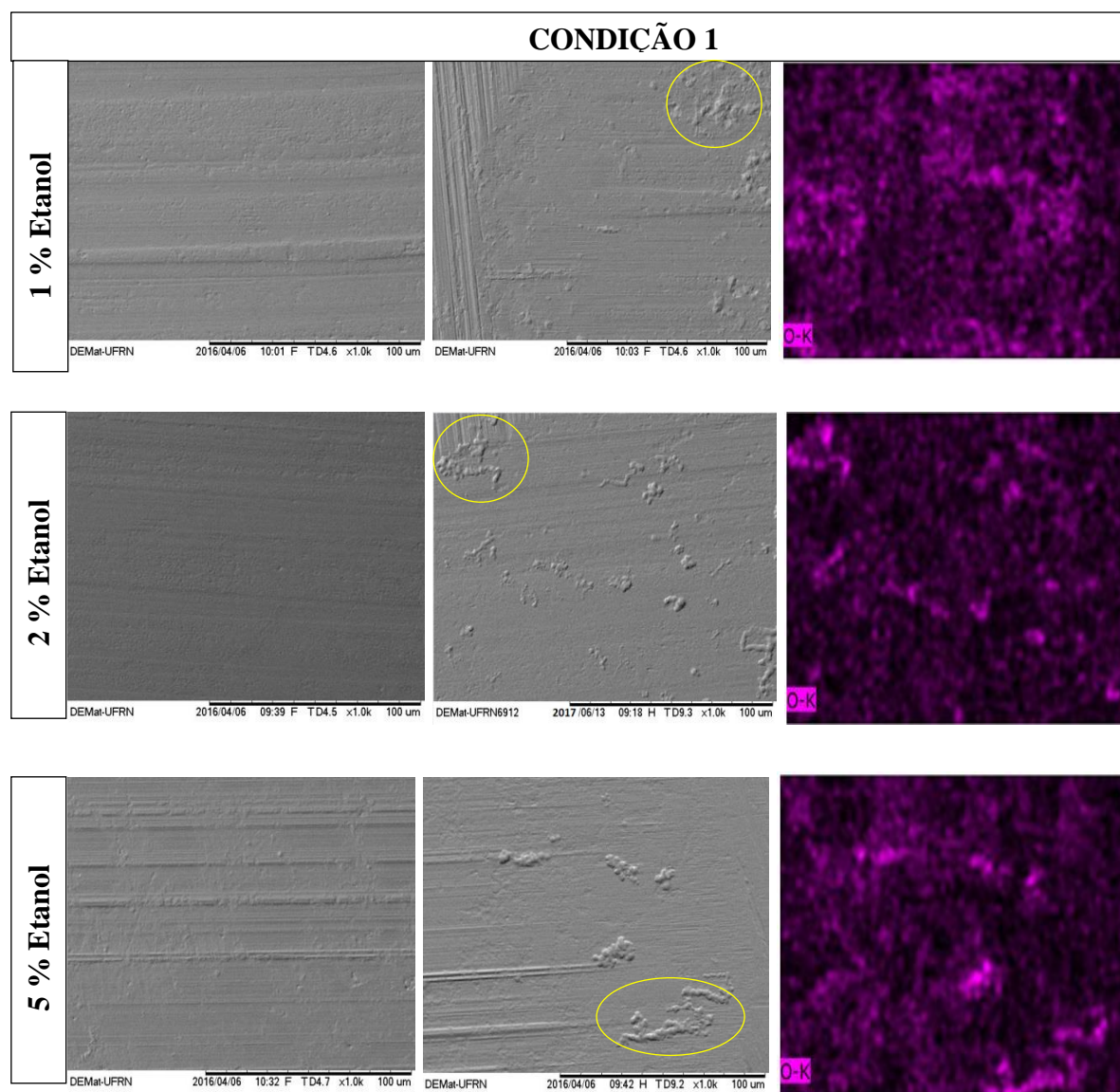
centro. O desprendimento de óxidos de ferro do material da peça e sua aderência a superfície já não se encontra mais.

Esses desgastes se dão pelo fato das superfícies estarem tribologicamente em deslizamento uma com a outra. O desgaste triboquímico, em decorrência de uma oxidação, ocorre quando essas superfícies em contato são removidas por cisalhamento devido ao atrito e os resíduos do desgaste se juntam a superfície e endurecem. Em contrapartida o desgaste abrasivo é resultado de uma interface atritando onde o material é removido da superfície do componente.

Esses fatos são evidentes nas imagens dos mapeamentos das superfícies dos discos, em que se observa a presença de oxigênio, em toda a superfície desgastada, na forma de pequenos pontos confirmando a presença de óxidos resultantes de uma oxidação do material a partir da contaminação do óleo com combustíveis.

Assim como para o óleo contaminado com gasolina, o óleo contaminado com etanol (Figura 22) também apresenta desgastes dos tipos adesivo evoluindo para um abrasivo e triboquímico na direção do deslizamento. Fato observado em destaque na Figura 22 (posição 9h), para o óleo contaminado com 1% de etanol, onde mostra a formação de desgaste triboquímico (corrosão) no disco devido à remoção das superfícies (óxidos de ferro) por cisalhamento que se juntam, endurece e permanece na superfície. Para o óleo contaminado com 2 % de etanol (posição 9h), o desgaste predominante é o triboquímico, provindo de uma oxidação do material, assim como para o óleo contaminado com 5% de etanol (posição 3h), que além do triboquímico, também apresenta um desgaste abrasivo com a formação de sulcos.

Figura 22- Micrografias do centro e bordas (posição 3h e 9h) das superfícies desgastadas com óleo lubrificante sintético sem contaminação e com contaminação de 1, 2 e 5% de etanol para a condição 1, e mapeamento da presença do oxigênio.



Segundo Hutchings (1992), o mecanismo pelo qual as partículas de óxido se tornam fragmentos de desgaste sugere que o óxido formado na ponta de uma aspereza é removido quando acontece o contato com a outra superfície de desgaste, e essa aspereza sem óxido será oxidada novamente. O novo óxido formado será removido outra vez durante o contato com o contra-corpo. As finas partículas de óxidos removidas desta forma se aglomeram e podem chegar a formar grandes partículas antes de serem finalmente removidas como fragmentos de

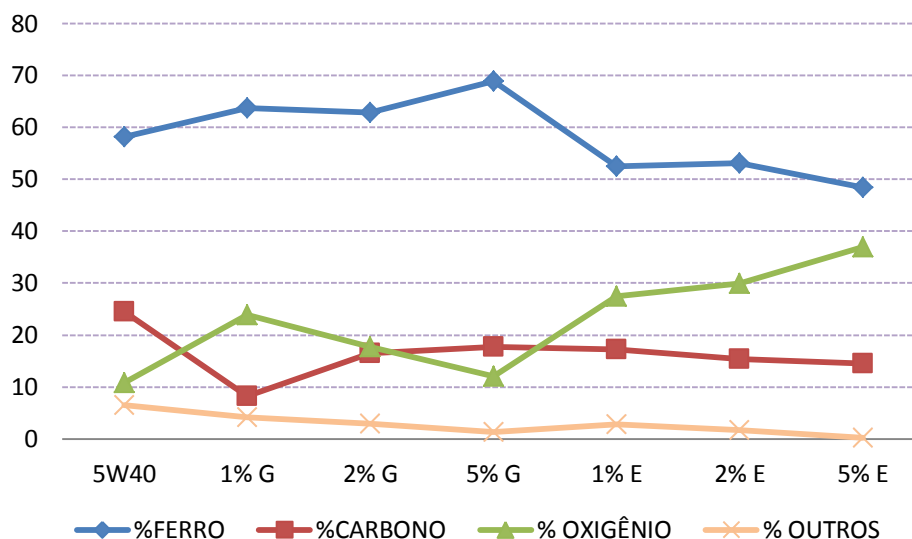
desgaste as quais podem provocar adesão e uma evolução para um mecanismo de abrasão ou corrosão das superfícies em contato.

Em se tratando das imagens dos mapeamentos das superfícies dos discos, é evidente que o etanol tem um desempenho mais severo, mostrando que o mesmo não apresenta uma boa capacidade anti-desgaste quando combinado com o lubrificante, ao contrário, estas partículas aumentam o desgaste. Estes fatos são perceptíveis, pela quantidade de aglomerados de pontos de oxigênio presentes nas superfícies desgastadas confirmando, mais uma vez, a presença de óxidos resultantes de uma oxidação do material a partir da contaminação do óleo com combustíveis.

Com base nos dados dos espectros EDS foi montando um gráfico (Figura 23) onde foi possível avaliar o efeito da gasolina sobre a redução de desgaste. Os elementos ferro e carbono, assim como os encontrados nas amostras sem contaminação, são provenientes do aço do contracorpo. Já os demais elementos, como o oxigênio, silício, cálcio são originados, provavelmente, de rebolo abrasivo proveniente do processo de obtenção do par tribológico ou outro tipo de contaminação. O maior teor de oxigênio foi encontrado quando o óleo lubrificante foi contaminado com 1 % de gasolina, e à medida que a contaminação aumenta, o teor de oxigênio diminui, consequentemente a oxidação do material também. Como foi mencionado acima, o aumento no percentual de gasolina colabora com uma redução no desgaste, este fato foi comprovado através do espectro EDS.



Figura 23- Dados dos espectros EDS do óleo sem contaminação e dos óleos contaminados para a condição 1



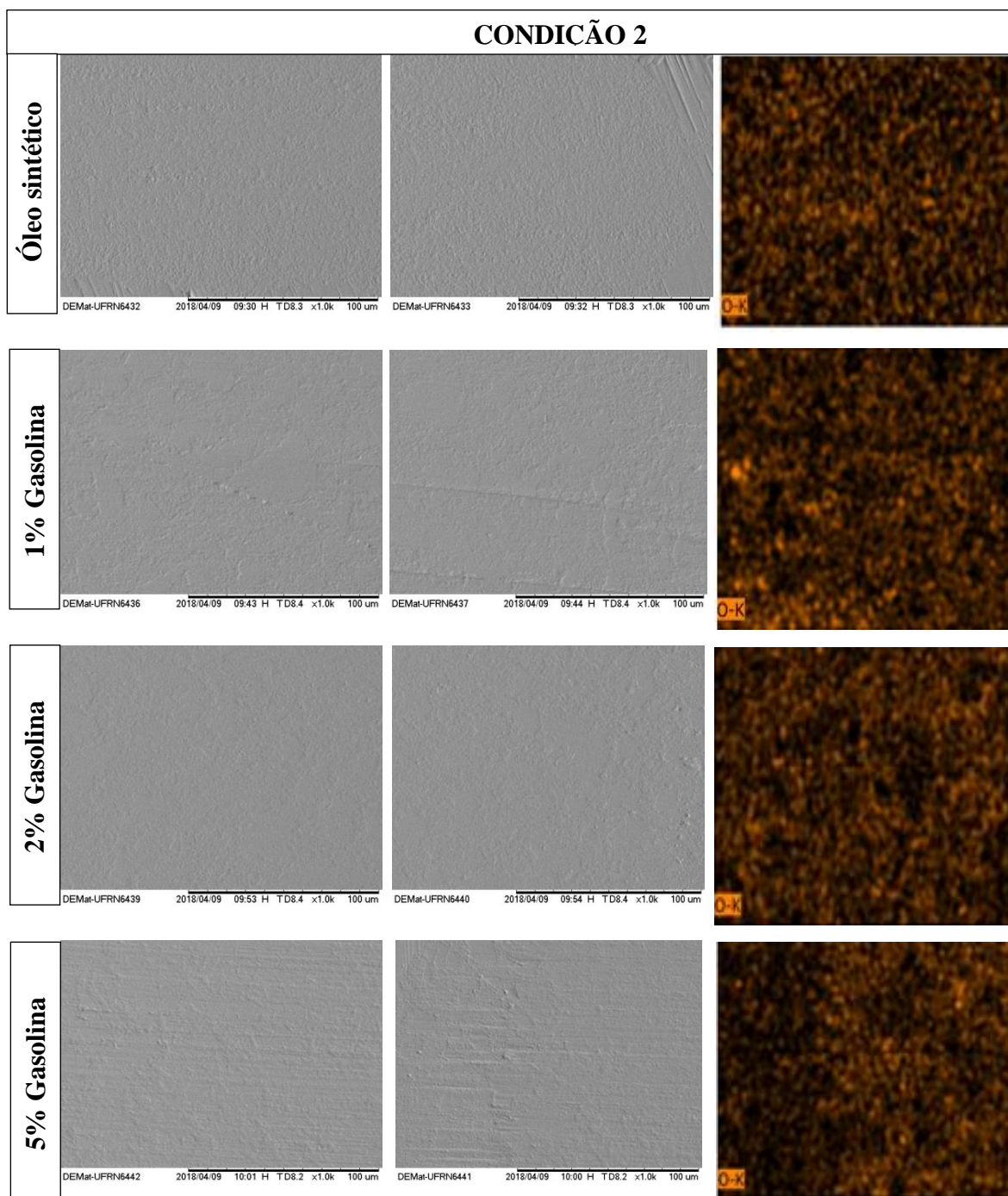
Para o óleo contaminado com etanol, o percentual de oxigênio foi aumentando à medida que o percentual de contaminação aumentava também, colaborando com o aumento do desgaste e indicando que ocorre degradação das moléculas do etanol, já que o mesmo apresenta oxigênio em sua composição. Além disso, a formação de emulsão disponibiliza o mesmo em contato direto com o metal.

Outra importante observação é o aumento e diminuição do teor de carbono nas amostras contaminadas com gasolina e etanol, respectivamente. Isso se deve ao fato do elemento carbono, além de derivar do próprio aço trabalhado, também, derivar da composição do óleo, devido à sua maior polaridade, ajudando na aderência do material à superfície.

Já para a condição 2 (frequência de 60 Hz), Figuras 24 e 25, os resultados foram diferentes. De acordo com a curva de Stribeck, o aumento da frequência numa análise diminui o coeficiente de atrito entre o par tribológico esfera e disco plano. Isso foi verificado tanto nos resultados dos ensaios tribológicos em bancada HFRR como nas análises morfológicas do disco após esses ensaios.



Figura 24- Micrografias do centro e bordas (posição 3h e 9h) das superfícies desgastadas com óleo lubrificante sintético sem contaminação e com contaminação de 1, 2 e 5% de gasolina para a condição 2, e mapeamento da presença do oxigênio.



Assim como para a condição 1, o desgaste do disco se deu predominantemente por adesão levando a um mecanismo de abrasão, devido a própria ação tribológica por deslizamento e ao rolamento dos *debris*, sendo em menor intensidade. Fato observado, também, nas escaras uniformes de desgaste da esfera (Figura 19).

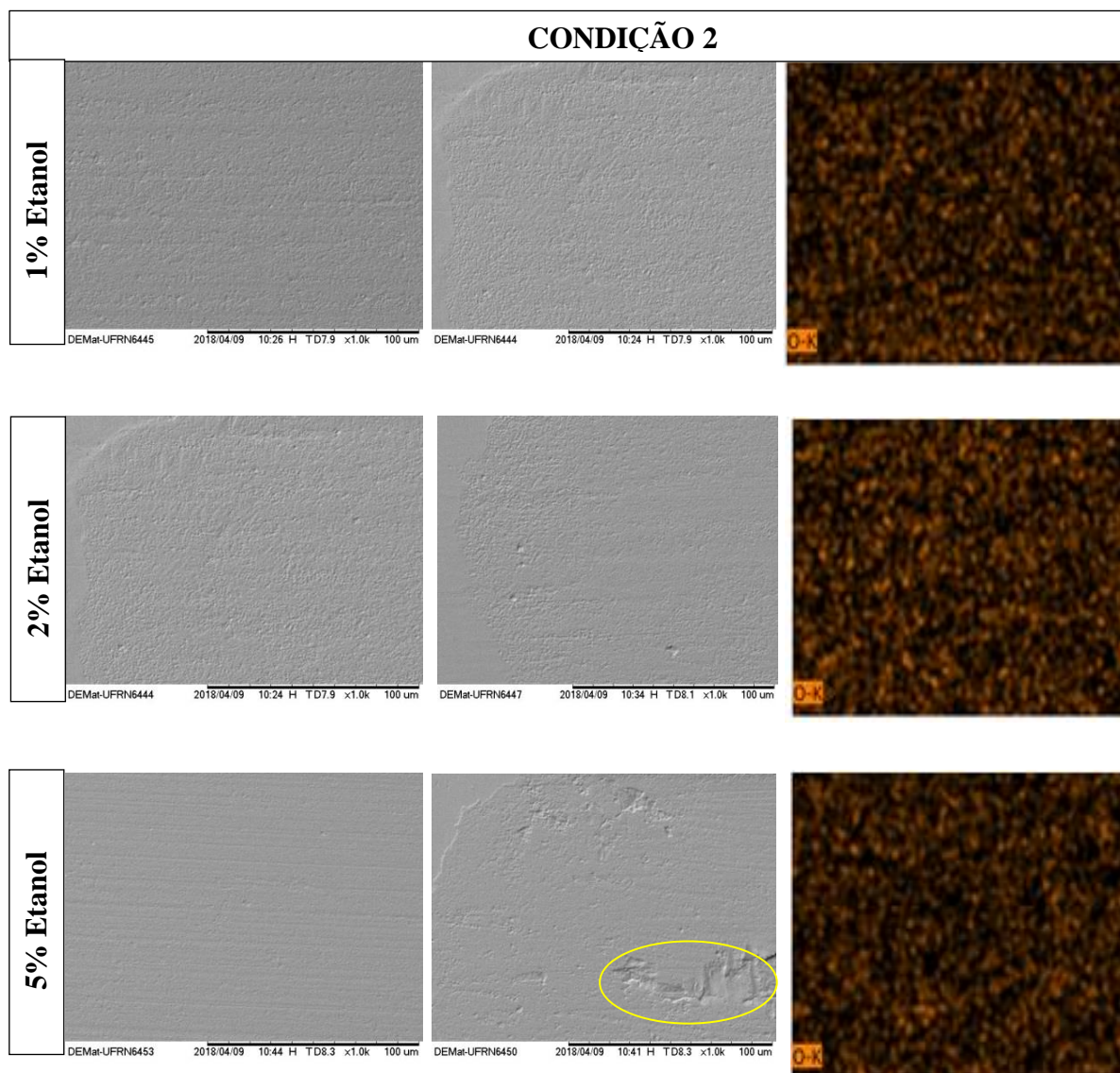
O diferente comportamento tribológico é verificado com os óleos contaminados. As superfícies de desgaste após os ensaios possuem um pouco mais de ranhuras em comparação ao óleo lubrificante sem contaminação.

Para o óleo contaminado com gasolina, ao longo do aumento da contaminação, o desgaste adesivo torna-se mais evidente, com o surgimento de microidentações realizadas pelos *debris* ao longo da direção do deslizamento que são apresentados na superfície desgastada. Além disso, observa-se que nas bordas (posição 3h e 9h) das escaras o desgaste é mais aparente.

Assim como para o óleo contaminado com gasolina, o óleo contaminado com etanol também apresenta desgaste do tipo adesivo. É de se esperar que, tanto no regime de desgaste moderado quanto no regime de desgaste severo, ocorra adesão desencadeando uma abrasão causada por partículas de óxido (regime moderado) ou por material encruado (regime severo), que são comprimidas e forçadas a deslizar entre os corpos em movimento.

Para o óleo contaminado com 1% e 2% de etanol, além das ranhuras, há também a presença de microidentações realizadas pelos *debris* na superfície da peça. Em contrapartida, para o óleo contaminado com 5% de etanol, a superfície da peça apresenta-se mais lisa e com quase nenhuma ranhura, caracterizando uma maior taxa de acidez do óleo que corrói a superfície da peça deixando-a eventualmente menos rugosa.

Figura 25 - Micrografias do centro e das bordas (posições 3h e 9h) das superfícies desgastadas com óleo lubrificante sintético sem contaminação e com contaminação de 1, 2 e 5% de etanol para a condição 2, e mapeamento da presença do oxigênio.

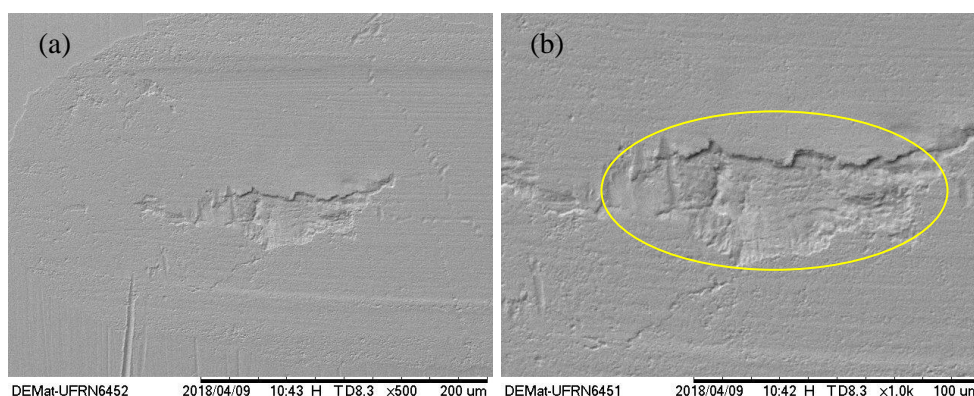


O etanol sofre reação com o óleo lubrificante causando, também, um desgaste químico, como o oxidativo e o triboquímico. O desgaste oxidativo ocorre devido ao maior teor de oxigênio presente no óleo contaminado com etanol, que sob condições de deslizamento com lubrificação, a espessura do filme de óleo é menor que a rugosidade das superfícies em contato (*“hot-spot”*) a uma temperatura relativamente alta (QUINN, 1992).

Além disso, Hong So (1995) afirma que quando a carga normal é elevada e a velocidade de deslizamento é aumentada, ocorre um aumento na razão de geração de calor devido ao atrito e, deste modo, a temperatura da superfície aumenta. Isto provoca um amolecimento do substrato dos metais em contato, debilitando a aderência entre o filme de óxido e o substrato, favorecendo assim a remoção do filme de óxido. Portanto, a taxa de desgaste aumenta com o aumento da velocidade de deslizamento sob altas condições de carga.

Ademais, é possível observar que ao contaminar o óleo com 5% de etanol, o desgaste se torna um pouco mais severo com o surgimento de trincas na superfície do disco plano. Essas trincas (Figura 26) são resultantes de um desgaste triboquímico, causando uma deterioração gradual de desprotegidos da superfície metálica. Além do que, esse desgaste triboquímico pode, também, dissolver as peças metálicas deixando a superfície mais lisa.

Figura 26– Micrografia da trinca encontrada na superfície desgastada do óleo contaminado com 5% de etanol (a – b). Espectro EDS para a área indicada (c).



(c)

% Ferro	% Carbono	% Oxigênio	% Cromo	% Outros
56,76	16,8	23,92	2,06	0,46

Hansen (2005) verificou que a qualidade do etanol é um aspecto de suma importância no seu efeito corrosivo, já que ele puro não ocasiona corrosão. Em geral, a corrosão ocasionada pelo álcool combustível está associada a algumas impurezas presentes e ao uso de

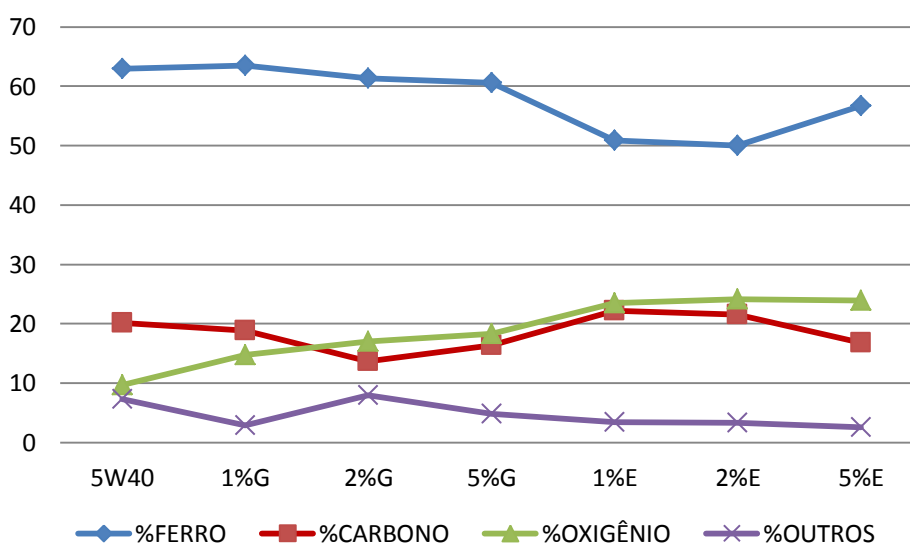


determinados aditivos, como os aditivos de extrema pressão. Segundo Luvison (2016), a maior desvantagem dos aditivos de extrema pressão convencionais é que alguns de seus compostos como o enxofre, podem reagir com água, formando ácidos que facilitam a corrosão das peças. E, em se tratando de uma mistura entre etanol hidratado e óleo lubrificante, a probabilidade de haver uma corrosão entre as peças metálicas é grande.

Esses fatos são evidentes nas imagens dos mapeamentos das superfícies dos discos, em que se observa a presença de oxigênio, em toda a superfície desgastada, na forma de pequenos pontos, confirmando a presença de óxidos resultantes de uma oxidação do material a partir da contaminação do óleo com combustíveis.

Com base nos dados dos espectros EDS, foi montado um gráfico (Figura 27), também para a condição 2. Assim como na condição 1, os elementos ferro e carbono são provenientes do aço do contracorpo. Já os demais elementos, como o oxigênio, silício e cálcio (inclusos no percentual de “outros”) são originados, provavelmente, de rebolo abrasivo, resultante do processo de obtenção do par tribológico ou outro tipo de contaminação.

Figura 27- Dados dos espectros EDS do óleo sem contaminação e dos óleos contaminados para a condição 2.



Essa análise faz-se necessária para ter ideia de qual elemento se encontra na superfície de desgaste e poder discutir melhor sobre a influência do oxigênio nesse desgaste, por

exemplo. Assim, observou-se que quanto mais oxigênio é encontrado nas superfícies contaminadas, maior é o desgaste, fato observado para a amostra com 5% de etanol, que apresentou um percentual de oxigênio na superfície em torno de 25%. Já as demais amostras contaminadas apresentaram valores mais baixos.

Na Figura 26 (a,b), em destaque, mostra-se uma área de corrosão, representada por uma trinca, na superfície do disco plano com a presença de oxigênio, indicado pelo gráfico (Figura 27c), sugerindo a formação de óxido de ferro.

#### 4.3 Análise de AFM dos discos ensaiados no HFRR

Com vista a caracterizar a superfície dos discos ensaiados foram também efetuadas análises de AFM (Microscopia de Força Atômica) para a condição 1 (frequência de 20Hz) e para a condição 2 (frequência de 60Hz). As imagens foram obtidas numa escala de 20 x 20  $\mu\text{m}$  em 3D representadas nas figuras 28 e 29. Normalmente, quanto menor é a área, mais favoráveis são os valores obtidos para os parâmetros normalmente analisados.

Figura 28– Análise de superfícies 3D, à escala de 20 x 20  $\mu\text{m}$ , dos discos para a condição 1.

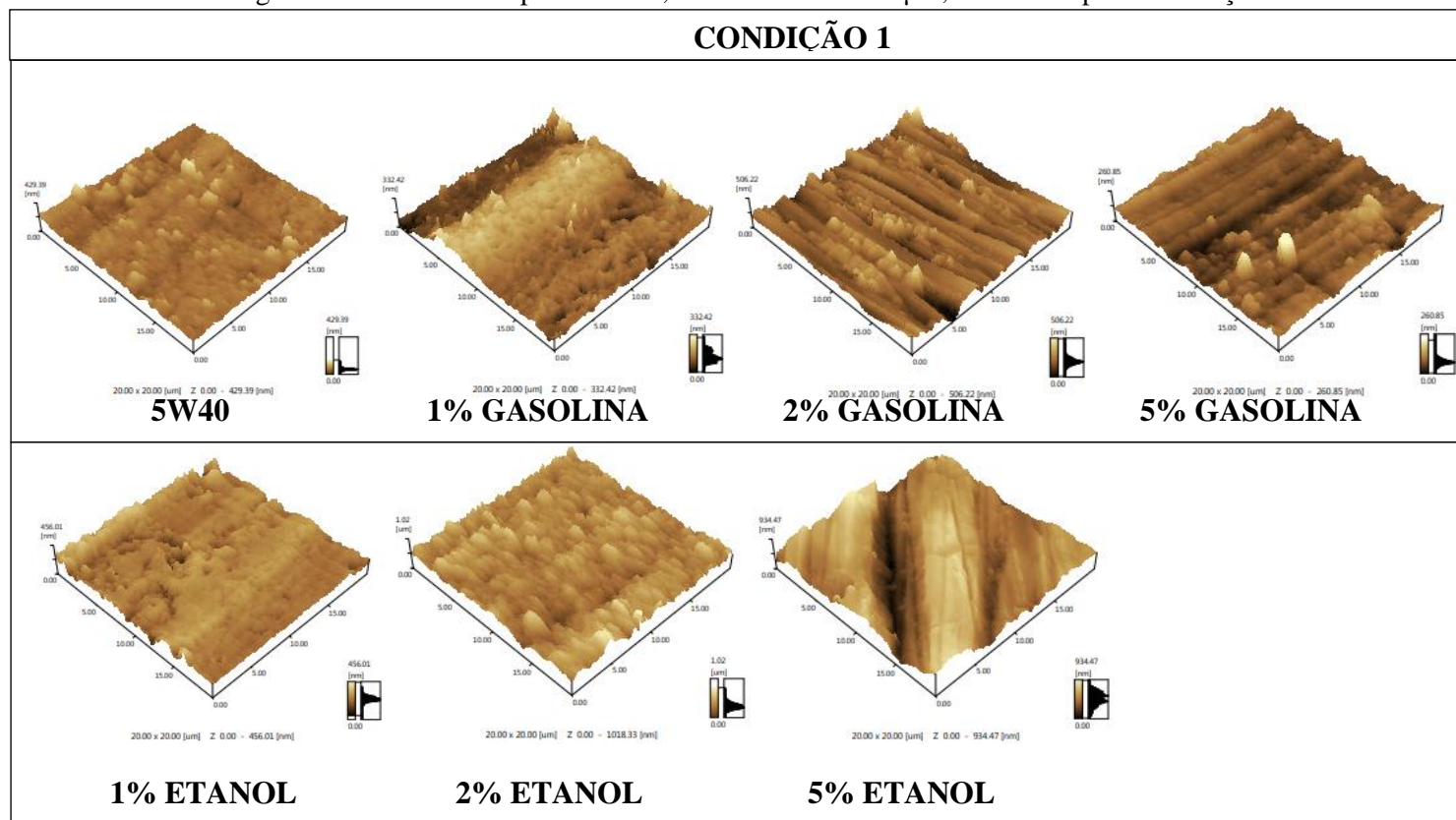
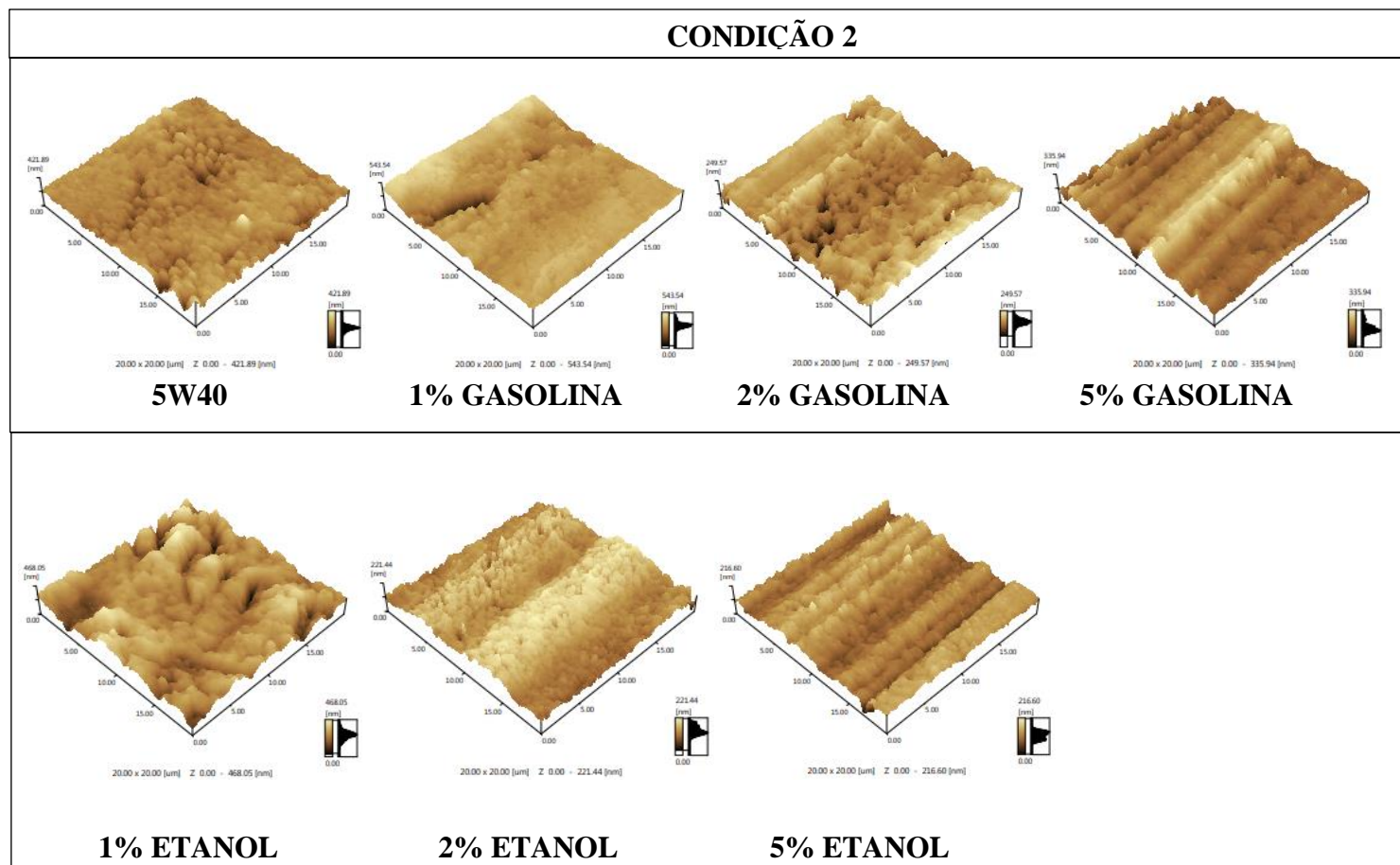


Figura 29- Análise de superfícies 3D, à escala de 20 x 20 µm, dos discos para a condição 2.



Em ambas as condições pode-se observar a presença de uma superfície bastante heterogênea, com picos e depressões significativas dispostos longitudinalmente e com mesma distância entre eles, que reflete a falta de homogeneidade ao longo da superfície. Essas depressões são caracterizadas pelo desgaste por adesão evoluído para um mecanismo de abrasão.

Além disso, há também a presença de sulcos longitudinais contíguos e profundos, em ambas condições, estando presentes em maior quantidade nas condições contaminadas com o teor de 5% (teor crítico), caracterizando o desgaste triboquímico ocasionado por oxidação do disco e o desgaste adesivo/abrasivo.

Tendo uma área de análise bastante restrita, os parâmetros de rugosidade assumem os valores que constam na Tabela 7.

Tabela 7 – Rugosidades das superfícies de trabalho para ambas as condições.

	CONDIÇÃO 1			CONDIÇÃO 2		
	Ra	Rq	Rz	Ra	Rq	Rz
<b>5W40</b>	21,332	29,332	345,739	26,468	35,565	422,269
<b>1% GASOLINA</b>	41,394	49,918	345,442	40,452	57,799	547,911
<b>2% GASOLINA</b>	36,431	48,252	506,578	27,935	37,283	353,001
<b>5% GASOLINA</b>	19,495	27,009	307,779	33,306	43,115	335,833
<b>1% ETANOL</b>	30,434	40,519	436,413	50,33	65,601	503,598
<b>2% ETANOL</b>	68,302	87,489	776,672	26,475	32,08	249,544
<b>5% ETANOL</b>	133,812	163,649	933,975	21,115	24,898	216,656

Normalmente, quanto menor é a área de análise, mais favoráveis são os valores obtidos para os parâmetros normalmente analisados. Com isso, pode-se perceber que de uma maneira geral, não se observaram diferenças significativas nos valores de rugosidade dos discos após os ensaios no HFRR. Contudo, verificaram-se ligeiras flutuações nos valores de rugosidade em cada condição. Tal fato pode ser explicado por variações na pressão de contato, no aumento da frequência de deslizamento e até no próprio fato da contaminação do óleo com combustíveis, visto que a medida que há um aumento no percentual de contaminação do óleo, a rugosidade tende a aumentar para a condição 1 e diminuir para a condição 2. Esses resultados correspondem com as demais análises realizadas (avaliação tribológica dos óleos lubrificantes e análises morfológicas de desgaste dos discos).

#### 4.4 Características físico-químicas dos lubrificantes sintetizados

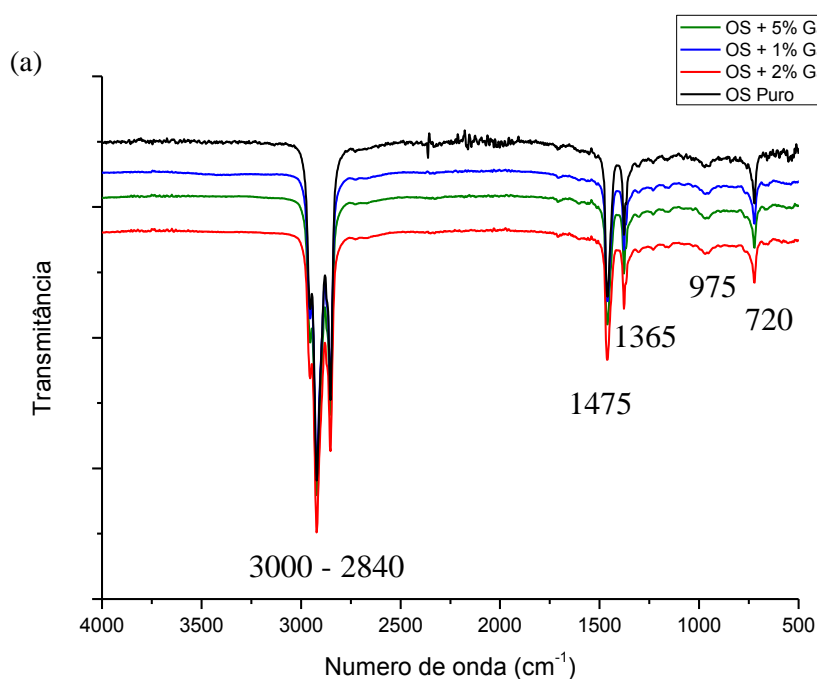
##### 4.4.1 Composição por Infravermelho

As informações contidas nos espectros de infravermelho do óleo lubrificante sem/com contaminação são obtidas mediante consulta em literatura relacionada à espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e permite a identificação das principais bandas de absorção nos espectros de infravermelho.



Os espectros dos infravermelhos dos lubrificantes, para a condição 1 (Figura 30), demonstraram ser muito semelhantes, provavelmente pelo fato do percentual de contaminação ser muito baixo. Contudo, estes espectros contêm bandas de absorção associadas aos modos vibracionais característicos de alcanos normais. Já para a condição 2 (Figura 31), a semelhança entre os gráficos ainda é maior. Isso se deve ao fato do aumento da frequência ter, provavelmente, acarretado uma evaporação tanto do etanol quanto da gasolina no momento da análise.

Figura 30– Espectros dos Infravermelhos do (a) óleo contaminado com gasolina (1%, 2% e 5%) e do (b) óleo contaminado com etanol (1%, 2% e 5%) para a condição 1.



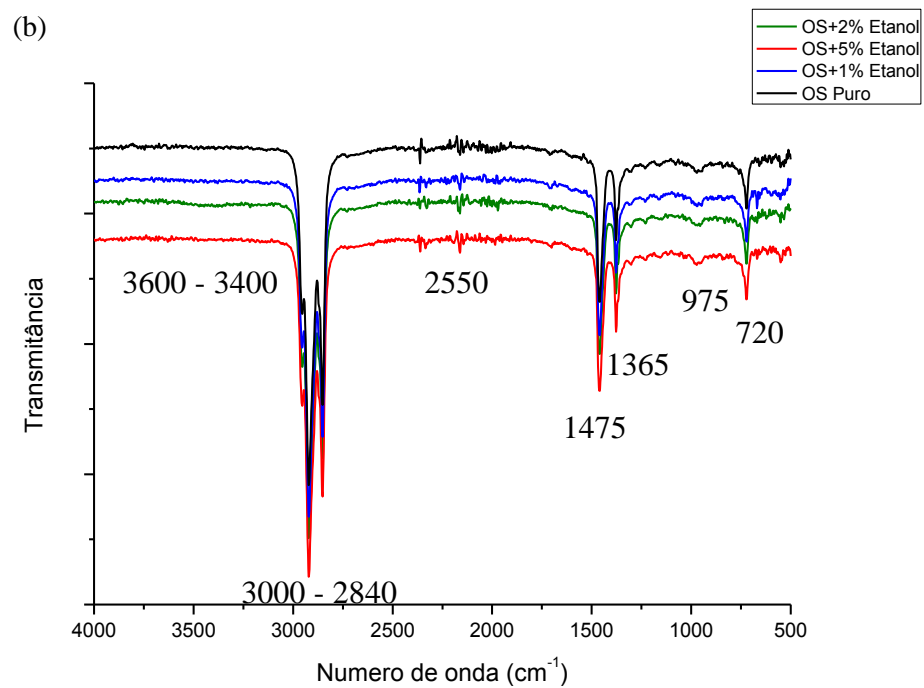
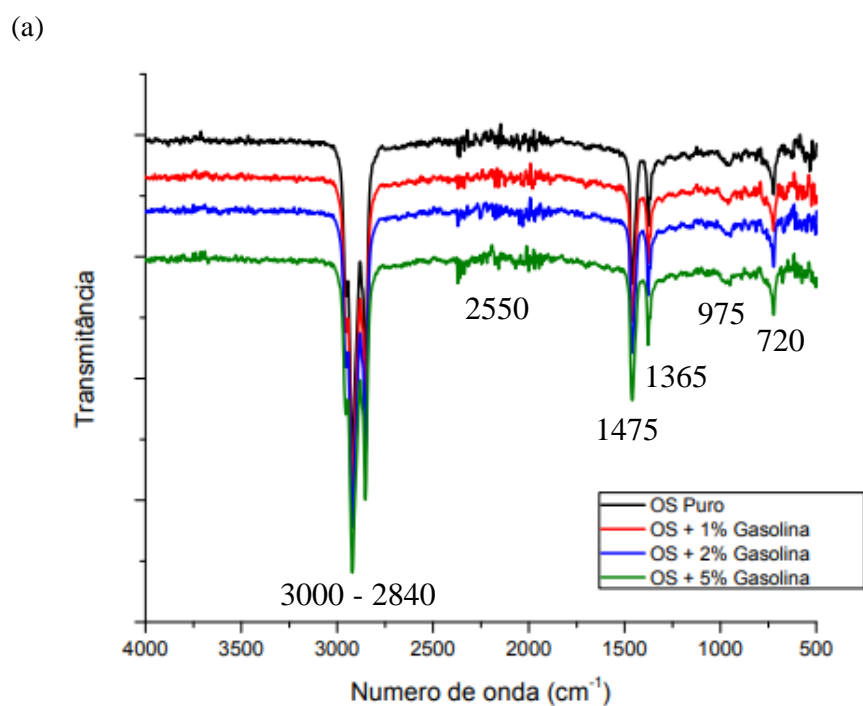
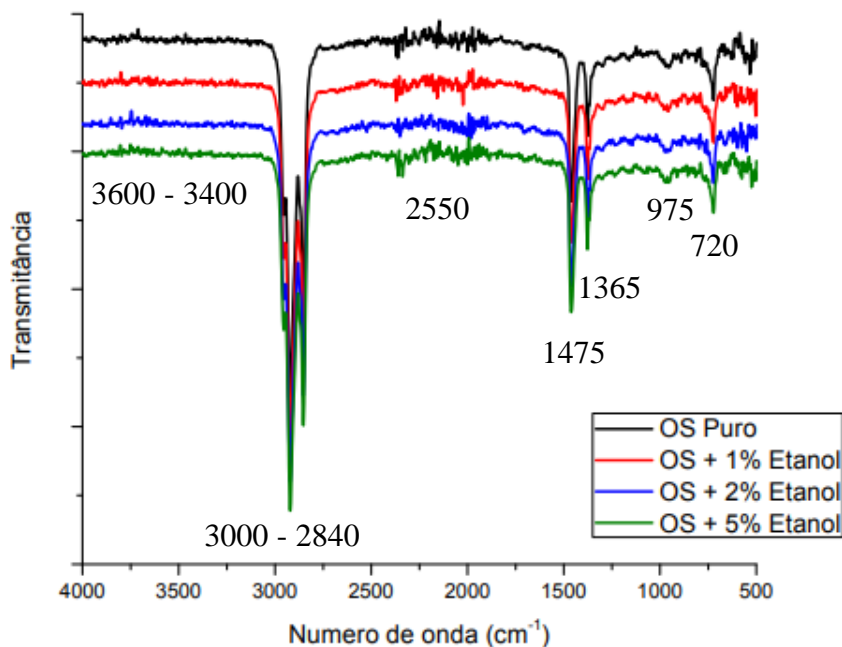


Figura 31– Espectros dos Infravermelhos do (a) óleo contaminado com gasolina (1%, 2% e 5%) e do (b) óleo contaminado com etanol (1%, 2% e 5%) para a condição 2.



(b)



Em ambos os gráficos, a região compreendida entre  $3000 - 2840 \text{ cm}^{-1}$ , apresenta um padrão com três bandas, sendo que a banda de maior frequência e a mais intensa é característica da ligação C – H, além disso, também estão presentes, picos de dobramento de  $\text{CH}_2$  (grupo metileno) e  $\text{CH}_3$  (grupo metila) na faixa de  $1475$  a  $1365 \text{ cm}^{-1}$ . O movimento de *rocking* (deformação assimétrica no plano) associado com quatro ou mais grupos  $\text{CH}_2$  em uma cadeia aberta ocorre em aproximadamente  $720 \text{ cm}^{-1}$  (denominada banda de cadeia longa) (PAVIA, *et al.*, 2010).

Na região  $3600 - 3400 \text{ cm}^{-1}$  ocorre uma pequena variação entre os gráficos, o que deveria ser um estiramento O – H. Porém, quando o álcool é dissolvido em um solvente, tanto as bandas do O – H livre como as do O – H ligadas por ligação de hidrogênio estão presentes, estando à esquerda a banda de O – H livre relativamente fraca. Ligações intermoleculares de hidrogênio enfraquecem a ligação O – H, deslocando assim a banda para uma frequência mais baixa (de menor energia). No caso das análises realizadas (Figuras 30b e 31b), como a polaridade do etanol não é a mesma do óleo, a mistura de ambos não resultou em uma solução homogênea, o que pode ser uma justificativa do fato da banda O – H, não ter surgido.

Também são observadas nesses espectros, algumas absorções típicas de compostos que contêm enxofre, incluindo-se compostos de ligação simples (mercaptanas ou tióis e sulfetos), presentes na região próxima de  $2550\text{ cm}^{-1}$ , um estiramento S – H, de banda fraca. Esses espectros não são visíveis para o óleo contaminado com gasolina na condição 1, visto que uma possível oxidação desses compostos, segundo Campos *et al.*, (2010), pode ter levado à formação de moléculas mais polares em relação a sua forma não oxidada, não havendo, portanto, tanta afinidade destas aos óleos contaminados com gasolina. Além disso, compostos de enxofre são encontrados nos óleos sintéticos na forma de aditivos.

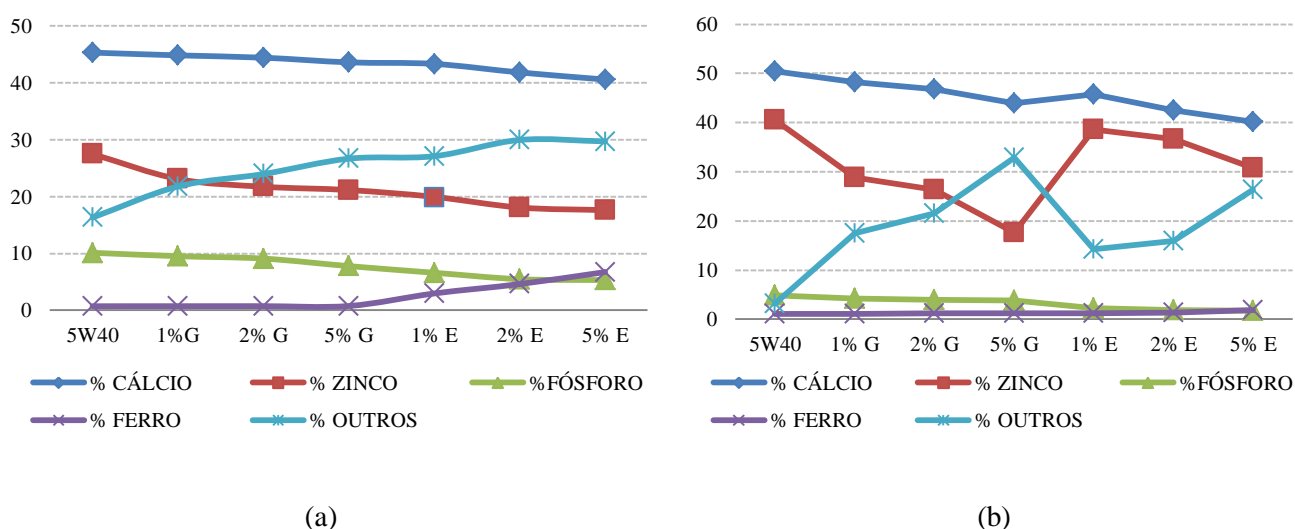
Segundo Luvison (2016), a maior desvantagem dos aditivos de extrema pressão convencionais é que alguns de seus compostos, como o enxofre, podem reagir com água, formando ácidos que facilitam a corrosão das peças do motor e rolamentos, tendo-se procurado em novos estudos sua substituição, como por nanopartículas de óxidos inorgânicos que se depositam na superfície metálica formando filme protetor contra desgaste e com boa lubricidade.

Além dessas bandas já mencionadas, é possível observar, em ambos os gráficos, absorções relacionadas com o aditivo *Dialquilditiofosfato de Zinco* (ZDDP) na região de  $975\text{ cm}^{-1}$ . Estando levemente menos intensa para os gráficos com óleo contaminado com etanol, devido à presença de produtos da oxidação.

#### **4.4.2 Análise química dos óleos estudados**

Foram realizadas análises pelo método de fluorescência de raios X (FRX) do óleo sem contaminação e dos óleos contaminados com gasolina e etanol após os ensaios de lubricidade no HFRR, para as condições 1 e 2, e obtidos os seguintes percentuais dos elementos químicos, dispostos nos gráficos da Figura 32, respectivamente.

Figura 32– Elementos químicos encontrados nos óleos contaminados e não-contaminados para a condição 1 (a) e para a condição 2 (b).



O monitoramento de elementos traços tais como Cálcio (Ca), Fósforo (P), Ferro (Fe), Zinco (Zn) e outros no óleo lubrificante automotivo é necessário devido ao fato destes elementos evidenciarem a formação de filme lubrificante e desgaste sofrido na superfície de contato. Quando uma peça lubrificada sofre um desgaste devido ao tempo de uso e exposição a contaminantes, partículas metálicas são gradualmente acumuladas nos óleos lubrificantes. Dependendo do processo de desgaste (abrasivo, corrosivo ou outro), diversos tipos de partículas metálicas serão encontrados no óleo lubrificante.

Por se tratar de uma ação tribológica por deslizamento, o desgaste do par-tribológico (esfera-disco) se deu, predominantemente, por abrasão e corrosão, provenientes de uma oxidação, resultando em um acúmulo de partículas de ferro (Fe) no óleo lubrificante derivadas do disco de aço AISI 52100. De acordo com estudos desenvolvidos por Pereira (2015), em peças de motores, o ferro (Fe) é encontrado nas amostras de óleo lubrificante devido ao desgaste da camisa do cilindro, da guia de válvulas, anéis, árvore de comando de válvulas e do virabrequim.

A Figura 32 mostra a concentração de ferro em amostras do óleo lubrificante sintético sem contaminação e com contaminação, para ambas as condições. Tanto para a condição 1 quanto para a condição 2, a concentração de ferro é menor para os óleos sem

contaminação, quando comparados aos contaminados. Assim, pode-se afirmar que o desgaste é menor e que ele tende a aumentar com os percentuais de contaminação de gasolina e mais ainda com os percentuais de etanol, devido a sua polaridade.

Além do ferro (Fe), outros elementos também foram encontrados nos óleos lubrificantes após os ensaios de lubricidade, como o zinco (Zn), cálcio (Ca) e fósforo (P) derivados dos aditivos presentes no óleo lubrificante sintético. A presença do zinco e do fósforo está relacionada com o *Dialquilditiofosfato de Zinco* (ZDDP), aditivo antidesgaste e de extrema pressão (EP) e que também possui um bom comportamento antioxidante. Já o cálcio, está presente em aditivos do tipo detergentes promovendo a neutralização dos ácidos formados provenientes da oxidação do óleo. Com a diminuição desses elementos químicos nos óleos contaminados, tanto na condição 1 quanto na condição 2, pode-se afirmar que há um aumento de desgaste e uma diminuição do filme aderido ao metal, aumentando ainda mais o contato entre o par tribológico (esfera-disco).

## **4.5 Análise de Dispersão**

### **4.5.1 Análise Visual de Dispersão**

Após a contaminação do óleo lubrificante com os combustíveis gasolina e etanol, a mistura foi observada visualmente no primeiro minuto antes das análises tribológicas e após 90 minutos (duração do ensaio) para verificar se houve a formação de emulsão e se a mesma permaneceu após as análises.

Segundo Capek (2003), uma emulsão é definida como sendo uma mistura de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, na qual uma das fases se encontra dispersa na outra sob forma de partículas de tamanho microscópico ou coloidal, que se mantêm estabilizadas pela ação de agentes tensoativos, localizados na interface óleo/água.

As Figuras 33 e 34 mostram como ficaram as amostras de óleo lubrificante contaminadas com combustíveis, antes e após os ensaios tribológicos.

Figura 33– Amostras de óleo lubrificante contaminadas com gasolina antes (a) e depois (b) das análises tribológicas.

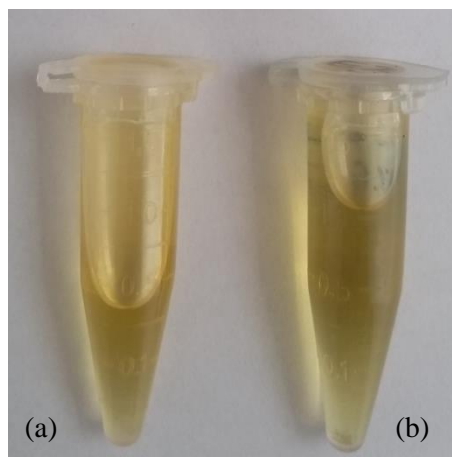
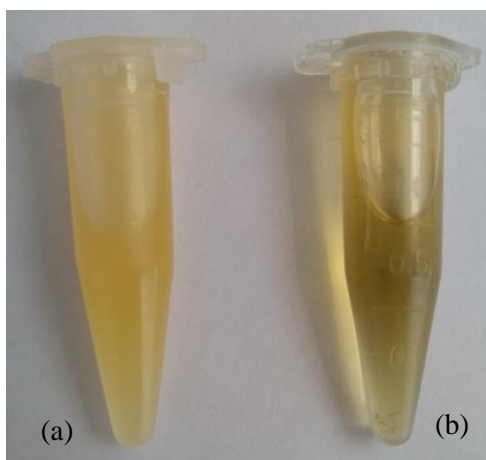


Figura 34– Amostras de óleo lubrificante contaminadas com etanol antes (a) e depois (b) das análises tribológicas.



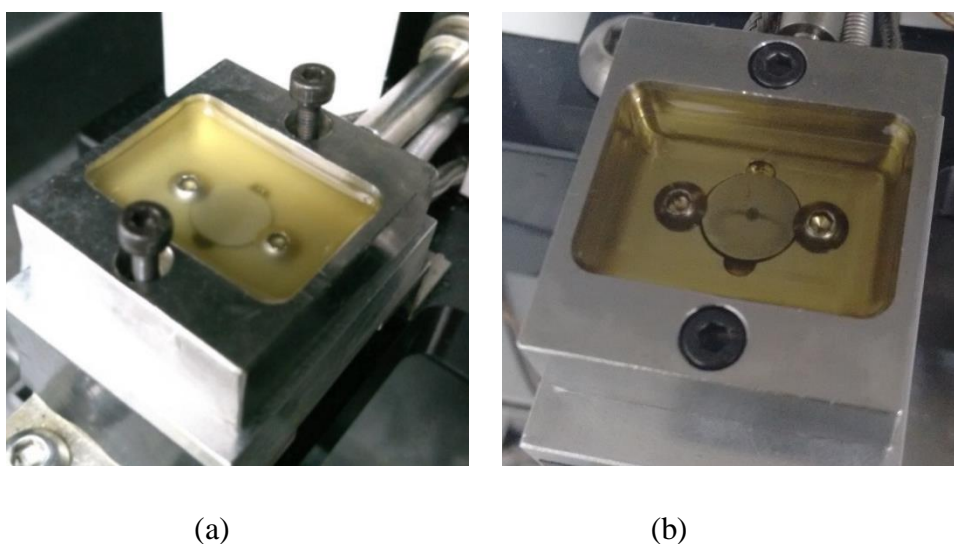
Observa-se nas figuras acima, uma diferença na coloração antes e após as análises tribológicas, pois devido ao movimento de deslizamento entre o par o tribológico esfera-disco plano, há o desprendimento de partículas metálicas ocasionando a ligeira mudança na coloração do óleo.

Ademais, a propriedade mais importante numa emulsão é a sua estabilidade, ou seja, a sua capacidade em se manter homogênea durante um determinado período de tempo, mantendo suas características iniciais e a fase dispersa permanecendo uniformemente distribuída por toda a fase contínua (XAVIER, 2011). Porém isto não ocorreu para o óleo contaminado com etanol. Na Figura 33, é observado que antes das análises tribológicas a

mistura (óleo + etanol) apresentou uma coloração mais esbranquiçada (turva) em relação à mistura após os ensaios. Esse fenômeno que afeta a estabilidade podendo ocasionar a quebra da emulsão, de acordo com Muniz (2008), está relacionada com a acidulação da emulsão, pela absorção de gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) durante o preparo e ao ataque bacteriano que além de consumir os agentes anticorrosivos, gera subprodutos ácidos, resultantes de seu metabolismo, reduzindo o pH da emulsão e a proteção anticorrosiva.

A Figura 35 mostra as amostras do óleo contaminado com etanol no suporte do disco plano para melhor visualizar a diferença na coloração antes e após os ensaios tribológicos.

Figura 35 – Óleo contaminado com etanol em seus suportes, antes (a) e após os ensaios tribológicos.



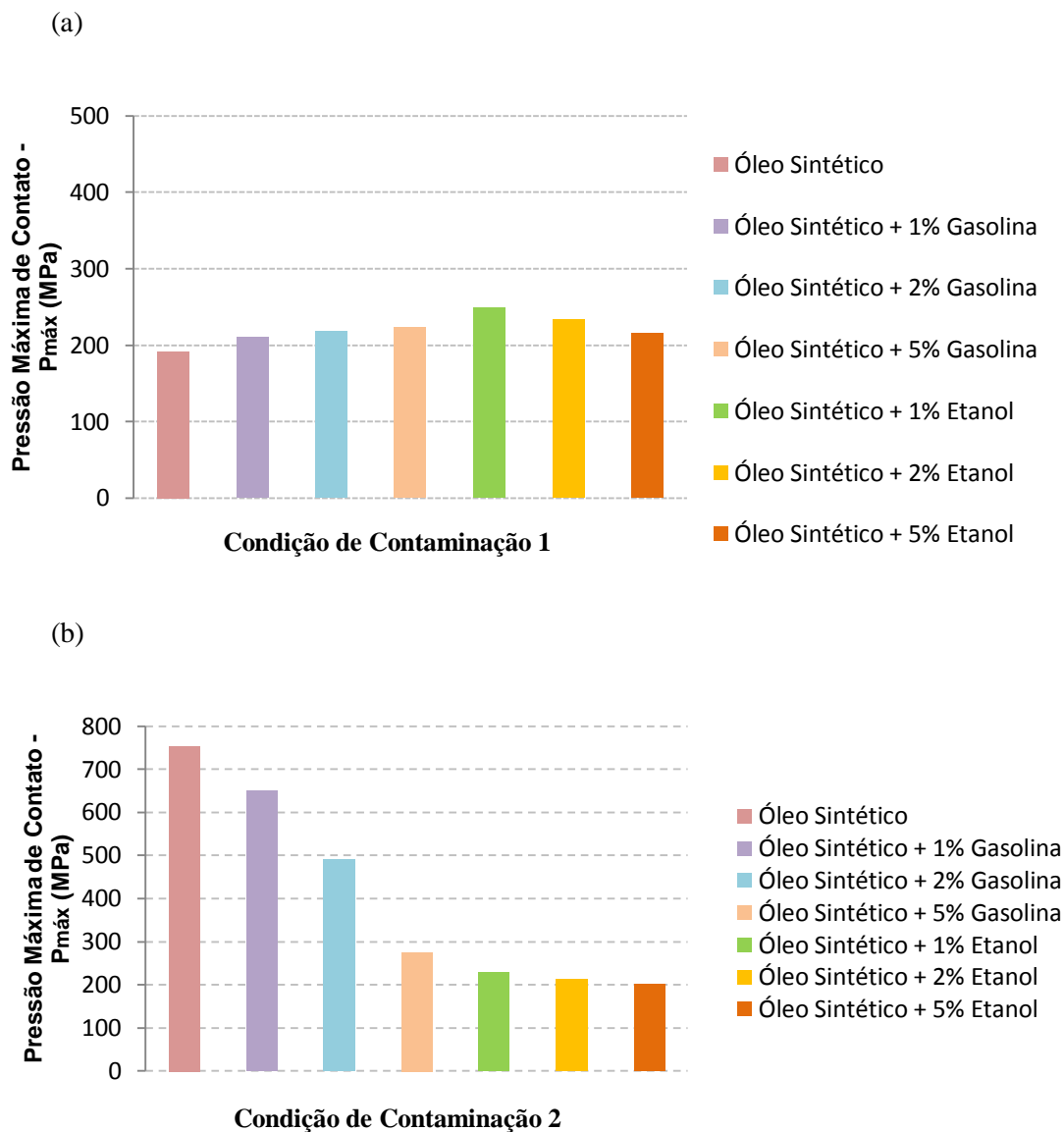
#### 4.6 Pressão de contato de Hertz

A pressão máxima de contato apresenta relação proporcional à carga aplicada e inversamente proporcional à área de contato.

A pressão máxima de contato inferior (após o ensaio) foi calculada utilizando as medidas das dimensões das escaras de desgaste após ensaios tribológicos no HFRR dos óleos contaminados com combustíveis nas duas condições propostas (frequência de 20 Hz e 60 Hz).



Figura 36– Pressão máxima de contato obtida pelos semi eixos das escaras das esferas na condição 1 (a) e na condição 2 (b).



De acordo com os resultados apresentados na Figura 36, a  $P_{máx}$  inferior foi reduzida em função da evolução da escara no tempo e também em função da diminuição/aumento do teor de contaminação dos óleos com combustíveis. Assim, nota-se que as menores dimensões das escaras de desgaste nas esferas e maiores pressões máximas de contato foram obtidas na condição de lubrificação com os óleos contaminados com gasolina. E as maiores dimensões das escaras de desgaste nas esferas e menores pressões máximas de contato foram encontradas na condição de lubrificação com óleos contaminados com etanol, para ambas as condições.

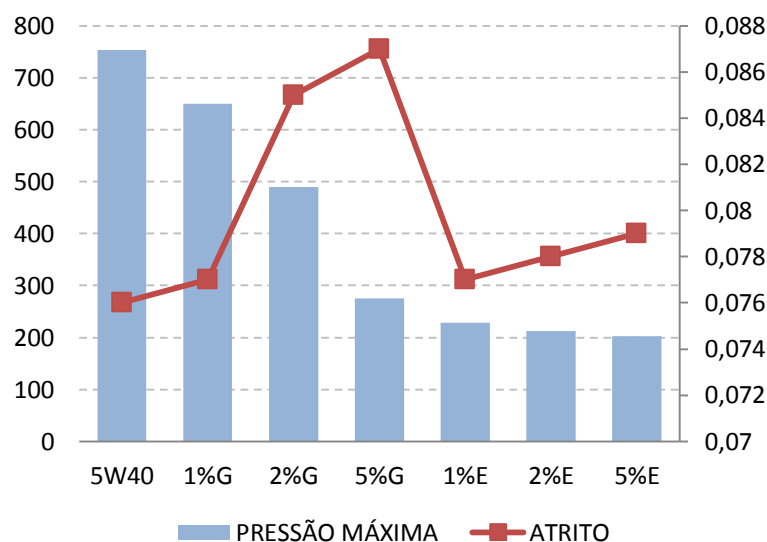
Do ponto de vista da geração de filme, a redução da pressão de contato teria de ser positiva, para a condição 1 no caso do óleo contaminado com etanol, pois o aumento da área desgastada representa uma maior área de contato entre as superfícies, onde a carga aplicada torna-se mais distribuída e o fluido consegue atuar melhor na região de contato. Contudo, por se tratar do regime de lubrificação limítrofe (ASTM D6079, 2011), cujo filme é considerado muito fino, as imperfeições na região da escara evoluem com o aumento do desgaste.

Além disso, como já mencionado no tópico 4.2.2, de acordo com Costa e Spikes (2015a), em regiões de lubrificação limite a presença do etanol promove a formação de uma camada limite, que não estava presente para o óleo não contaminado, oriunda de uma reação ou deposição de produtos de oxidação do etanol devido ao contato com a superfície metálica quente, fato comprovado por medições da espessura de filme para óleos bases contaminadas com etanal e ácido acético. Estes resultados mostraram filmes limites para o etanal muito parecidos com os produzidos com o etanol, os quais tornaram a hipótese de oxidação mais convincente.

Essa possível formação da camada limite, justifica o fato das pressões de contato para os óleos contaminados com etanol, para a condição 1, tenderem a diminuir com o aumento da contaminação, em contrapartida, as escaras de desgaste das esferas aumentam, devido a reação ou deposição de produtos de oxidação, contribuindo para um maior desgaste.

Em contrapartida, para a condição 2, em que a frequência de deslizamento é suficientemente mais alta, Blau (1995) afirma que com o aumento adicional da pressão de contato, o atrito tende a diminuir devido à grande plasticidade produzida nas superfícies levando a um amolecimento delas pelo aquecimento decorrente do calor dissipado. Isto também pode ser observado na Figura 37, em que mostra a relação do comportamento do coeficiente de atrito durante as análises tribológicas e a pressão de contato máxima.

Figura 37 – Coeficiente de atrito X Pressão de contato máxima para a condição 2.



## 5 CONCLUSÕES

Pode-se observar que, para a condição 1, a atuação da gasolina comum ao óleo lubrificante sintético em estudo obteve resultados mais satisfatórios do que a atuação do etanol hidratado. Em contrapartida, para a condição 2, tanto a adição de gasolina quanto de etanol ao óleo lubrificante geraram resultados menos satisfatórios.

Em se tratando das alterações químicas devido à presença de pequenas porcentagens de combustíveis no óleo lubrificante, tanto para a condição 1 quanto para a condição 2, pode-se concluir que:

- A análise por FTIR mostrou a presença de absorções típicas de compostos que contêm enxofre, que a reagem com a água, levando a uma possível formação de ácidos que facilitam a corrosão das peças em análise;
- A mesma análise por FTIR também mostrou bandas de absorção relacionadas com o aditivo *Dialquilditiofosfato de Zinco* (ZDDP) que, na presença de produtos da oxidação do óleo, tem a ação de formação de tribolfime protetor das superfícies impedida;

- O aumento de partículas de ferro (Fe) e a diminuição de partículas de zinco (Zn), cálcio (Ca) e fósforo (P) nos óleos contaminados, contribuem para um mau desempenho na redução do atrito e desgaste.

Avaliando o desgaste do par tribológico em função da contaminação através das análises tribológicas no HFRR, concluiu-se que para a condição 1:

- Os óleos contaminados com etanol apresentaram um aumento dos coeficientes de atrito e uma diminuição nos percentuais de filme. Já para os óleos contaminados com gasolina, ocorreu o inverso. Sendo assim, o WSD apresenta uma relação direta com o atrito e inversa com o percentual de filme;
- A gasolina apresenta um bom desempenho na redução de atrito e desgaste quando combinada com óleo lubrificante sintético e uma boa formação de filme;

Já para a condição 2, pode-se concluir que:

- A dinâmica do fluxo de combustível no contato esfera-disco plano também é influenciada pela frequência de deslizamento;
- O aumento da frequência causou a redução no coeficiente de atrito, conseqüentemente um aumento no percentual de filme, principalmente devido à transição do regime de lubrificação limítrofe para o elastohidrodinâmico.

Além disso, foi constatada em ambas as condições que maiores quantidades de óxidos nas superfícies das escaras forneceram menores lubricidades, principalmente devido ao seu caráter frágil. As análises das escaras dos discos contribuíram para a identificação da abrasão e da corrosão, provenientes da oxidação, como principais mecanismos de desgaste.

## 6 REFERÊNCIAS

ALVES, O. L. **Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier: Feliz Combinação de Velhos Conhecimentos de Óptica, Matemática e Informática. Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES)**, Campinas (SP), 2009. Disponível em: <<http://lqes.iqm.unicamp.br>>. Acesso em: 23 set. 2017.

ANFAVEA, **Anuário da Indústria Automobilística Brasileira**. 2011.

ASM HANDBOOK OF FRICTION, LUBRICATION, AND WEAR TECHNOLOGY, ASM. **International Company of Information Materials**. Vol 18, 1992.

BARRETO, L.R. **Desenvolvimento de aditivos com propriedades lubrificantes para aplicação em fluidos de perfuração de base aquosa**. 2006. 120 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

BLAU, P. J. **Friction, lubrication, and wear technology**. CRC, 1995.

BOONS, M., BULK, R. V. D., KING, T. (2008). **The impact of E85 use on lubricant performance**. SAE paper 2008-01-1763.

BOSCH, R. **Equipamentos de teste para veículos diesel**. Robert Bosch Ltda. Campinas, 2012. Disponível em: <<https://www.yumpu.com/en/document/view/53542297/equipamentos-de-teste-para-veiculos-diesel>>. Acesso em: 24 set. 2017.

BRUSHAN, B. **Modern Tribology Handbook. Principles of Tribology**. United States: CRC press LLC. Vol 1, 2001.

CAMPOS-MARTIN, J. M.; CAPEL-SANCHEZ, M. C.; PEREZ-PRESAS, P.; FIERRO, J. L. G.; **Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels**; J. Chem. Technol. Biot. 85 (2010) 879 – 890.

CAPEK, **Degradation of Kinetically – stable O/A Emulsion**. Advances in Colloid and Interface Science, P.1-50, 2003.

CARRETEIRO, Ronald P. et al. **Lubrificantes & Lubrificação Industrial**. Rio de Janeiro: Interciência: IBP, 2006.

CARVALHO M.A., **Avaliação de um motor de combustão interna ciclo Otto utilizando diferentes tipos de combustíveis**, Tese de dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, Universidade Federal da Bahia, 2011.

CAVALCANTE, M.; SZKLO, A.; MACHADO, G. **Do ethanol prices in Brazil follow Brent price and international gasoline price parity?**, Renewable Energy, 2012; 43; p. 423-433.

CHUI, G. K., BAKER, R. E., PINTO, F. B. P. (1980). **Lubrication behavior in ethanol-fueled engines**, Proc. 4th Symposium on Alcohol fuels, Guarujá, Brazil.

COMPANHIA BRASILEIRA DE PETRÓLEO IPIRANGA. Disponível em: <https://www.passeidireto.com/arquivo/22677055/lubrificacao-automotiva>. Acesso em 10/07/2018

CONSTANTINE, D.A.; WANG, Y; TERRELL, E.J. **Effect of reciprocation frequency on friction and wear of vibrating contacts lubricated with soybean-based B100 biodiesel**. Tribology Letters, v. 50, 2013, pp. 279–285.

COONEY, C. P., WORM, J. J., NARBER, J. D., **Combustion Characterization in an Internal Combustion Engine with Ethanol-Gasoline Blended Fuels Varying Compression Ratios and Ignition Timing**, Energy & Fuels, 2009.

COSTA, H.L.; SPIKES, H.A. **Efeito da presença de etanol na lubrificação de motores com utilização flexível de combustíveis (flex)**, 8º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação – COBEF, 2015a, Salvador-BA, Brasil.

COSTA, H.L.; SPIKES, H.A. **Impact of ethanol on the formation of antiwear tribofilms from engine lubricants**. Tribology International, 2015b, 93.

CRUA, C.; HEIKAL, M.R. Time-resolved fuel injector flow characterisation based on 3D laser Doppler vibrometry. **Measurement Science and Technology**, v. 25, 2014, pp. 1–12.

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

DE SILVA, P. R., PRIEST, M., LEE, P. M., COY, R. C., TAYLOR, R. I. (2011). **Tribometer investigation of the frictional response of piston rings when lubricated with the separated phases of lubricant contaminated with the gasoline engine biofuel ethanol and water**. Tribol. Lett. 43, 2, pp. 107-120.

DUARTE, Durval Júnior. **Tribologia, Lubrificação e Mancais de Deslizamento**. Editora Ciência Moderna. 1ª Edição, p. 256, São Paulo, 2005.

FARIAS, A.C.M de. et. Al. **Os Combustíveis Verdes do Brasil – Avaliação da lubricidade do biodiesel B5 e óleos de mamona e coco**. Holos, Natal, v.3, Ano 27, 2011.

FERRARESE, A., MARQUES, G., TOMANIK, E., BRUNO, R., VATAVUK, J. (2010). **Piston ring tribological challenges on the next generation of flex0fuel engines**. SAE Int. J. Engines 3, 2, pp. 85-91.

FERREIRA S.M, **Relação entre a espessura real e aparente da gasolina com etanol e da gasolina pura com colunas de laboratório**, Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia, São Paulo, 2003.

FISPQ – **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – Elaion F50**; YPF Brasil Comércio de Derivados de Petróleo LTDA.

FOLQUENIN, E.K.F., **Validação das Análises Físico-Químicas Exigidas pela ANP para Misturas Diesel Biodiesel**. Paraná, 2008. Dissertação. Universidade Estadual de Ponta Grossa.

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

GODET, M. **Third-bodies in tribology**. Wear, v. 136, n°1, 1990, pp. 29–45.

HASEEB, A.S.M.A.; FAZAL, M.A.; JAHIRUL, M.I.; MASJUKI, H.H. **Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review**. Fuel, v. 90, 2011, pp. 922–931.

HERSEY, M.D., **Theory and Research in Lubrication**. 1<sup>th</sup> ed. John Wiley & Sons, Inc., 1966.

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

HUTCHINGS, I.M., Tribology - **Friction and Wear of Engineering Materials**. 1a edição, Ed. Edward Arnold, London, 1992, Inglaterra, 273p.

JOAQUIM, C.R.O., 2007, **Verificação do comportamento da lubricidade do óleo diesel veicular com adição de etanol**. São Paulo, 2007, Dissertação. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

JOHNSON, K.L. **Mechanical Contact**. Cambridge University Press. Cambridge, p. 452. 1985.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL J.; RAMOS, L.P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blücher, Brasil, 2006, 340p.

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

LIN, Y.C., SO. H., **Limitations on use of ZDDP as an antiwear additive in boundary lubrication**. Tribology International. Taiwan, v.37. p.25-33, 2004. Disponível em:



Y.H. Zhou, M. Harmelin, J. Bigot. Sintering behavior of ultra-thin Fe, Ni, and Fe-25wt% Ni powders. Scripta Metallurgica. France, v.23. p.1391- 1396, 1999.

LUVISON, Caroline. **Preparação e caracterização de novos materiais híbridos a partir de (3-aminopropil) trimetoxisilano**. Tese de Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais. Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, RS, Brasil, 2016.

MARU, M.M.; ALMEIDA, C.M.; SILVA, R.F.; ACHETE, C.A. **Assessment of boundary lubrication in biodiesels by nanotribological tests**. Energy, v. 55, 2013, pp. 273-277.

MEDEIROS, J.T.N. **Fadiga de contato de discos metálicos não-conformes submetidos a ensaio a seco de rolamento cíclico**. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, SP, Brasil, 2002, 2 vol.

MILLARD, D. H. T., CHUI, G. K., **Development and testing of crankcase lubricants for alcohol fueled engines**. SAE paper 811203.

MUNIZ, C. A. S. **Novas Formulações de Fluidos de Corte: Otimização, propriedades e recuperação de óleo usado**. 2008. 177f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

NEALE, M.J. **Tribology Handbook**. 1 ed. Butterworths-Heinemann, 1975.

OLIMPIO, F.V.M.; DE SOUZA, M.P. **Análise de Combustíveis utilizados em veículos Flex através de um Micro-Sensor Capacitivo**. Santo André – SP; 2012. FATEC Santo André. Tecnologia em Eletrônica Automotiva

OWEN, K., COLEY, T. **Automotive Fuels Reference Book**. 2nd ed. SAE, 1995.

PAOLINI, Tiago Becerra. **Aparato de espectroscopia IV – Princípio de um Espectrômetro de Infravermelho IV** (2008) Disponível em: [http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia\\_de\\_infravermelho](http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_de_infravermelho). Acesso em 02/07/2018.

PASERBA, K.; SHUKLAN, N. Gellman AJ, GUI J, **Marchon Bonding B. Bonding of ethers and alcohols to a-CN<sub>x</sub> films**. LANGMUIR, v.15, n.15. p.1709-15, 1999.

PAVIA, L. D.; LAMPMAN, M. G.; KRIZ, S. G.; VYVYAN, R. J.; **Introdução à Espectrometria**. Tradução da 4<sup>a</sup> ed. norte-americana. P. 26. 2010.

PEREIRA, FLAVIO MARCOS DE MELO., **Estudo da degradação do óleo lubrificante em motores alimentados com biodiesel B100**. Curitiba – PR: 2015. Dissertação (Mestrado). Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

PETTERSSON, A.; LARSSON, R.; NORRBY, T.; ANDERSSON, O.; **Properties of base fluids for environmentally adapted lubricants**. In: Proceedings of the World Tribology Congress, Vienna, September 3 – 7. 2006.

QU, J.; TRUHAN, J.J.; BLAU, P.J. **Investigation of the scuffing characteristics of candidate materials for heavy duty diesel fuel injectors**. Tribology International, v. 38, 2005, pp. 381– 390.

QUINN, T.F.J. **Oxidational Wear**, ASM Handbook, vol 18, p. 280, 1992.

QUINN, T.F.J, **Review the oxidational wear. Part I: The origins of oxidational wear**. Tribology International, p. 257 – 271, 1983.

QUINN, T.F.J, **Oxidational wear modeling: I. Wear**, 153, p. 179 – 200, 1992.

QUEIROGA, KAYO FELIPE NUNES MAIA DE. **Tribologia**. Universidade Potiguar – UNP. Cst Em Petróleo e Gás – p. 7-9. Junho, 2010. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAA4GYAF/tribologia>>. Acesso em: 20/04/2016.

S. BAIR E W. O. WINER, **The High Pressure Shear Stress Rheology of Liquid Lubricants**. ASME Journal of Tribology, vol. 114, 1992.

SANTANA, J.S., 2008, **Avaliação Tribológica dos Polímeros NBR, PTFE e PTFE Grafitado em Contato com Aço AISI 52100**. Natal, 2008. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SANTOS, E. S.; Gama, E. M.; FRANÇA, R. S.; SOUZA, A. S.; MATOS, R. P.; **Espectrometria de Fluorescência de Raios-X na Determinação de Espécies Químicas**. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer – Goiânia, v.9, n.17; p. 2013.

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

SILVA, H.C. **Análise da simulação numérica do ensaio de Nakazima via método dos elementos finitos**. 2005. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2005.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.; **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, p. 31-36; p. 317-342, 2009.

SO, H. **The mechanism of oxidative wear**. Wear, 184, p. 161 – 167, 1995.

SOUSA, ISAQUE. **Curso Técnico de Mecânica Módulo I – Mecânico de Manutenção**. 2012. CDTEC – Escola Técnica. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAG6wAJ/apostila-lubrificantes-lubrificacao>>. Acesso em: 18/04/2016

STACHOWIAK, G. W., BATCHELOR, A. W. **Engineering tribology**. Ed. Butterworth-Heinemann, 2º ed. P. 769. 2001.

SUKJIT, E.; DEARN, K. D. **Enhancing the lubricity of an environmentally friendly Swedish diesel fuel MK1**. Wear, v. 271, 2011, pp. 1772–1777.

SULEK, M.W.; KULCZYCKI, A.; MALYSA, A. **Assessment of lubricity of compositions of fuel oil with biocomponents derived from rape-seed**. Wear, v. 268, 2010, pp. 104–108.

TABOR, D. – **Friction Mechanisms, Effect of Lubricants**. In: Neale, M.J. – Tribology Handbook. Butterworths, London, v.1. p. 185. 1973.

TRAJANO, M.F. **Estudo Tribológico de Biolubrificantes com Adição de nano partículas de óxidos (zinco e cobre)**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2013.

VERÁSTEGUI, R.N. **Análise da refusão superficial de aços por laser com altas taxas de resfriamento**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, Brasil, 2007.

VIEGAS, JOSÉ CARLOS. **Tribologia e Lubrificação** (2010). Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/tribologia-e-lubrificacao-pdf-a46717.html>>. Acesso em: 18/04/2016.

VOLCI, G.A. **Comportamento Tribológico do anel de primeiro canaleta em motores operando em sistemas flex fuel**. Curitiba, PR: 2007. 116 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná.

XAVIER, F. H. **Emulsões de Óleo de Copaíba: Determinação do Equilíbrio Hidrófilo-Lipófilo Crítico (EHLc), Propriedades e Estabilidade Físico-Químicas**. 2011. 67f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Saúde). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

YPF S.A, 2014. Disponível em: <http://ypf.com.br/produtos/elaion-f70e/>. Acesso em: 06/02/2018.

ZMOZINSKI, A.V. **Desenvolvimento de método para determinação de cálcio, magnésio e zinco em amostras de óleo lubrificante por espectrometria de absorção atômica com chama**. Porto Alegre, RS: 2010. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul.