

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –
PPGE3M

**LUBRIFICANTE À BASE DE ÁGUA ADITIVADO COM PIL E PARTÍCULAS
LUBRIFICANTES**

Victor Velho de Castro

Orientadora: Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Coorientador: Prof. Dr. Carlos Alexandre dos Santos

Porto Alegre

2022

**LUBRIFICANTE À BASE DE ÁGUA ADITIVADO COM PIL E PARTÍCULAS
LUBRIFICANTES**

Victor Velho de Castro

Orientadora: Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Coorientador: Prof. Dr. Carlos Alexandre dos Santos

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Porto Alegre

2022

**LUBRIFICANTE À BASE DE ÁGUA ADITIVADO COM PIL E PARTÍCULAS
LUBRIFICANTES**

Victor Velho de Castro

Orientadora: Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

Coorientador: Prof. Carlos Alexandre dos Santos

Coordenador do PPGE3M: Prof. Dr. Afonso Reguly

Banca Examinadora:

- 1. Prof. Dr. Luis Fernando Folle – Senai Cimatec Departamento: Instituto SENAI de Inovação em Conformação e União de Materiais.**
- 2. Dr. Roberto Moreira Schroeder – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).**
- 3. Dr. Leonardo Moreira dos Santos – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS).**
- 4. Dr. Leonardo Marasca Antonini – Consultor.**

Porto Alegre

2022

*Aos meus pais e irmãos,
às minhas madrinhas,
a Gi, a Vó Maria e a Vó Nelza.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço ao Todo pela oportunidade. Agradeço aos meus pais, irmãos, aos meus avós, padrinhos, tios e primos por todo apoio, incentivo e confiança que sempre demonstraram.

A minha orientadora, Profa. Célia de Fraga Malfatti, pela orientação, exigência, e inúmeras oportunidades que me ofereceu. É inacreditável como esse tempo de doutorado me fez crescer profissionalmente e, principalmente, pessoalmente. Sem palavras para agradecer. Ao meu coorientador, Prof. Carlos Alexandre dos Santos pela orientação e apoio. Ao Prof. Roberto Moreira Schroeder pelo grande apoio, ensinamentos e amizade.

Ao colega Leandro Câmara Noronha pelo grande companheirismo e amizade no caminho difícil e cheio de obstáculos que tivemos que percorrer nos últimos anos. Ao Leonardo Moreira dos Santos por viabilizar grande parte dos ensaios desse trabalho, quando grande parte das portas estavam fechadas.

Um agradecimento ao colega de IFSUL e LAPEC Matias Korb pela amizade e pela indicação ao laboratório. Aos colegas Pedro Bell, Estela Baldin, Adilar Gonçalves dos Santos Jr e Rafael Dalcin pelo companheirismo e frutífero trabalho que fizemos ao longo desse tempo.

Aos demais colegas de laboratório Maria Rita Ortega Vega, Tobias Schmitzhaus, Leonardo Antonini, Louise, Matheus Thedy, Matheus Bulmann, Gustavo Ludwig, Edna Jerusa Pacheco Sampaio, Artur Rogério Carvalho de Souza e Cristiano Ev pela amizade, conversas e muito pela frutífera troca de ideias, conhecimentos e visões de mundo. Ao CNPq pela bolsa de estudos.

Agradeço ao CNPq pela bolsa de estudos e a Professora Silvana Mattedi, da UFBA, pela sintetização e fornecimento dos PILs.

$$B > \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Be greater than average.

(Kennedy Space Center- NASA)

RESUMO

Estudos avaliando os efeitos tribológicos e eletroquímicos de lubrificantes com Líquidos Iônicos Próticos (PIL) e partículas lubrificantes, como aditivos em formulações de lubrificantes à base de água, ainda são escassos na literatura, apesar desses lubrificantes substituírem os lubrificantes convencionais à base de hidrocarbonetos. Visando otimizar as propriedades dos lubrificantes à base de água, muitos fabricantes têm aditivado esses lubrificantes com partículas de grafite, que possuem alta capacidade lubrificante, porém, causadores de corrosão galvânica quando em contato com aço em soluções aquosas. Dessa forma, o objetivo deste trabalho, é propor formulações de lubrificantes à base de água, contendo o Líquido Iônico Prótico m-2HEAOL e aditivados com partículas lubrificantes (talco e bentonita). Estudos realizados pelo nosso grupo de pesquisa já evidenciaram que esse PIL possui propriedades lubrificantes, capacidade de inibição de corrosão e possui baixa toxicidade. Para avaliar o comportamento dos lubrificantes propostos, amostras extraídas de chapas de aço foram empregadas em condições normalizadas (SAE 1010) temperadas e revenidas (SAE 1045). Testes de corrosão utilizando curvas de polarização potenciodinâmica e testes de desgaste em um tribômetro na *configuração ball-on-plate* foram realizados para os diferentes lubrificantes propostos (PIL 3% em peso + água DI, com adições de 0,05% em peso e 0,1% em peso). Análises de viscosidade, pH, molhabilidade e distribuição de tamanho de partícula foram realizadas para os lubrificantes e as partículas. Também foram analisadas as superfícies das amostras pelas técnicas SEM/EDS e Raman após ensaio de desgaste. Os resultados mostraram que o tribofilme formado a partir da interação entre lubrificantes PIL e substratos de aço diminuiu o desgaste devido ao aumento da lubricidade desses lubrificantes. O lubrificante aditivado com PIL e sem partículas

apresentou a melhor performance. A presença do talco contribuiu para a corrosão de ambos os aços utilizados no estudo. Essa corrosão estava associada, possivelmente, ao efeito de aeração diferencial, o que foi mitigado pela adição do PIL. Nos ensaios com lubrificantes com adição de partículas bentonita, efeitos eletroquímicos inesperados, causados pela adição dessa partícula, formaram um filme espesso de óxido (Fe_3O_4) no aço SAE 1045 temperado e revenido durante o teste de desgaste, o que atenuou significativamente o desgaste na presença de uma quantidade mínima desta partícula na formulação.

ABSTRACT

Studies evaluating the tribological and electrochemical effects of lubricants with Protic Ionic Liquids (PIL) and lubricating particles, as additives in water-based lubricant formulations, are still scarce in the literature, despite these lubricants replacing conventional hydrocarbon-based lubricants. In order to optimize the properties of water-based lubricants, many manufacturers have added graphite particles to these lubricants, which have a high lubricating capacity, but cause galvanic corrosion when in contact with steel in aqueous solutions. Thus, the objective of this work is to propose formulations of water-based lubricants containing Protic Ionic Liquid m-2HEAOL and additives with lubricating particles (talc and bentonite). Studies carried out by our research group have already shown that this PIL has lubricating properties, corrosion inhibition capacity and has low toxicity. To evaluate the behavior of the proposed lubricants, samples extracted from steel sheets were used in normalized conditions (SAE 1010) and tempered (SAE 1045). Corrosion tests using potentiodynamic polarization curves and wear tests in a tribometer in ball-on-plate configuration were performed for the different proposed lubricants (3% PIL by weight + DI water, with particle additions at 0.05% and 0.1% by weight. %). Viscosity, pH, wettability and particle size distribution analyzes were performed for the lubricants and particles. The surfaces of the samples were also analyzed by SEM/EDS and Raman techniques after wear testing. The results showed that the tribofilm formed from the interaction between PIL lubricants and steel substrates decreased wear due to increased lubricity of these lubricants. The lubricant added with PIL and without particles showed the best performance. The presence of talc contributed to the corrosion on both steels used in the research work. The corrosion process was associated with the effect of differential aeration, which was mitigated by the addition of PIL. In tests with lubricants with the

addition of bentonite particles, unexpected electrochemical effects, caused by the addition of bentonite, formed a thick oxide film (Fe_3O_4) on the quenched and tempered SAE 1045 steel during the wear test, which significantly attenuated the wear in the presence of a minimal amount of this particle in the formulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Imperfeições superficiais. Fonte: MACHADO (2008).	27
Figura 2: Escorreamento gerado por desgaste adesivo (NORTON, 2004).	29
Figura 3: Camada oxidada removida por cisalhamento (STACHOWIAK, 2001).	31
Figura 4: Crateração severa gerada por fadiga superficial nos dentes de uma engrenagem (NORTON, 2004).	33
Figura 5: Mecanismos de desgaste por abrasão. Fonte: TOMANIK (2000); VATAVUK (1994).	35
Figura 6: Representação esquemática do ensaio disco de borracha com areia. Adaptado de GONÇALVES, (2021).	38
Figura 7: Diagrama das forças de contato das partículas com a superfície durante o ensaio Adaptado de HUTCHINGS, (1992).	39
Figura 8: Representação esquemática do ensaio de cavitação (LAMANA; PUKASIEWICZ; SAMPATH, 2018).	40
Figura 9: Representação esquemática do ensaio de 4 esferas. Adaptado de TUKTAROV et al., (2014).	41
Figura 10: Representação esquemática do ensaio pino sobre disco. Adaptado de DE CASTRO et al., (2016).	42
Figura 11: Tribômetro na configuração ball-on-plate. Adaptado da Norma ASTM G133-5.	43
Figura 12: Rugosidade x Lubrificação. A) Rugosidade das Superfícies em Contato sem Lubrificação; b) Rugosidade das Superfícies em Contato com Filme Lubrificante entre as superfícies. Fonte: Handbook of Lubrification and Tribology, 2012	48
Figura 13: Pino-sobre-disco com geometria de contato não-conformante.	53

Figura 14: Influência da nanopartícula durante a lubrificação. A: Efeito do raio da nanopartícula no preenchimento de rugosidades superficiais; B: Efeito sobre a geometria da partícula sobre as pressões gerada nas superfícies em contato.....	68
Figura 15: Potencial de corrosão de diversos materiais em água do mar. Adaptado de CORROSION CONTROL - GALVANIC TABLES, [s. d.].....	73
Figura 16: Representação esquemática da estrutura do talco (OLIVEIRA; PAIVA, 2017).....	74
Figura 17: Representação esquemática de argilas do tipo esmectita (montmorilonita) (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007).	78
Figura 18: Microestruturas ópticas de: A: aço SAE 1010 normalizado, B: aço SAE 1045 temperado e revenido. Gravura: Nital 3%.	88
Figura 19: Análise de partículas de talco. A: Distribuição do tamanho das partículas. B: imagem SEM de partículas de talco. C: Resultado XRD.	91
Figura 20: Estabilidade da umidade após 1 h de imersão para ambos os sistemas.	94
Figura 21: Coeficiente de atrito. A: SAE 1010 lubrificado com lubrificantes contendo aditivo comercial e particulados; B: SAE 1010 lubrificado com lubrificantes contendo PIL e particulados; C: SAE 1045 lubrificado com lubrificantes contendo aditivo comercial e particulados; D: SAE 1045 lubrificado com lubrificantes contendo PIL e partículas.....	96
Figura 22: Comparação entre o volume desgastado após os ensaios tribológicos: A) aço SAE 1010 normalizado, B) aço SAE 1045 temperado-revenido.....	98
Figura 23: Coeficiente k para lubrificantes à base de água, em função da % em peso de talco para lubrificantes com adição de PIL (m-2HEAOL) ou lubrificante comercial.	99

Figura 24: Análise RAMAN sobre marcas de desgaste e possíveis atribuições. A: SAE 1010 Comercial; B: SAE 1010m-2HEAOL; C: SAE 1045 Comercial; D: SAE 1045 m-2HEAOL.....	101
Figura 25: Análise de microscopia óptica e RAMAN (comprimento de onda de 632,8 nm) em trilhas de desgaste m-2HEAOL. Onde $\bullet = \alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (hematita), $\blacklozenge = \text{Fe}_3\text{O}_4$ (magnetita), $\clubsuit = \alpha - \text{FeOOH}$ (goetita), $\spadesuit = \gamma - \text{FeOOH}$ (lepidocrocita).....	105
Figura 26: Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); R: SAE 1010 _ Comercial_SP ; B: SAE 1010 _Comercial e 0,1% TC C: SAE 1010 _m-2HEAOL_SP; D: SAE 1010_m-2HEAOL e 0,1% TC.....	108
Figura 27: Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); A: SAE 1045 _ Comercial_SP ; B: Comercial SAE 1045 e 0,1% TC C: SAE 1045_m-2HEAOL_SP; D: SAE 1045_m-2HEAOL e 0,1% TC.....	109
Figura 28: Imagens das esferas das análises SAE 1010. A, D: Microscopia óptica; B, E: Microscopia eletrônica de varredura (MEV); C, F: análise EDS.....	110
Figura 29: Imagens das esferas das análises SAE 1045. A, D: Microscopia óptica; B, E: Microscopia eletrônica de varredura (MEV); C, F: análise EDS.....	110
Figura 30: Representação dos mecanismos de lubrificação dos lubrificantes m-2HEAOL.....	112
Figura 31: Curvas de polarização potenciodinâmicas. A: SAE 1010 com lubrificantes sem partículas de talco; B: SAE 1010 com lubrificantes contendo 0,1% (em peso) de partículas de talco; C: SAE 1045 temperado e revenido com lubrificantes sem talco; D: SAE 1045 temperado e revenido com lubrificantes contendo 0,1% (em peso%) de partículas de talco.	116
Figura 32: Imagens obtidas por microscopia óptica da superfície das amostras após testes eletroquímicos.	116

Figura 33: Caracterização das partículas de bentonita. A: Distribuição granulométrica; B: MEV apresentando a morfologia das partículas; C: DRX das partículas.	121
Figura 34: Comparativo das curvas de polarização potenciodinâmicas com e sem partículas lubrificantes dos substratos SAE 1010 e SAE 1045.	126
Figura 35: Superfície das amostras após ensaio eletroquímico.	127
Figura 36: Comparação entre ensaio de desgaste à seco com ensaios lubrificados com PIL com diferentes concentrações de bentonita para ambos os substratos. Análise RAMAN (wavelength of 532 nm) nas trilhas de desgaste.....	129
Figura 37: Microscopia óptica das esferas aplicadas nos ensaios.	130
Figura 38: Volume desgastado das esferas.	131
Figura 39: Microscopia óptica das <i>trilhas de desgaste. and RAMAN analysis (wavelength of 632.8 nm) on wear tracks. Where</i> $\bullet = \alpha - Fe_2O_3$ (hematite), $\blacklozenge = Fe_3O_4$ (magnetite), $\clubsuit = \alpha - FeOOH$ (goetite), $\spadesuit = \gamma - FeOOH$ (lepidocrocite).....	133
Figura 40: Seção transversal das trilhas de desgaste e volume desgastado das amostras de aço.....	134
Figura 41: Volumes desgastados das amostras de ambos os substratos.....	137
Figura 42: Análise MEV/EDS das trilhas de desgaste. A: Trilha de desgaste sem lubrificação do aço SAE 1010; B: Trilha de desgaste sem lubrificação do aço SAE 1045; C: Trilha de desgaste lubrificado com m-2HEAOL_BT_0.1 do aço SAE 1010; D: Trilha de desgaste lubrificado com m-2HEAOL_BT_0.1.	139
Figura 43: Ensaios de desgaste iniciais.	169
Figura 44: Volume desgastado dos ensaios lubrificados com aditivo comercial e bentonita.....	170

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação do desgaste.....	28
Tabela 2: PIL utilizado como aditivo nos lubrificantes investigados. Adaptado de Vega et al. (2018).	81
Tabela 3: Composição química, dureza e rugosidade das amostras de aço.	88
Tabela 4: Composição, viscosidade e pH dos lubrificantes estudados.	89
Tabela 5: Resultados eletroquímicos.	117
Tabela 6: Composição, viscosidade e pH dos lubrificantes estudados.	120
Tabela 7: Resultados eletroquímicos obtidos a partir da extrapolação de Tafel.	126

LISTA DE ABREVIATURAS

PIL	<i>Protic ionic liquids</i> - líquidos iônicos próticos.
PEO	<i>Plasma electrolyte oxidation</i> .
COF	Coeficient of friction - coeficiente de atrito.
LI	Líquidos iônicos.
m-2HEAOL	Oleato de N-metil-2-hidroxiethylamônio.
2HEA	2-hidroxiethylamina.
ASME	<i>The American Society of Mechanical Engineers</i> .
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i> .
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> .
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i> .
DLC	<i>Diamond like carbon</i> .
PSD	<i>Particle size distribution</i> .
OCP	Open circuit potential – potencial de circuito aberto.
MWCNTs	<i>Multi-Walled Carbon Nanotube</i> .
MoDTC	<i>Molybdenum dithiocarbamate</i> .
DLN	Diamond like nanocomposite.
Mt	Montmorilonita.
BT	Bentonita.
TC	Talco.
SP	Sem partícula.
SCE	<i>Saturated calomel electrode</i> – Eletrodo de calomelano saturado.
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva.
LAPEC	Laboratório de Pesquisa em Corrosão.
MEV	Microscópio eletrônico que varredura.
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
UFBA	Universidade Federal da Bahia.

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

mm	Milímetro.
cm	Centímetro.
m	Metro.
nm	Nanometro.
μm	Micrometro.
mm^3	Milímetro quadrado.
cm^2	Centímetro quadrado.
N	Newton.
g	Gramma.
h	hora.
s	Segundos.
Hz	Hertz.
MPa	Megapascal.
GPa	Gigapascal.
psi	Libra força por polegada.
kps	Quilo libra força por polegada.
Ra	Rugosidade média da superfície.
Rz	Rugosidade média aritmética dos cinco pontos de maior afastamento, acima e abaixo de uma linha média de medição.
V	Voltz.
mV	Milivoltz.
kV	Quilovoltz.
A	Ampère.
mA	Miliampère.
μm	Microampère.
Ω	Ohm.
$^{\circ}\text{C}$	Graus celcius.
M	Molaridade.
mM	Milimolar.
L	Litro
R _p	Resistência à polarização.

λ	Número de Hersey.
pH	Potencial hidrogeniônico.
HRB	Dureza Rockwell B.
HRC	Dureza Rockwell C.
Rpm	Rotações por minuto.
k	Coefficiente de desgaste.
E_{Corr}	Potencial de corrosão.
i_{corr}	Densidade de corrente de corrosão.
P_{value}	Probabilidade de se observar um valor da estatística de teste maior ou igual ao encontrado.
α	Nível de significância.
%	Percentual.

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	21
2.	OBJETIVOS	25
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3.1	TRIBOLOGIA	26
3.1.2.	Superfície em Contato	26
3.2	DESGASTE	27
3.2.1	Desgaste Adesivo	29
3.2.2	Desgaste por Corrosão	31
3.2.3	Desgaste Erosivo	31
3.2.4	Fadiga Superficial	32
3.2.5	Desgaste Abrasivo	33
3.2.6	Microcorte	35
3.2.7	Fatura	36
3.2.8	Fadiga por Microsulcamento	36
3.2.9	Microlascamento	37
3.3	ENSAIOS DE DESGASTE	37
3.3.1	Ensaio de Disco de Borracha com Areia	38
3.3.2	Ensaio de Erosão de Partículas Sólidas	39
3.3.3	Ensaio de Erosão por Cavitação	39
3.3.4	Ensaio de Desgaste de Quatro Esferas	40
3.3.5	Ensaio de Desgaste Pino-Sobre-Disco	41
3.3.6	Tribômetro esfera sobre o plano – <i>ball-on-plate</i> (Norma ASTM G133-5) ...	42
3.4	LUBRIFICAÇÃO	47
3.4.1	Desgaste em Superfícies Lubrificadas	51
3.4.2	Contatos Não-Conformantes	52
3.5	INIBIDORES DE CORROSÃO	53
3.6	LÍQUIDOS IÔNICOS (LIs)	54
3.6.1	Líquidos iônicos próticos (PILs) como lubrificantes	56
3.6.2	Lubrificantes à base de água aditivado com PIL	60
3.6.3	PILs como inibidores de corrosão	63
3.6.4	Oleato de N-metil-2-hidroxietilamônio (m-2HEAOL)	64

3.7 ATUAÇÃO TRIBOLÓGICA DE ADITIVOS EM LUBRIFICANTES	66
3.7.1 Talco.....	73
3.7.2 Bentonita (montmorilonita)	77
4.0. MATERIAIS E MÉTODOS.....	80
4.1 CARACTERIZAÇÃO	80
4.2. ENSAIOS DE DESGASTE.....	82
4.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	85
5.0 PARTE I	87
5.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
5.1.1 Caracterização de amostras de aço e lubrificantes	87
5.1.2 Ensaio de desgaste	95
5.1.3 Ensaio eletroquímico	112
5.2 CONCLUSÕES PARTE I	117
6.0 PARTE II	119
6.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES	119
6.1.1 Caracterização das amostras de aço e dos lubrificantes	119
6.1.2. Ensaio eletroquímico	122
6.1.3 Ensaio de desgaste	127
6.2 CONCLUSÕES PARTE II	140
7.0 CONCLUSÕES	142
8.0 PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS	144
9.0 PUBLICAÇÕES.....	145
REFERÊNCIAS.....	147
APÊNDICE A – ENSAIOS COMPLEMENTARES.....	169
Ensaio Inicial para seleção do PIL a ser estudado.	169
Formulações contendo o aditivo comercial e bentonita.....	170

1.INTRODUÇÃO

Os lubrificantes à base de água são utilizados em inúmeras aplicações industriais, como em fluido hidráulico, fluido de corte e na indústria de extração de óleo (SONG; LI, 2011). Porém, costumam exibir desempenho ruim em comparação com lubrificantes à base de petróleo (RAHMAN *et al.*, 2021). A água é um lubrificante de baixo custo, com alta capacidade de resfriamento, mas sua baixa viscosidade e propriedades corrosivas a tornam inaceitável para a maioria das aplicações tribológicas (TOMALA *et al.*, 2010). Para ajustar o desempenho e melhorar as propriedades dos lubrificantes à base de água, aditivos de alta qualidade são utilizados, como por exemplo, moléculas ativas de superfície / interface (ROJAS-CAMPANUR *et al.*, 2007). Alguns desses aditivos podem ser categorizados como nanopartículas sólidas, líquidos iônicos e óleos de base biológica. Esses aditivos melhoram as propriedades tribológicas e ajudam a reduzir o atrito, o desgaste e a corrosão (RAHMAN *et al.*, 2021).

Os efeitos nocivos em termos de custos, redução do tempo de vida operacional ou mesmo a perda de produtividade de equipamentos, utilizados na indústria, são tema de grande preocupação de engenheiros e pesquisadores que trabalham com sistemas dinâmicos, expostos a efeitos tribológicos e ambientes de trabalho que favoreçam a formação de produtos de corrosão em máquinas e equipamentos. Além dos critérios técnicos, a preocupação com o impacto ambiental dos processos de fabricação na indústria se tornou uma preocupação primordial atualmente. Empresas com selo de ambientalmente corretas têm se destacado no mercado internacional. Muitos países têm exigido esse tipo de certificação em empresas que comercializem seus produtos nesses locais.

Assim, muitas indústrias estão trocando a utilização de lubrificantes a base de

hidrocarbonetos, que possuem excelente lubricidade e não contribuem com o processo corrosivo, para lubrificantes a base de água, que podem ser excelentes lubrificantes, mas que propiciam um grande aumento na corrosão de equipamentos, gerando aumento nos custos com manutenção.

Neste contexto, o desenvolvimento da formulação de um lubrificante ambientalmente correto, que seja capaz de atuar como inibidor de corrosão simultaneamente, vem ao encontro aos desafios tecnológicos que existem hoje na indústria. Portanto, a aplicação de aditivos permite a melhoria da capacidade de lubrificação, e reduz o atrito e o desgaste em condições de pressão extrema (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2005). Uma alternativa é a utilização de partículas lubrificantes. A concentração ideal, a microestrutura, os tratamentos superficiais, tamanho e formato das partículas são as principais características que influenciam na lubricidade (AKBULUT, 2012).

Líquidos iônicos (LIs) são sais orgânicos líquidos, compostos de um ânion e um cátion com pelo menos um próton, capaz de formar pontes de hidrogênio, que caracterizam essas substâncias. Os LIs mostraram imenso potencial para inúmeras aplicações, tais como: dispositivos de armazenamento de energia, catálise, processamento de biomassa, produtos farmacêuticos, extrações, captura de CO₂ (KHAN *et al.*, 2019) (GALIŃSKI; LEWANDOWSKI; STĘPNIAK, 2006) (VEKARIYA, 2017) (WATANABE *et al.*, 2017) (EGOROVA; GORDEEV; ANANIKOV, 2017) (LIU; YU, 2019). Desde o início do século, que a aplicação de LIs aplicados como lubrificantes vem sendo estudados (EGOROVA; GORDEEV; ANANIKOV, 2017; LIU; YU, 2019; VEKARIYA, 2017; WATANABE *et al.*, 2017).

Tang e Li (2014) apresentaram diferentes produtos como futuros lubrificantes e confirmam o grande potencial dos LIs nessa aplicação. Isso ocorre devido a

capacidade de adsorção na superfície de metais que essas substâncias possuem, e que foi descrita por XIAO *et al.* (2011), com consequente formação de tribofilme e redução do atrito. Além disso, mencionaram o potencial que partículas como grafite, nitreto de boro (hexagonal), mica e poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) possuem como lubrificantes em dispersões. As partículas podem atuar, quando considera-se as asperezas das superfícies de cisalhamento, como barreiras físicas que mantêm partículas dentro das zonas de contato. Isso promove um esperado efeito lubrificante, que consequentemente, diminui o desgaste. (AKBULUT, 2012).

Os líquidos iônicos próticos (PILs) apresentam-se como moléculas promissoras para utilização em lubrificação, pois possuem propriedades requeridas para um lubrificante: alta viscosidade, baixa volatilidade, são bons solventes e reduzem o atrito em diversos contatos (MADANKAR; PRADHAN; NAIK, 2013) (GREAVES; DRUMMOND, 2008). Assim, muitos trabalhos vêm aplicando PILs como aditivos, associados ou não com fases sólidas (partículas).

No trabalho de AVILÉS *et al.* (2019), foi analisado o comportamento tribológico de PILs livres de halogêneos. Os resultados mostraram que o coeficiente de atrito (COF) diminuiu ao longo do ensaio, devido à evaporação da água da emulsão. Outros trabalhos analisaram o comportamento de PILs como aditivos em lubrificantes contendo água (ARCIFA *et al.*, 2018; ESPINOSA *et al.*, 2014). Em ensaios tribológicos com lubrificantes à base de água, ocorre a evaporação da água após uma certa distância percorrida em ensaios. Quando a água evapora, ocorre uma transição de regime lubrificado para desgaste sem lubrificação, levando a uma consequente elevação do coeficiente de atrito (COF). No entanto, em estudos utilizando PILs como aditivos, se evidenciou a formação de tribofilme, que manteve a lubrificação, mesmo após a evaporação da água (AVILÉS, M. D. *et al.*, 2019).

Visando otimizar a lubricidade dos lubrificantes a base de água, muitos fabricantes vêm aditivando esses produtos com partículas de grafite (PAMIES *et al.*, 2018; SAURÍN *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2014), que possuem alta capacidade lubrificante, porém, causadores de corrosão galvânica quando em contato com aço em soluções aquosas, aumentando ainda mais a taxa de corrosão do aço, principalmente porque o grafite apresenta um potencial eletroquímico bastante nobre, sendo um excelente sítio para o desenvolvimento e aceleração das reações catódicas, aumentando na mesma proporção as correntes anódicas. Como resultado dessa aceleração comentada acima, quando se coloca grafite particulado em água em contato com o aço, se gera um aumento substancial na taxa de corrosão. Isso ocorre devido aos efeitos de formação de par galvânico entre a grafita do lubrificante (que apresenta potenciais mais nobres) e o aço, que apresenta potenciais mais ativos.

Nesse contexto, a substituição do grafite por partículas como o talco, que é conhecido há séculos como um lubrificante sólido, ou partículas de argilas como a bentonita, surgem como opções viáveis e de baixo custo para serem aplicadas em lubrificantes à base de água.

Assim, o objetivo deste trabalho é propor formulações de lubrificantes à base de água, que contenham o PIL m-2HEAOL, e sejam aditivados com partículas lubrificantes. Essas formulações passaram por análises tribológicas e de corrosão, para verificar a lubricidade e a capacidade de inibir a corrosão que essas propostas de lubrificante possuem. O PIL escolhido possui propriedades lubrificantes (ORTEGA VEGA *et al.*, 2018), capacidade de inibição de corrosão (SCHMITZHAUS *et al.*, 2020a) e possui baixa toxicidade (ORTEGA VEGA *et al.*, 2021).

A inovação dessa pesquisa é a utilização da molécula m-2HEAOL, diluído em água e aditivado com partículas, sendo estudados como lubrificantes.

2. OBJETIVOS

Analisar o desempenho quanto a lubricidade e resistência à corrosão de lubrificantes à base de água, aditivados com o PIL m-2HEAOL e com partículas lubrificantes.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar o comportamento quanto à resistência ao desgaste e à corrosão, de lubrificante à base de água, contendo m-2HEAOL e partículas lubrificantes de talco.

- Analisar o comportamento quando à resistência ao desgaste e à corrosão, de lubrificante à base de água, contendo m-2HEAOL e partículas de bentonita como aditivo lubrificante.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 TRIBOLOGIA

A palavra tribologia é derivada das palavras grega TRIBOS que significa atrito, e LOGOS que significa estudo, de forma que na tradução literal é: o Estudo do Atrito ou a Ciência que Estuda o Atrito.

É a ciência que estuda a interação de superfícies e seus assuntos relacionados. Popularmente conhecida como a ciência que estuda a lubrificação, desgaste e atrito, incluindo os estudos da interação física e química de componentes, distribuição de forças, alteração de topografia (BHUSHAN, 2002).

A evolução tecnológica dos novos materiais atribuiu a tribologia novas áreas de atuação, gerando avanços tecnológicos na área, os quais podem evitar danos a máquinas e equipamentos, conseqüentemente, redução de prejuízos na produção (STACHOWIAK, BATCHELOR 2005).

É consenso entre os pesquisadores que as principais variáveis levadas em consideração na análise do desgaste são dependentes da condição de superfície, aspectos do contato mecânico e composição do material (METALLURGICAL ENGINEERING; MECHANICAL ENGINEERING, 1996). Sabe-se que composição química, microestrutura, propriedades físico-químicas, dureza e outras propriedades mecânicas também podem afetar a resistência ao desgaste dos materiais (HEINZ e GAHR, 1987).

3.1.2. Superfície em Contato

Segundo SHUMALTZ (1985), o conceito de superfície está fortemente relacionado com a noção espacial de interior e exterior. Uma superfície é caracterizada por delimitar um espaço fechado.

No entanto, do ponto de vista tribológico, uma superfície deixa de ser um simples plano geométrico que separa dois meios, passando a ser caracterizada como a camada externa ao sólido com propriedades físicas de elevado significado. A camada externa dos metais consiste em várias zonas com características físico-químicas divergentes ao material de base e do componente externo em contato (NORTON, 2004).

Quando duas superfícies são pressionadas uma à outra, a área aparente de contato A_a , é calculada com relativa facilidade, no entanto a área de contato real A_r , é afetada pelas asperezas presentes em suas superfícies, conforme Figura 1.



Figura 1: Imperfeições superficiais. Fonte: MACHADO (2008).

As tensões resultantes serão muito altas, podendo, em muitos casos, superar a tensão de escoamento dos materiais em contato. À medida que a força de junção entre as superfícies é aumentada, as pontas ásperas escoam, até que sua área combinada seja suficiente para equilibrar a tensão de contato a um nível aceitável (NORTON, 2004).

3.2 *DESGASTE*

Desgaste é um termo amplo que engloba vários tipos de falhas, todas envolvendo alterações na superfície da peça. Pode ser definido como um dano progressivo que envolve a perda de material, perda essa que ocorre na superfície de

um componente, como resultado de um movimento relativo a um componente adjacente. Na maioria das aplicações em engenharia, quando ocorre o movimento relativo entre duas superfícies sólidas, este movimento ocorre na presença de lubrificantes (ASM Internacional, 1992).

O desgaste pode ser tanto *brando* como *severo*, dependendo das condições de contato entre as superfícies, pressão, temperatura de contato, das durezas dos materiais, entre outras. As características do desgaste leve e desgaste severo são apresentados na Tabela 1:

Tabela 1: Classificação do desgaste.

DESGASTE LEVE	DESGASTE SEVERO
Resulta em superfícies suaves. Muitas vezes mais suave que o original	Resulta em superfícies ásperas, com ranhuras profundas, geralmente mais rugosas que a original
Produz partículas pequenas, na ordem de 0,01mm de diâmetro	Produz partículas grandes, com diâmetro médio acima de 0,1mm

Fonte: HUTCHINGS, 1992

A maioria dos pesquisadores descreve cinco mecanismos de desgaste (NORTON, 2004):

- Desgaste adesivo;
- Desgaste abrasivo;
- Erosão;
- Desgaste por corrosão;
- Fadiga superficial.

3.2.1 Desgaste Adesivo

O desgaste adesivo também é chamado por alguns autores como desgaste por deslizamento. É caracterizado por uma alta instabilidade do coeficiente de atrito, e ocorre principalmente em movimentos de deslizamento (STACHOWIAK, 2001).

Esse tipo de desgaste pode ser associado à formação de junções adesivas entre as superfícies que estão se atritando (KATO, 2001). Quando superfícies “limpas” são pressionadas uma contra a outra com uma carga, algumas das asperezas em contato tenderão a aderir umas às outras, devido à força de atração entre os átomos das superfícies em contato. À medida que se impõe um escorregamento, estas asperezas se quebram, gerando o desgaste da superfície. Este fenômeno também é chamado de escoreamento. A Figura 2 apresenta o exemplo de um eixo operando com lubrificação inadequada que sofreu desgaste adesivo (NORTON, 2004).



Figura 2: Escoreamento gerado por desgaste adesivo (NORTON, 2004).

Segundo BHUSHAN (2002), o desgaste adesivo pode evoluir para desgaste abrasivo, devido ao surgimento de partículas livres. Portanto, a aplicação do termo desgaste adesivo é limitada, podendo ser mais apropriado o termo desgaste metal-metal.

A compatibilidade metalúrgica entre dois metais pode ser descrita como a alta solubilidade mútua, ou a formação de compostos intermetálicos. Como o desgaste adesivo depende da interação entre os átomos, ela ocorre em materiais compatíveis.

Assim, o uso de materiais incompatíveis é uma das possibilidades de se reduzir o problema (NORTON, 2004).

BUDINSKI (1988) apresenta as vibrações na interface (*fretting*), emperramento (*seizure*), escoriação (*galling*) e o desgaste adesivo como divisões para a adesão como mecanismos de dano superficial.

O *galling* é uma forma severa de desgaste adesivo, que se caracteriza por danos macroscópicos e transferência de massa. Materiais dúcteis são mais propensos a este mecanismo de desgaste, o qual é facilitado pela ausência de lubrificação e sob cargas elevadas (ASM Internacional, 2001).

O *seizure* é a interrupção do movimento entre as superfícies provocado pela soldagem local (surgimento de partículas que acabam promovendo a solda) e pelo atrito entre as superfícies (ASM International, 1992). Segundo NORTON (2004), se o desgaste por adesão se tornar severo, ou seja, com transferência de grande volume de material, o fenômeno é chamado *galling* (escoriação). Se a escoriação se tornar tão severa que as duas superfícies aderirem uma à outra em uma ampla região, de maneira que as forças atuantes não produzam movimento relativo entre elas, o fenômeno é chamado emperramento (*seizure*).

O mecanismo de desgaste do tipo *fretting* é verificado em superfícies de contato projetadas para serem estáticas, mas normalmente por vibração, realizam movimentos oscilatórios de baixa amplitude. O *fretting* pode estar associado à falha por fadiga no mecanismo chamado *fretting-fatigue* (ASM International, 2001).

Como a lubrificação isola as superfícies e diminui o contato entre as mesmas, a lubrificação sempre é eficaz na redução do desgaste adesivo (ASM International, 2001).

3.2.2 Desgaste por Corrosão

Os desgastes corrosivos podem ocorrer em inúmeras situações, sendo a causa predominante a reação triboquímica entre o material e o meio ou lubrificante que está em contato (KATO, 2001). O meio pode ser o oxigênio do ar, gás, lubrificante líquido ou até mesmo outro material sólido (BUCKLEY, 1981).

O fator que determinará a magnitude da oxidação será o grau de interação entre a superfície e o meio. Parâmetros como composição, reatividade do óxido com o meio, espessura, porosidade e fragilidade do óxido determinarão as características do processo de corrosão (BUCKLEY, 1981).

A Figura 3 apresenta a representação esquemática do processo de desgaste por corrosão, onde a camada oxidada é removida por cisalhamento.

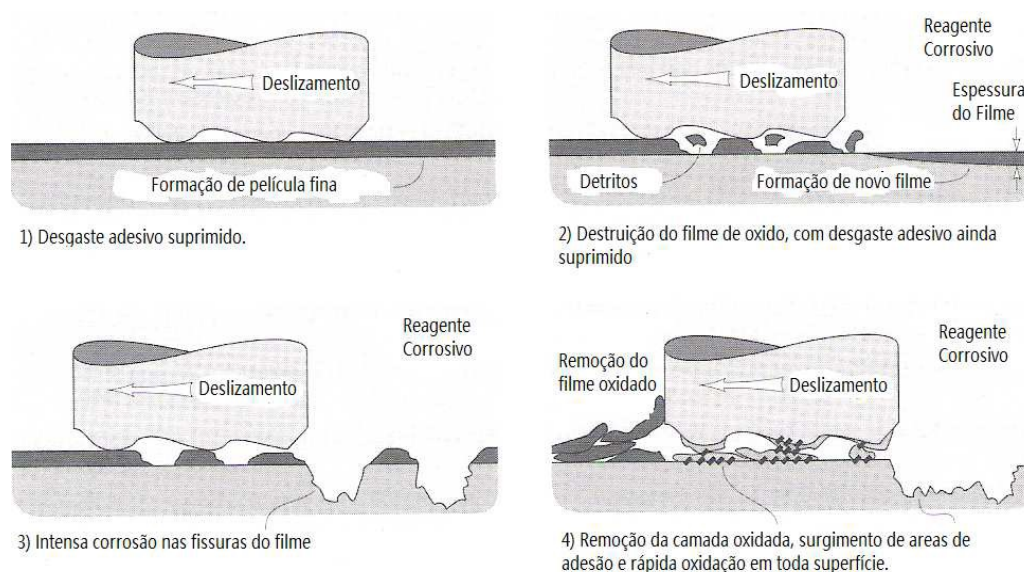


Figura 3: Camada oxidada removida por cisalhamento (STACHOWIAK, 2001).

3.2.3 Desgaste Erosivo

No desgaste erosivo, as partículas não são pressionadas contra a superfície como no desgaste abrasivo, mas sofrem choque mecânico contra as superfícies. Os principais parâmetros deste fenômeno são o ângulo de incidência da partícula na

superfície do material, a velocidade da partícula, o tamanho da partícula e a dureza da superfície (BAYER, 2004).

As tensões impostas pela implosão de bolhas de vapor, formadas no interior de um fluido, danificam as superfícies sólidas adjacentes, provocando perda de material, associada à intensa concentração de tensões na superfície. O desgaste erosivo gerado por este fenômeno é conhecido como erosão por cavitação, sendo responsável por grandes custos de manutenção em sistemas hidráulicos (GAVRILJUK, 1999).

3.2.4 Fadiga Superficial

Quando duas superfícies estão em contato por rolamento puro ou quando rolam com uma pequena porção de deslizamento, ocorre um mecanismo de falha de superfície chamado fadiga superficial. O mecanismo de falha conhecido por fadiga de contato é comum em componentes mecânicos como rolamentos, engrenagens, cilindros de laminação, etc. (NORTON; 2004).

As tensões introduzidas nos mecanismos de contato são altamente dependentes da geometria de contato das superfícies, bem como do carregamento e das propriedades do material. Em todos os tipos de geometria, o raio de curvatura das superfícies em contato são fatores significativos (NORTON, 2004). A Figura 4 apresenta os danos causados por fadiga superficial nos dentes de uma engrenagem.

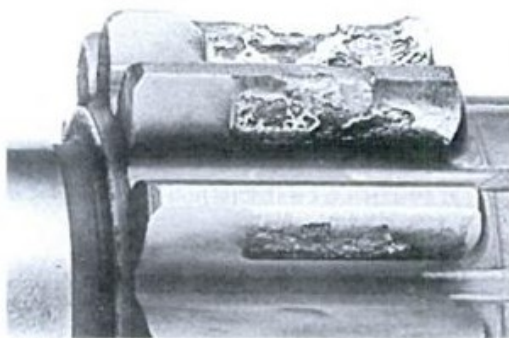


Figura 4: Crateração severa gerada por fadiga superficial nos dentes de uma engrenagem (NORTON, 2004).

A pressão na região de contato cria um estado triplo de tensões no material. As três tensões aplicadas, que nas coordenadas cartesianas, são chamadas de σ_x , σ_y , σ_z . Essas tensões são de compressão, e são máximas na superfície na região de contato. Elas são chamadas Tensões de Hertz, em homenagem ao seu descobridor. As máximas de Hertz se localizam abaixo na superfície dos materiais em contato. Acredita-se que a localização abaixo da superfície da máxima tensão de cisalhamento é um fator significativo na falha por fadiga superficial. Segundo esta teoria, as trincas iniciam abaixo da superfície e crescem até que o material se separe, formando uma pequena cratera. Quando se afasta do centro da área de contato na superfície da esfera, em contato entre superfícies não-conformantes, as tensões diminuem. (NORTON; 2004).

3.2.5 Desgaste Abrasivo

O desgaste abrasivo ocorre quando duas superfícies de durezas diferentes são colocadas em contato. Assim, o corpo mais duro penetra no mais macio, produzindo deformações (KATO, 2001). A fragilidade do material deve ser analisada, pois podem ocorrer trincas, e conseqüentemente, um maior desgaste na camada superficial

(STACHOWIAK; 2005). A proporção do desgaste depende muito de aspectos como tamanho, dureza, pressão de contato e velocidade das partículas (BAYER, 2004).

O desgaste produzido por uma partícula abrasiva pode ser provocado por um processo de microcorte, por um processo de fadiga gerada por microsulcamento, ou por microlascamento se a superfície for frágil (TOMANIK, 2000).

Segundo NORTON (2004), as classificações mais utilizadas na literatura dividem o desgaste abrasivo em duas principais categorias:

- Desgaste abrasivo a dois corpos: as partículas estão fortemente fixadas em um corpo, permitindo riscos mais profundos no primeiro corpo;
- Desgaste abrasivo a três corpos, onde as partículas abrasivas estão livres. Isto permite o rolamento das partículas entre os corpos, fazendo com que permaneça apenas parte do tempo, em que esteja em movimento, e atue no riscamento da superfície.

Estudos realizados por (SWAIN, 1975), através de microscopia eletrônica, mostraram que o desgaste produzido por abrasão pode ser provocado não somente por corte, mas por outros mecanismos indiretamente envolvidos (ilustrados na Figura 5), como por exemplo:

- Microcorte;
- Fratura;
- Fadiga por microsulcamento;

A visualização dos mecanismos de desgaste por abrasão só se tornou possível após o desenvolvimento da microscopia eletrônica de varredura, que possibilitou a observação de alguns aspectos do desgaste por abrasão com maiores detalhes (KAYABA, 1984).

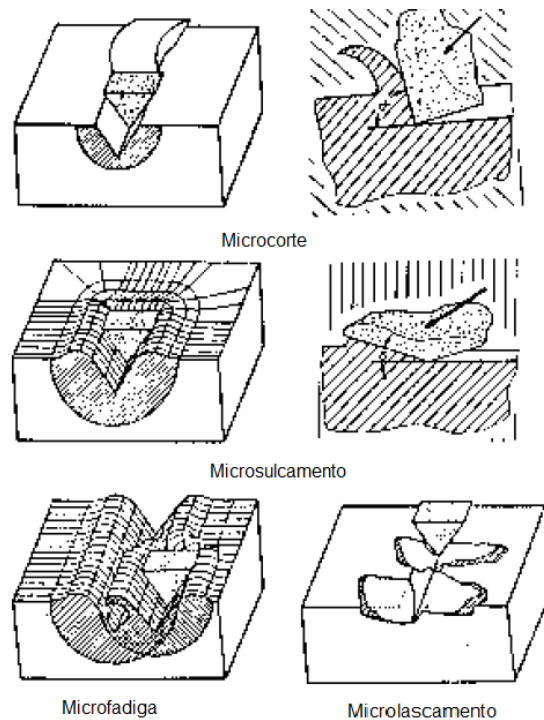


Figura 5: Mecanismos de desgaste por abrasão. Fonte: HEINZ; GAHR, (1987).

3.2.6 Microcorte

O microcorte representa um modelo de uma “ponta” com dureza elevada, que corta uma superfície mole. No caso de materiais de alta dureza, como materiais cerâmicos, trincas na superfície podem ocorrer. Nesse caso, o particulado gerado pelo desgaste é resultado de uma convergência de trincas (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2001).

Quando o lubrificante está presente, o corte ocorre com uma pequena penetração do particulado, se comparado ao tamanho da penetração em um sistema sem lubrificação. Outro fator que influencia no mecanismo de desgaste por abrasão é a geometria da partícula. Tem-se observado que a superfície fraturada contendo “fragmentos microcortantes” remove mais material do que materiais com “asperezas” piramidais ou esféricas (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2001).

Debaixo do material que sofreu o corte, ocorre uma considerável deformação plástica. Assim, abaixo da superfície, o material sofre encruamento, se tornando mais duro e usualmente mais resistente ao desgaste por abrasão (MOORE, 1980).

3.2.7 Fratura

As trincas geralmente se iniciam a 30° da superfície e conforme o particulado avança sobre a superfície, há um acúmulo de trincas, que acabam liberando uma porção do material. A fragilidade do substrato pode influenciar na fratura do material. (MOORE; KING, 1980).

3.2.8 Fadiga por Microsulcamento

Desgaste por repetidos deslocamentos em um lado do material também é uma forma de desgaste por abrasão, que sob condição de repetidas deformações podem produzir desgaste na superfície (VINGSBO; HOGMARK, 1981).

Quando um material dúctil está em contato com um particulado sem ponta ou “cego” em movimento de deslizamento o corte não é bom e a superfície é desgastada e repetitivamente deformada. Nesse caso, o particulado é resultado da fadiga do material (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2014). O mecanismo ocorre principalmente em materiais cerâmicos, quando o contorno entre os grãos é relativamente fraco (SWAIN,1975).

SCHEMMEL (2006) apresentou resultados que apontam que o aumento da quantidade de carbeto na matriz de aços ferramenta, diminui a ação do desgaste adesivo. Além disso, a presença de carbeto superduros, na maioria dos casos, apresentam afinidade química menor com o metal da face contrária. Quando se aumenta a quantidade ou o tamanho dos carbeto, os espaços entre estes carbeto dentro da matriz são reduzidos, diminuindo a probabilidade de formação de uma área

de contato real entre a matriz com a menor dureza do sistema e a face oposta, minimizando a propensão ao desgaste adesivo.

Outro estudo foi realizado por BRESSAN (2011), que analisou a resistência ao desgaste superficial de amostras nitretadas de aço AISI 422, com diferentes tratamentos termoquímicos (nitretação a plasma e revestimentos superficiais por aspersão térmica) utilizando um tribômetro do tipo pino-sobre-disco. As amostras foram ensaiadas contra uma esfera de zircônia de 9,75 mm, com velocidade de deslizamento de 0,6m/s, sob uma carga de 30N. As amostras foram desgastadas por uma distância de 2400m. Os mecanismos de desgaste identificados pelo MEV foram microriscagem e descamação.

3.2.9 Microlascamento

Microlascamento pode ocorrer quando altas tensões localizadas são impostas em materiais frágeis. Nesses casos, detritos são arrancados da superfície do material devido a formação e propagação de trincas (HEINZ e GAHR, 1987).

3.3 ENSAIOS DE DESGASTE

Através dos ensaios de desgaste é possível realizar um estudo de degradação acelerada de dispositivos e elementos de máquina, simulando longos períodos de utilização em campo em um período de ensaio relativamente curto.

Os testes de laboratório dividem-se em duas categorias. A primeira categoria são os testes chamados fenomenológicos, que priorizam alguma situação particular de desgaste, como erosão, abrasão ou oxidação. Os testes operacionais, da segunda categoria, priorizam a aplicação do dispositivo como um todo (BAYER, 2004).

Ao contrário de outras técnicas de caracterização, não existe uma técnica geral para os testes de desgaste, mas há várias aceitas mundialmente. As diversas técnicas existem devido aos diversos tipos de desgaste que ocorrem na prática (TEDESCO, 2010).

3.3.1 Ensaio de Disco de Borracha com Areia

A ASTM normatizou este ensaio como ASTM G65 (ASTM G65, 2010) com uso de areia seca e, ASTM G105 (ASTM G105, 2010), com uso de areia molhada (BAYER, 2004). Tem como princípio de funcionamento o esmerilhamento de um corpo-de-prova padronizado com areia, de tamanho de grão controlado (MACHADO, 2008).

O abrasivo é introduzido entre o corpo-de-prova e um anel de borracha, provocando o riscamento. O corpo de prova é pressionado contra a roda de borracha, que está girando através de um braço de alavanca (MACHADO, 2008). Uma representação esquemática do ensaio é apresentada na Figura 6.

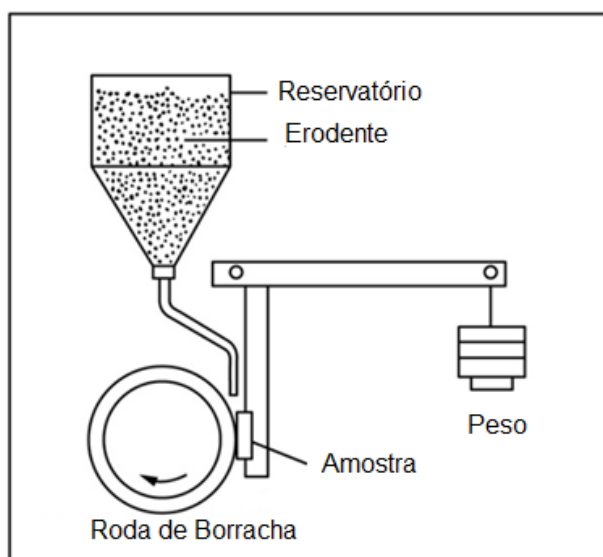


Figura 6: Representação esquemática do ensaio disco de borracha com areia. Adaptado de GONÇALVES, (2021).

3.3.2 Ensaio de Erosão de Partículas Sólidas

A erosão por partícula sólida (ASTM G76, 2010) é um processo de desgaste, caracterizado pela remoção de material pelo impacto de particulados, que se movem a velocidades superiores a 1,0 m/s (Figura 7). A perda de massa é utilizada para determinar a quantidade de desgaste. A simulação do desgaste de superfície sendo atacada por areia, soprada pelo vento, é um dos exemplos de aplicação da norma (KUNIOSHI, 2004).

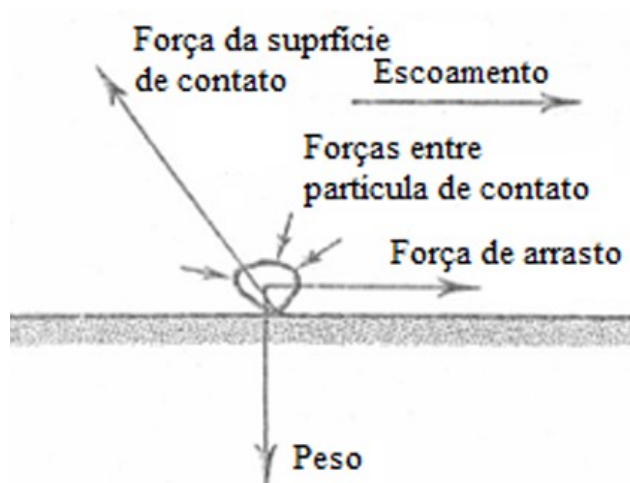


Figura 7: Diagrama das forças de contato das partículas com a superfície durante o ensaio Adaptado de HUTCHINGS, (1992).

3.3.3 Ensaio de Erosão por Cavitação

A máquina de ensaio de erosão por cavitação (ASTM G32, 2010) foi desenvolvida com o objetivo de simular o fenômeno da cavitação em corpos de provas. A máquina de ensaio de erosão por cavitação consiste em uma câmara de aço inoxidável e um disco rotativo, onde é fixado o corpo de prova. O disco é colocado na câmara, onde fica imerso em água, sendo submetido a uma rotação. A cavitação é provocada por furos ou pinos existentes no disco, que tem a função de formar as bolhas. O colapso das bolhas gera o desgaste por cavitação das superfícies (BAYER, 2004). Uma representação do equipamento é apresentada na Figura 8.

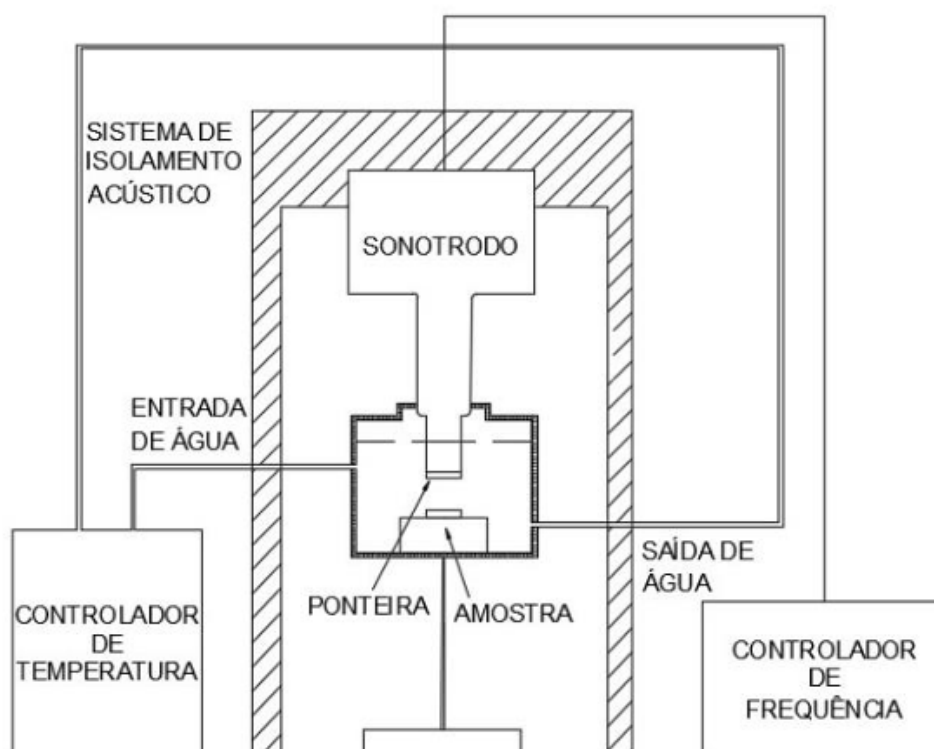


Figura 8: Representação esquemática do ensaio de cavitação (LAMANA; PUKASIEWICZ; SAMPATH, 2018).

3.3.4 Ensaio de Desgaste de Quatro Esferas

Este ensaio se destina a classificar as graxas e óleos lubrificantes. Três esferas de 12,7 mm de diâmetro são fixadas juntas, imersas em óleo lubrificante. A quarta esfera é colocada no topo das esferas e pressionada na cavidade das esferas fixas. Assim que o lubrificante é aquecido, a esfera do topo é girada, induzindo o cisalhamento entre as quatro esferas (Figura 9). A análise do teste consiste em mensurar o diâmetro das depressões provocadas nas esferas fixas (ASTM D4172, 2010).

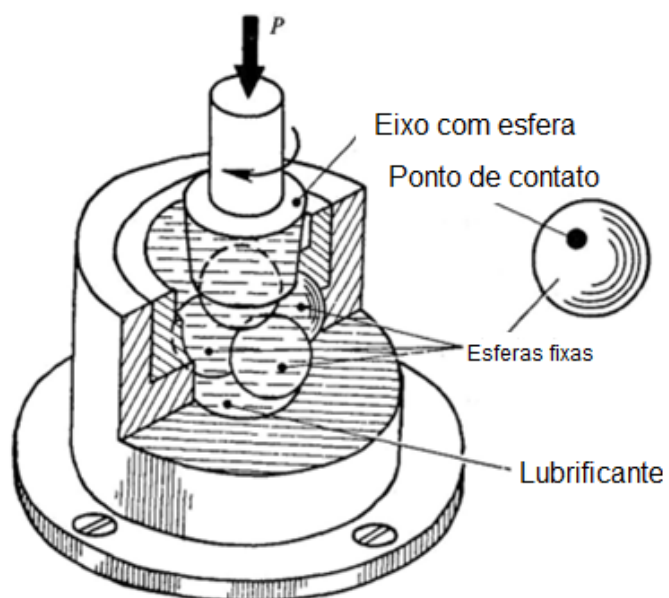


Figura 9: Representação esquemática do ensaio de 4 esferas. Adaptado de TUKTAROV et al., (2014).

3.3.5 Ensaio de Desgaste Pino-Sobre-Disco

Um tribômetro pino-sobre-disco funciona com movimento relativo de deslizamento entre dois corpos, sendo um pino e um disco (TEDESCO, 2010). Em muitos modelos, se pode configurar o dispositivo tanto na horizontal quanto na vertical, onde o eixo do pino deve estar obrigatoriamente na posição perpendicular com a face do disco. Com carga pré-definida, o pino é pressionado contra o disco, que está em movimento, simulando a carga utilizada em dispositivos mecânicos, hidráulicos, pneumáticos e elétricos, conforme ilustrado na Figura 10 (VERDI, 2011).

O desgaste é obtido analisando a perda de massa ou a variação das medidas do disco realizadas antes e depois dos testes. O desgaste é resultado de uma combinação de fatores como força aplicada, velocidade de deslizamento, distância percorrida, lubrificantes e propriedades dos materiais (VERDI, 2011).

No ensaio de desgaste, os parâmetros que influenciam no resultado são classificados em dois tipos: intrínsecos e extrínsecos ao material de estudo. Os

parâmetros intrínsecos são aqueles que não podem ser alterados sem que haja alteração de microestrutura do material (tamanho de grão, propriedades mecânicas, térmicas, etc.). Os parâmetros extrínsecos são provenientes do meio tribológico escolhido (meio ambiente, lubrificação, presença de partículas abrasivas, etc.) e condições de operação do tribômetro. No sistema de deslizamento do tipo pino-sobre-disco, a carga aplicada, distância percorrida, velocidade, temperatura das superfícies, tempo de operação, entre outros, são considerados parâmetros extrínsecos (TEDESCO, 2010).

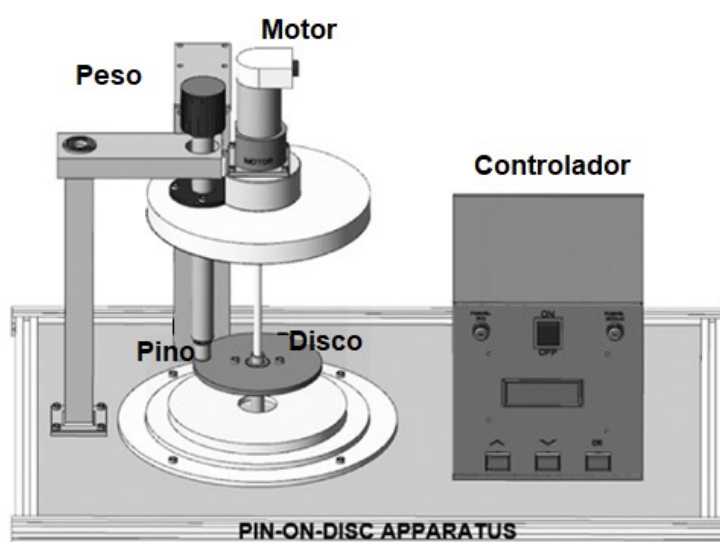


Figura 10: Representação esquemática do ensaio pino sobre disco. Adaptado de DE CASTRO et al., (2016).

3.3.6 Tribômetro esfera sobre o plano – *ball-on-plate* (Norma ASTM G133-5)

Este método de teste abrange procedimentos laboratoriais para determinar o desgaste deslizante de cerâmica, metais e outros candidatos a materiais resistentes ao desgaste, utilizando um método alternativo linear em contato com uma esfera no plano. A direção do movimento entre superfícies deslizantes reverte periodicamente, tal que o deslizamento ocorra para frente e para trás. As principais quantidades de

interesse são os volumes de desgaste da esfera de contato e dos materiais das amostras planas. A Figura 11 apresenta a representação desse modelo de tribômetro.

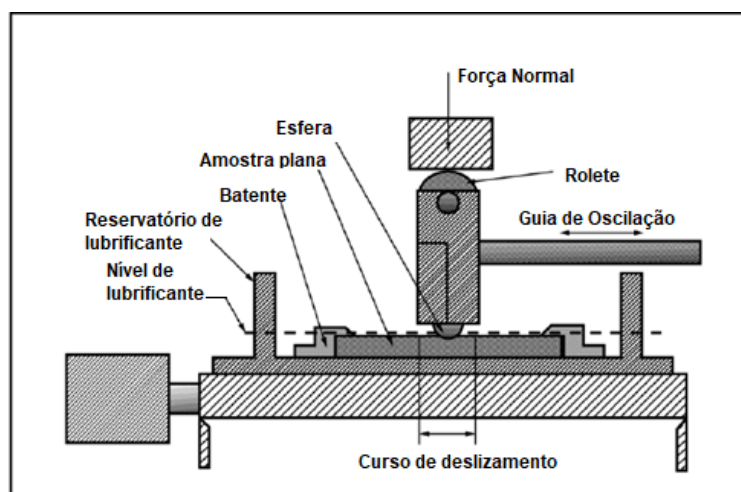


Figura 11: Tribômetro na configuração *ball-on-plate*. Adaptado da Norma ASTM G133-5.

O coeficiente de atrito cinético também pode ser medido usando o método descrito e abrange tanto condições não lubrificadas e procedimentos de teste lubrificadas. Esse método de ensaios segue as recomendações da norma ASTM G133 – 05.

O ensaio envolve duas amostras: uma amostra plana e um espécime esférico, que desliza contra a amostra plana. Estes espécimes se movem um em relação ao outro linearmente, em movimento deslizante, sob um conjunto de condições prescritas. A carga é aplicada verticalmente para baixo, através da amostra da esfera contra a amostra horizontal. A carga normal, duração do curso, frequência, tipo de oscilação, temperatura de teste, lubrificante, duração do teste e ambiente atmosférico (incluindo umidade relativa) são selecionados.

Como este método de teste envolve deslizamentos alternativos, mudanças na velocidade de deslizamento e direção do movimento podem ocorrer durante o teste, as condições de velocidade constante não são mantidas.

Alterações dimensionais para amostras esféricas e planas são usados para calcular volumes e taxas de desgaste. Devido à natureza deste tipo de teste, a cicatriz de desgaste na amostra da esfera nem sempre é circular ou plano. Uma ocular calibrada ou uma fotomicrografia com ampliação conhecida podem ser utilizadas para medir as dimensões da cicatriz.

O volume desgastado da esfera pode ser calculado pelas equações (1) e (2) (ASTM G133-5).

$$V_p = \left(\frac{\pi h}{6}\right) \left[\frac{3D^2}{4} + h^2\right] \quad (1)$$

Onde:

V_p = Volume desgastado da esfera;

h = Altura do material removido;

D = Diâmetro da cicatriz na esfera.

$$h = R - [R^2 - (D^2/4)]^{1/2} \quad (2)$$

R = Raio original da esfera.

O volume desgastado da amostra plana pode ser calculada através da equação (3) (ASTM G133-5);

$$V_f = A \cdot L \quad (3),$$

onde:

V_f = Volume desgastado da trilha de desgaste da amostra plana;

A = Média da área da seção transversal da trilha de desgaste;

L = Comprimento da trilha de desgaste.

O coeficiente de atrito (COF) pode ser calculado pela equação (4), onde F é a força tangencial na esfera em contato com a amostra plana e P é a força normal aplicada.

$$COF = F/P \quad (4).$$

Muitos trabalhos vêm utilizando o tribômetro do tipo *ball-on-plate* nas mais diversas aplicações tribológicas. MALAYOGLU *et al.* (2011) analisaram a resistência ao desgaste de um revestimento cerâmico em liga de alumínio AA6082, preparado por oxidação eletrolítica no plasma (PEO), onde foi estudado e comparado com um revestimento anodizado com ácido sulfúrico na mesma liga. DAI *et al.*, (2017) e ÇAHA *et al.*, (2019) são exemplos de estudos que utilizaram o tribômetro *ball-on-plate* para análise da resistência ao desgaste de revestimentos formados através de PEO.

Os efeitos do lubrificante de base com e sem nanopartículas, no comportamento tribológico dos contatos de liga de magnésio com aço, foram investigados usando um tribômetro *ball-on-plate* no estudo de XIE *et al.*, (2016). Utilizaram-se três conjuntos de condições de contato para avaliar o efeito da concentração, a capacidade de carga e a estabilidade do filme de lubrificação. Os resultados mostraram que a adição das nanopartículas aprimorou a lubricidade do lubrificante de base.

DESHPANDE *et al.*, (2020) analisaram o desempenho tribológico de lubrificantes contendo nanopartículas de TiO₂ e di-tio-carbamato de molibdênio (MoDTC), utilizando um tribômetro *ball-on-plate*. Lubrificantes que contêm apenas MoDTC foram utilizados para comparação. Estudaram-se as influências da concentração de aditivo (0,1% em peso e 0,5% em peso) e da rugosidade. Mesmo com redução da concentração de ambas as nanopartículas de TiO₂ e MoDTC de 0,5 a 0,1% em peso no contato aço / aço ainda ocorreu uma redução do COF.

Investigaram-se o comportamento tribológico de diferentes aminas lineares, misturadas isoladamente ou em combinação, sob regime de lubrificação de fronteira, por meio do acoplamento das medidas tribométricas e *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS) (MASSOUD *et al.*, 2020). Usando um tribômetro ball-on-plate, se evidenciou que todas as aminas testadas reduziram o atrito e o desgaste. A combinação de amina primária (1% em peso) e ZDDP (1% em peso) produziu efeito sinérgico na redução da fricção e do desgaste na maioria dos casos.

DE FEO *et al.* (2017) analisaram os desempenhos de atrito e desgaste de um revestimento DLC hidratado amorfo dopado com silício e oxigênio quando lubrificados por óleos contendo MoDTC. Experimentos tribológicos foram conduzidos com contatos DLC / aço e DLC / DLC sob condições de lubrificação de contorno usando um tribômetro *ball-on-plate*.

PIMENOV *et al.* (2019) estudaram a influência da aplicação de ablação a laser de fentossegundos em filmes DLN. Realizaram-se ensaio no tribômetro do tipo *ball-on-plate* nesses filmes, sob deslizamento alternativo linear, contra esferas de aço 100Cr6 na presença de lubrificação com óleo (óleos de motor de baixa e alta viscosidade). As investigações demonstraram uma melhoria nas propriedades de atrito e desgaste nos filmes DLN com textura a laser. As características do revestimento formado influenciaram os resultados tribológicos.

O desempenho físico-químico e tribológico de três óleos à base de sementes de plantas, atuando como lubrificante no contato entre o aço AISI E 52100, deslizando contra o aço X210Cr12 foram realizados por RUGGIERO *et al.* (2017). Os tribo-testes realizados, utilizando um tribômetro *ball-on-plate*, para várias frequências e cargas normais, demonstraram que os óleos exibiram boas propriedades físico-químicas. Além disso, esses óleos poderiam ser utilizados favoravelmente como matéria-prima de lubrificante em aplicações industriais.

GUO *et al.*, (2020) investigaram a capacidade do hidróxido de silicato de magnésio (KM) em reduzir o atrito e melhorar a resistência ao desgaste de superfícies de aço deslizantes. Utilizou-se um tribômetro alternativo *ball-on-plate*, com contato aço-aço, lubrificado com um óleo de motor disponível comercialmente, aditivado com KM. Resultados experimentais mostraram que adicionando 0,23% em peso de KM ao óleo do motor, o atrito e o desgaste podem ser reduzidos em 40 % e 45%.

MAGAR; GUO; IGLESIAS, (2020) aplicaram a lubrificação por quantidade mínima (MQL) no estudo de líquidos iônicos próticos (PILs) tri-[bis(2-hidroxietilamônio)] citrato (Dci). Realizaram-se ensaios tribológicos utilizando esses lubrificantes em um tribômetro *ball-on-plate*, no contato titânio-cerâmica, em três frequências diferentes (3Hz, 4Hz e 5 Hz), sob diferentes cargas. Os resultados mostraram uma redução máxima de 50 % no coeficiente de atrito e uma redução de 23 % no desgaste, à uma frequência de 5 Hz, sob uma carga normal de 2 N, usando 1% em peso de Dci como aditivo ao BO.

3.4 LUBRIFICAÇÃO

Lubrificação é a introdução de uma substância sólida, líquida ou gasosa entre duas superfícies, que estejam em contato. Tem o objetivo de reduzir a fricção e o desgaste entre elas (Figura 12). O processo de lubrificação pode ser realizado de muitas formas diferentes, dependendo da geometria dos corpos em contato, da rugosidade e textura das superfícies de deslizamento, da carga de contato, da pressão e temperatura, das condições ambientais, das propriedades físicas e químicas do lubrificante, entre outras (ASM – METALS HANDBOOK, 1994).

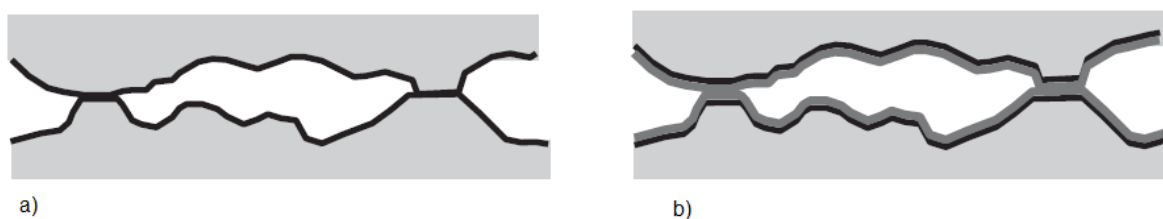


Figura 12: Rugosidade x Lubrificação. A) Rugosidade das Superfícies em Contato sem Lubrificação; b) Rugosidade das Superfícies em Contato com Filme Lubrificante entre as superfícies. Fonte: Handbook of Lubrication and Tribology (2012).

A introdução de um lubrificante em uma interface deslizante tem muitos efeitos benéficos no coeficiente de atrito. Os lubrificantes líquidos e sólidos são altamente resistentes a tensão de compressão, e uma baixa resistência as tensões de cisalhamento. Como os lubrificantes líquidos cisalham de imediato ao sofrerem tensões externas, ele se torna o material mais fraco na interface, e sua baixa resistência ao cisalhamento reduz o coeficiente de atrito. Os lubrificantes podem atuar em superfícies metálicas, e podem revesti-las com monocamadas de moléculas que inibem a adesão até mesmo entre metais compatíveis (NORTON; 2004).

As propriedades de um fluido governam a transferência de tensões entre duas superfícies rígidas separadas e caracterizam a dissipação de energia associada à viscosidade durante o fluxo do fluido. As contribuições tribológicas se tornam significativas ao incrementar a carga normal sobre o sistema, e a separação entre as duas superfícies diminuir até haver contato entre as asperezas (KAVEHPOUR; MCKINLEY, 2004).

Como a distância entre as duas superfícies supõe-se mínima, então o lubrificante apresenta a morfologia de filme. De acordo com a espessura do filme, as interações físicas e químicas, a tensão normal aplicada e o acabamento superficial dos corpos em contato, varia o regime de lubrificação (AHMED; GOODYER; JIMACK, 2014).

Geralmente, a lubrificação é dividida em quatro regimes:

- Lubrificação Hidrodinâmica;
- Lubrificação Hidrostática;
- Lubrificação Elastohidrodinâmica;
- Lubrificação de Contorno.

3.4.1 Lubrificação Hidrodinâmica

A lubrificação hidrodinâmica é a condição de lubrificação onde as superfícies em contato conformantes estão separadas por película de lubrificante relativamente espessa. Este regime de lubrificação é estável e o contato superfície-superfície não ocorre. A pressão gerada é na ordem de Megapascal (Mpa). Tipicamente, a mínima espessura da película que separa as superfícies é de alguns micrômetros e o coeficiente de atrito fica na ordem de 10^{-2} (ASM – METALS HANDBOOK, 1994).

Refere-se ao suprimento suficiente de lubrificante à interface de contato para permitir que a velocidade relativa das superfícies bombeie o lubrificante para dentro do espaço entre elas e separe as superfícies por um filme dinâmico de líquido (NORTON, 2004).

3.4.2 Lubrificação Hidrostática

É obtida pela introdução do lubrificante na área de suporte de carga, a uma pressão alta o suficiente para separar as superfícies com um filme espesso de lubrificante. Portanto, diferentemente da lubrificação hidrodinâmica, esta lubrificação não requer o movimento de uma superfície em relação à outra (SHIGLEY, 2005). Para isso, a pressão de trabalho do lubrificante é elevada (entre 0,7 Mpa e 69 Mpa). Isso requer um reservatório para guardar o lubrificante, uma bomba para pressurizá-lo e tubulação para distribuí-lo. As superfícies são separadas por uma película de

lubrificante, que se mantido livre de contaminantes, mantém as taxas de desgaste próximas de zero (NORTON, 2004).

3.4.3 Lubrificação Elastohidrodinâmica

É o regime de lubrificação que ocorre entre superfícies que estão em contato rolante, como engrenagens ou mancais de rolamento, ou seja, superfícies não conformantes (SHIGLEY, 2005).

O contato entre superfícies não conformantes tendem a expulsar o fluido ao invés de prendê-lo, dificultando a formação de um filme completo de lubrificante. Em baixas velocidades, estas juntas estarão em lubrificação de contorno, e podem resultar altas taxas de desgaste, com possíveis riscos e marcas. A carga cria uma pequena área de contato de deflexões elásticas das superfícies. Essa pequena área de contato pode permitir a formação de um filme hidrodinâmico, principalmente em velocidades de deslizamento elevadas. Essa condição é denominada lubrificação elasto-hidrodinâmica, porque ela depende das deflexões elásticas das superfícies e pelo fato de que pressões elevadas (100 a 500 kpsi) aumentam a viscosidade do fluido (NORTON, 2004).

3.4.4 Lubrificação de Contorno

A lubrificação de contorno ocorre em situações nas quais algumas combinações de geometria da interface, nível de cargas elevadas, baixa velocidade ou quantidade insuficiente de lubrificante excluem a formação de uma condição hidrodinâmica (NORTON, 2004). Quando isso ocorre, as asperezas mais elevadas podem estar separadas por filmes de lubrificante de somente algumas dimensões moleculares em espessura. Isso é denominado lubrificação de contorno (SHIGLEY, 2005). Nesse

regime de lubrificação, a viscosidade do lubrificante não é um fator determinante na lubrificação (NORTON, 2004).

A lubrificação de contorno implica que sempre existe algum contato de metal com metal na interface. Se o filme lubrificante não for espesso para cobrir as asperezas das superfícies, esta condição de lubrificação ocorrerá (NORTON, 2004).

3.4.5 Lubrificação nos Processos de Fabricação

A lubrificação é imprescindível nos processos de conformação mecânica. Nestes processos, é muito importante o controle do atrito, para garantir a conformação da peça com a qualidade superficial desejada, sem rupturas, etc. Esse controle do atrito é obtido com o uso do lubrificante adequadamente escolhido para as condições de processo. Recentemente, as tendências em lubrificação para conformação mecânica estão se encaminhando para o uso da mínima quantidade de lubrificante (MOLAIE; AKBARI; MOVAHHEDY, 2016; SINHA et al., 2017),

Vemos também a utilização de óleos vegetais, que se obtêm a partir de fontes renováveis (ZAREH-DESARI; DAVOODI, 2016). Utiliza-se também água com aditivos em aplicações como fluido de corte e refrigerante (BURTON et al., 2014; ESPINOSA et al., 2014). Aplicam-se também superfícies com microestruturas determinadas, que permitam armazenar o lubrificante na superfície, e possibilitem diminuir a resistência ao movimento relativo entre duas superfícies em contato (DUBAR et al., 2012).

3.4.1 Desgaste em Superfícies Lubrificadas

A ASM – METALS HANDBOOK (1994) faz algumas considerações quanto ao desgaste em superfícies lubrificadas:

- Em teoria, desgaste adesivo não ocorre em superfícies em escorregamento, separadas por um filme de fluido como na lubrificação hidrostática, na lubrificação hidrodinâmica e na lubrificação elastohidrodinâmica. No entanto, o desgaste pode ocorrer nos arranques e nas paradas, como também nos elementos de máquina, quando pode ocorrer contato momentâneo, gerado por vibrações, ou por contaminação de partículas sólidas no filme lubrificante;
- Lubrificantes mantêm sua eficácia, enquanto a temperatura na interface se mantiver abaixo da temperatura de transição, valor específico de temperatura que é característica dos lubrificantes. Se essa temperatura é excedida, a qualidade do lubrificante cai rapidamente.

3.4.2 Contatos Não-Conformantes

A lubrificação nas superfícies do tipo não-conformante se concentra em uma área extremamente pequena, conhecida como hertziana. Nestes contatos, a espessura da película lubrificante é muito fina, da mesma ordem de grandeza das rugosidades superficiais, tornando a pressão do lubrificante muito alta. Devido à pressão do conjunto ser extremamente alta, a relação pressão – coeficiente de viscosidade tem um grande efeito na geração do filme lubrificante, e a relação temperatura-coeficiente de viscosidade influencia fortemente a fricção das superfícies de contato (ASM – METALS HANDBOOK, 1994). A Figura 13 exemplifica este processo.

A orientação da rugosidade da superfície em relação à superfície de movimento pode ter uma influência significativa sobre o desempenho da lubrificação, principalmente no regime de lubrificação de contorno. Efeitos de rugosidade são particularmente importantes em contatos não-conformantes, pois a maioria destas

interações ocorre no regime de lubrificação mista (ASM – METALS HANDBOOK, 1994).

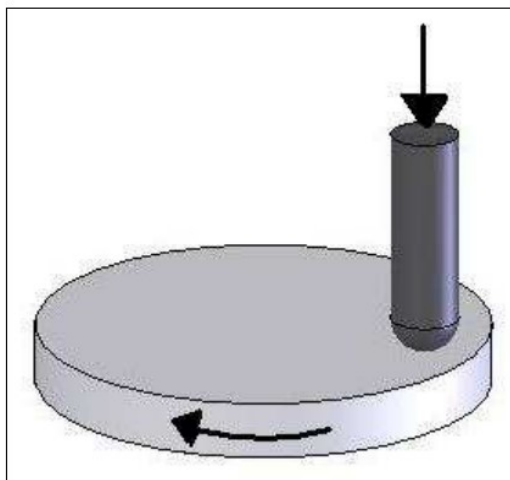


Figura 13: Pino-sobre-disco com geometria de contato não-conformante.
Fonte: ZANATA (2007).

3.5 INIBIDORES DE CORROSÃO

Inibidores de corrosão são substâncias ou misturas de substâncias que reduzem ou eliminam a corrosão em um meio corrosivo. Geralmente, são adicionados em pequenas quantidades. O custo de utilização dos inibidores, o aumento de vida útil dos equipamentos, a ausência de contaminação em produtos, são alguns dos fatores que devem ser considerados na utilização dos inibidores de corrosão. Os inibidores de corrosão podem ser classificados de acordo com o seu mecanismo de ação (anódicos, catódicos e de adsorção) e pela sua composição: orgânicos ou inorgânicos (GENTIL, 1982). Os inibidores anódicos interferem no processo anódico de corrosão. Normalmente, são sais que contém íons que são compostos iônicos de elementos de transição. Esses íons formam um filme protetor passivo na superfície, o que limita a corrosão. Os inibidores catódicos são aqueles que interferem no processo catódico de corrosão, através do aumento da impedância da superfície e a restrição de difusão das espécies redutíveis. Estes inibidores são principalmente compostos orgânicos. Os

inibidores catódicos formam uma barreira de precipitados insolúveis sobre os sítios catódicos, cobrindo-os, restringindo o contato de metal com o meio potencialmente agressivo. Esses inibidores independem da concentração, sendo considerados mais seguros do que os inibidores anódicos. Os inibidores mistos possuem a capacidade de atuar como inibidor anódico e catódico. Podem ser formados por uma mistura de inibidores anódicos e catódicos (GENTIL, 1982).

Os inibidores de adsorção formam uma ligação de quimissorção ou fissorção com a superfície do metal. Assim, eles impedem as reações eletroquímicas de dissolução. A maioria dos inibidores orgânicos são do tipo quimissorção (GENTIL, 1982).

3.6 LÍQUIDOS IÔNICOS (LIs)

Existe um consenso entre os pesquisadores que o termo líquido iônico deve ser utilizado para designar compostos iônicos, definidos como sais de cátions orgânicos e ânions inorgânicos ou orgânicos, que apresentam ponto de fusão abaixo de 100°C, com ampla faixa de estado líquido, valores altos de viscosidade, baixa ou zero volatilidade, não inflamáveis, baixa toxicidade, altas condutividades térmica e elétrica, grande poder de solvatação, importante inércia química e estabilidade térmica, janelas eletroquímicas amplas e hidrofobicidade variável (ÁLVAREZ et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2016).

Uma das áreas de pesquisa mais importantes para a utilização de LI é sua aplicação energética, especialmente para materiais e dispositivos de armazenamento e conversão de energia, pois há uma demanda cada vez maior por energia limpa e sustentável (WATANABE et al., 2017). O grande interesse nestas substâncias deve-

se a suas propriedades, que estão de acordo com os princípios de preservação ambiental. Entre suas propriedades destacam-se:

a) Os LIs possuem baixa pressão de vapor, fazendo com que não existe perda para o meio ambiente por evaporação;

b) Suas propriedades podem ser adequadas para a aplicação em um uso específico;

c) A recuperação deles é obtida através de extração ou separação de fases. Isso possibilita sua reciclagem.

A composição dos LIs determina suas propriedades. Ao variar a estrutura do ânion, do cátion ou de ambos, se obtêm compostos com diferentes características físico-químicas, como temperatura de fusão, densidade, viscosidade, hidrofobicidade, condutividade iônica, etc. (ÁLVAREZ et al., 2010; KATO, GMEHLING, 2004). Assim, é possível sintetizar determinado líquido iônico, de acordo com as necessidades da aplicação, o que favorece o desenvolvimento de processos sustentáveis mais eficientes (KESKIN et al., 2007; MATTEDI et al., 2011).

Atualmente, estão sendo propostas inúmeras aplicações para os LIs, como por exemplo: materiais eletrolíticos para baterias de íons de Li/Na, baterias de Li-enxofre, baterias de Li-oxigênio e células de combustível não umidificadas, como precursores de carbono para catalisadores de eletrodos de células de combustível, materiais de eletrodos para baterias e supercapacitores. Isso se deve às suas propriedades e características, como: não volatilidade, alta estabilidade térmica e alta condutividade iônica. Os LIs parecem atender às rigorosas exigências/critérios dessas diversas aplicações como em lubrificantes (WATANABE *et al.*, 2017).

Existe uma quantidade importante de materiais em contato onde a aplicação de líquidos iônicos pode ser utilizada como lubrificantes (STOLTE et al., 2012). Eles têm apresentado resultados significativos em superfícies em contato como o aço-alumínio

(JIMÉNEZ; BERMÚDEZ, 2008; MORDUKHOVICH et al., 2013), aço-polímero (BOMBARD et al, 2015), aço-aço (LI et al., 2010; LIU et al, 2002), etc.

Os líquidos iônicos próticos, *protic ionic liquids* (PILs), são compostos de um ânion e um cátion e a presença de pelo menos um próton, capaz de formar pontes de hidrogênio. Os valores de condutividade e viscosidade destes líquidos são maiores que os de outras famílias de líquidos iônicos. Dentre as suas aplicações, os PILs são bastante utilizados como lubrificantes, condutores de prótons em células a combustível (RANA et al., 2012; YASUDA; WATANABE, 2013) e como estabilizantes de proteínas (CVJETKO BUBALO et al., 2015; DE SOUZA et al., 2013).

Os valores de condutividade e viscosidade destes líquidos são maiores que os de outras famílias de líquidos iônicos. Dentre as suas aplicações, os líquidos iônicos próticos são bastante utilizados como condutores de prótons em células a combustível (RANA et al., 2012; YASUDA; WATANABE, 2013) e como estabilizantes de proteínas (CVJETKO BUBALO et al., 2015).

3.6.1 Líquidos iônicos próticos (PILs) como lubrificantes

Os PILs apresentam-se como moléculas promissoras para utilização em lubrificação, pois eles possuem propriedades requeridas para um lubrificante: alta viscosidade, baixa volatilidade, são bons solventes para o potencial uso de aditivos e reduzem o atrito em diversos contatos (MADANKAR; PRADHAN; NAIK, 2013).

Os ácidos graxos são produtos naturais, que têm sido estudados como lubrificantes verdes. PILs derivados de ácidos graxos mostraram potencial como lubrificante puro e aditivos. A adsorção de unidades de carboxilato em superfícies deslizantes pode melhorar o desempenho do lubrificante. Lubrificantes de cristal

líquido iônico, com cadeias alquílicas mais longas, podem separar as superfícies deslizantes com mais eficiência (AVILÉS, M.-D. *et al.*, 2019).

Estudos analisando lubrificantes aditivados com líquidos iônicos e partículas lubrificantes vêm sendo realizados. Novas dispersões de grafeno de poucas camadas (G) em 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM]) líquidos iônicos (ILs) com ânions dicianamida ([DCA]) ou bis(trifluorometilsulfonil)imida ([TFSI]) foram obtidas por mistura mecânica e sonificação. As dispersões de IL+0,5% em peso de Grafite mostram valores de viscosidade constantes. As dispersões de IL + Grafite > 0,5% em peso mostram aumentos lineares de viscosidade com o aumento da temperatura. A adição de grafeno melhorou o desempenho de redução de desgaste do [EMIM][DCA] e evitou danos na superfície do aço quando adicionado ao [EMIM][TFSI]. Além disso, o grafeno aumentou a capacidade de carga dos LIs, formou uma camada superficial no caminho de deslizamento, reteve os detritos de desgaste evitou a formação de grandes partículas abrasivas (PAMIES *et al.*, 2018).

VEGA *et. al.* (2017) apresentaram resultados de líquidos iônicos próticos sintetizados com 2-hidroxiethylamina (2HEA) e um ácido carboxílico, ácido fórmico e pentanóico, analisando o comportamento como lubrificante. As análises tribológicas, com tribômetro do tipo *ball-on-plate*, mostraram que o aumento do comprimento da cadeia de carbono na estrutura PIL reduziu significativamente o coeficiente de atrito. A integridade estrutural dos PILs não foi afetada.

BAPAT (2018) estudou monômeros de líquidos iônicos do tipo metacrilato, contendo cátions de amônio ou imidazólio e dois contra-aniões diferentes. Obtiveram-se reduções de até 80% do volume de material desgastado, quando esses comonômeros foram aplicados.

Existe um estudo sobre a influência da adição de líquidos iônicos em glicerol na lubrificação de contatos de aço (PEJAKOVIĆ; KRONBERGER; KALIN, 2014). Mesmo

com um aumento de temperatura de até 100 °C, se notou que a presença de líquidos iônicos na formulação do lubrificante reduziu significativamente a taxa de desgaste e o coeficiente de atrito. No entanto, importantes fenômenos de corrosão associados à aceleração de efeitos triboquímicos, gerados pela elevação de temperatura, ocorreram durante os ensaios. Esses fenômenos aumentaram a taxa de desgaste.

Testaram-se LIs a base do ânion tetraalquilfosfônio e o cátion trimetilsililaquilsulfonato como lubrificantes para pares tribológicos aço – safira e aço – resina epóxi (SAURÍN et al., 2016). O primeiro sistema não formou trilha de desgaste nos ensaios lubrificados com moléculas de comprimentos mais longos nas cadeias alquílicas do cátion.

Um PIL multifuncional, solúvel em óleo, foi sintetizado, e investigaram suas propriedades tribológicas e antioxidantes em poli alfa olefina (PAO4). Os resultados tribológicos demonstraram que o LI reduziu significativamente o atrito e o desgaste. É provável que o bis(2-etilhexil) fosfato livre foi mais propenso a adsorver e reagir com a superfície do metal, e formou um tribofilme rico em fósforo que protegeu a superfície da fricção (JIANG *et al.*, 2020).

ESPINOSA, et. al. (2013) utilizaram as molécula di-[bis(2-hidroxietyl)amônio] adipato (DAd), salicilato de bis(2-hidroxietyl) amônio (DSa) e oleato de bis(2-hidroxietyl) amônio (DO), contendo compostos orgânicos ânions e cátions, como lubrificantes em ensaios tribológicos pino-sobre-disco, aplicando discos de cobre OFHC contra pinos de cobre OFHC. O dicarboxilato de di(amônia secundária) obteve a melhor performance. O DSa, com apenas um cátion de amônio e um ânion contendo grupos carboxilato e hidroxila, também apresentou excelente desempenho tribológico, com redução de 70 % do atrito. Em outro trabalho, utilizando essa família de PILs, estudou-se a capacidade lubrificante do líquido iônico prótico, citrato de tri-[bis(2-hidroxietyl)amônio] (DCi), como um lubrificante puro e como um aditivo em um óleo

mineral (MO), em várias velocidades de deslizamento e carga constante, em um contato alumínio-aço, utilizando um tribômetro pino sobre disco. Reduziu-se o COF e o volume desgastado, quando aplicaram o DCi como aditivo, apresentando uma redução máxima de atrito e desgaste de 16% e 40%, respectivamente (PATEL; GUO; IGLESIAS, 2018).

No estudo de SHI e LARSSON, (2016), se comparou a lubricidade de uma molécula de PIL com óleo minerais e óleos de colza. O desempenho antidesgaste dessa molécula, sob regime de lubrificação limite (de contorno), foi melhor do que o óleo de colza e óleo mineral. O coeficiente de atrito, sob regimes de lubrificação limite foram menores do que o de óleo de colza e mineral.

Em outro trabalho, aplicando PILs à base de ácidos graxos em óleo lubrificantes sintéticos, se diminuiu o atrito entre as esferas de aço e protegeram as superfícies de contato reduzindo o desgaste sob a lubrificação limite (KHAN *et al.*, 2019). As mudanças estruturais nos ânions de ácidos graxos constituídos nos líquidos iônicos próticos governaram as características de atrito e desgaste. A lubricidade desses PILs superou o óleo sintético e apresentaram redução no coeficiente de atrito (60-65%) e desgaste (27-33%).

GUO; IGLESIAS, (2021) demonstraram que quando 1% em peso de DCi é adicionado ao lubrificante base, o desempenho de atrito é melhorado em ambas as temperaturas estudadas, ocorrendo uma redução de atrito de 29,0% e 35,5% respectivamente. Além disso, a adição de 1% em peso de DCi ao lubrificante base reduziu o volume de desgaste em 59,4%. Confirmou-se, pela análise EDS, a formação de uma tribocamada, rica em oxigênio na superfície do disco, quando o DCi foi aplicado como aditivo abaixo de 100°C.

Três líquidos iônicos próticos ecologicamente corretos (PILs): 2-hidroxietilamônio 2-etilhexanoato, 2-hidroximetilamônio 2-etilhexanoato e 2-hidroxidimetilamônio 2-

etilhexanoato, com diferentes extensões de ligação de hidrogênio e ionicidade, foram sintetizados e avaliados como lubrificantes puros e aditivos lubrificantes a um óleo mineral, sob os contatos aço/aço e aço/alumínio (GUO, 2020). O PIL com menor extensão de ligação de hidrogênio, mas maior ionicidade, apresentou baixo atrito e levou a maior desgaste como lubrificante puro. No entanto, como aditivo, este PIL evitou as intensas reações de tribocorrosão e gerou um filme de lubrificação estável, que reduziu o atrito e foi capaz de formar uma camada protetora na superfície do alumínio para evitar desgastes severos.

Em um trabalho mais recente, os pesquisadores melhoraram significativamente as propriedades tribológicas do óleo, através da adição de PIL (FANG *et al.*, 2022). Neste estudo, PILs com ânions de cadeia curta mostraram melhor desempenho lubrificante, o que contradiz a maioria das descobertas iniciais. Análises posteriores revelaram que os PILs alcançaram lubrificação efetiva, através da interação triboquímica entre ânions e interface friccional, e a formação de camada protetora catiônica. No entanto, os PILs com ânions de cadeia mais curta formaram uma camada protetora mais densa, que pode suportar melhor os ânions interfaciais para participar de reações triboquímicas e, portanto, exibir anormalmente desempenho lubrificante superior do que aqueles com ânions de cadeia mais longa.

3.6.2 Lubrificantes à base de água aditivado com PIL

Lubrificantes à base de água são atraentes devido ao seu baixo custo e por serem ecologicamente corretos. Um pacote de aditivos apropriado deve ser considerado para usar água como lubrificante. Recentemente, enfatizaram-se a aplicação de líquidos iônicos próticos (PILs) para melhorar a lubricidade da água (ANGELL; ANSARI; ZHAO, 2012). A maioria dos PILs não é tóxica e é biodegradável. Neste estudo, realizaram-se ensaios tribológicos lubrificadas com lubrificantes à base

de água aditivados com PILs de oleato de tert-octilamina e oleato de dietanolamina (1% em peso). Suas propriedades de lubrificação foram testadas em um tribômetro alternativo *ball-on-plate*, utilizando pares de atrito aço-aço e alumina-aço. Os PILs investigados melhoraram o atrito da água e a capacidade de redução de desgaste em até 80%. Ambos os pares de atrito tiveram desempenho semelhante. No entanto, o par de atrito alumina-aço apresentou um atrito mais estável. A camada de adsorção foi assumida como o mecanismo mais provável de redução de atrito e desgaste (KREIVAITIS *et al.*, 2020).

No estudo de AVILÉS, M. D. *et al.*, (2019), se lubrificou com uma solução contendo água, 1% em peso do PIL bis (2-hidroxiethylamônio) succinato (MSu) o contato safira/AISI 316L. O estudo mostrou que após a evaporação da água, formase um filme limite de PIL, com um coeficiente de atrito mínimo ultrabaixo de 0,0001 e um valor médio de atrito de 97% menor que o da água, e 78 % inferior ao do MSu puro. Em ensaios tribológicos com lubrificantes à base de água ocorre a evaporação da água após uma certa distância percorrida em ensaios. Quando a água evapora, ocorre uma transição de regime lubrificado para desgaste sem lubrificação, levando a uma consequente elevação do coeficiente de atrito (COF). No entanto, em estudos utilizando PILs como aditivos, os autores evidenciaram a formação de um tribofilme, que manteve a lubrificação mesmo após a evaporação da água (AVILÉS *et al.*, 2020). Em outro trabalho desses autores (AVILÉS *et al.*, 2021), estearato de bis(2-hidroxiethyl) amônio (DES) cristal líquido iônico prótico (PILC) e 2% em peso ao succinato de di-bis(2-hidroxiethyl) amônio (DSU) foram estudados com aditivos lubrificantes. Os fluídos obtidos apresentaram comportamento não-newtoniano. A adição de (DES) PILC a (DSU) PIL reduziu o coeficiente de atrito em mais de 70% e evitou danos à superfície, diminuindo a taxa de desgaste em mais de uma ordem de grandeza.

Água com glicerol foi proposta como uma alternativa para o óleo mineral por ZHENG; JU e SU, (2021). O PIL pode aumentar rapidamente a capacidade de inibição de corrosão da água-glicerol à medida que sua concentração aumenta. Além disso, melhorou a capacidade de lubrificação, especialmente de água-glicerol, em concentrações superiores à 3%. A presença do filme de adsorção do PIL e o tribofilme contendo compostos complexos de nitrogênio contribuiu para o processo de lubrificação. Em outro trabalho desse grupo de pesquisa (ZHENG; SU; JU, 2022), estudaram-se três PILs ecologicamente corretos de ácido sebácico, ácido caprílico e ácido ricinoleico quanto ao seu desempenho anticorrosivo e lubrificante em água-glicol. Segundo esses autores, as capacidades de adsorção dos PILs estão positivamente relacionadas com suas habilidades de lubrificação. Comparado com outros dois PILs, o RPR com a afinidade de adsorção mais forte pode promover a melhoria mais significativa na lubricidade de água-glicol. Isso ocorre devido à camada de adsorção compacta e ao filme de carbono formado. Porém, os testes de corrosão eletroquímica não foram completamente consistentes.

KANEKO *et al.*, (2021) analisaram como aditivos lubrificantes em água PILs à base de aminas hidrofílicas, com grupos hidroxila em um cátion e diferentes ânions. O malato de ditrietanolamina apresentou o menor coeficiente de atrito cinético. À medida que os números de ciclos de deslizamento aumentaram, a capacidade de lubrificação permaneceu.

SARAN *et al.*, (2022) analisaram o desempenho tribológico de três líquidos iônicos práticos livres de halogênio: 2-hidroxietilamônio 2-etilhexanoato (Eet), 2-hidroxietilamônio p-toluenossulfonato (Ets) e 2-hidroxietilamônio 4-dodecilbenzenossulfonato (Eds), que são projetados e sintetizados usando a mesma base (etanolamina). As soluções contendo PIL produziram reduções significativas nos

coeficientes de atrito e nos volumes de desgaste nos ensaios tribológicos realizados no tribômetro do tipo *ball-on-plate*.

3.6.3 PILs como inibidores de corrosão

Diversas propriedades dos líquidos iônicos os tornam candidatos ideais para substituir os inibidores de corrosão tradicionais, que possuem vários efeitos adversos sobre o meio ambiente e os seres vivos. Recentemente, muitos trabalhos analisaram a aplicação de líquidos iônicos como inibidores de corrosão (SCHMITZHAUS, 2020).

Os brometos de imidazólio substituídos com ureido (código M-n) foram sintetizados e seu desempenho anticorrosivo em aço A3 em solução de HCl 5 M foi estudado por teste de perda de massa, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), polarização potenciodinâmica. Os resultados experimentais revelam que esses inibidores (inibidores do tipo misto), são mais eficientes com o aumento da concentração e da cadeia alquílica (GUO *et al.*, 2021).

Na revisão de KOBZAR; FATYEYEVA, (2021), se relatou que a proteção contra corrosão, usando líquidos iônicos, atraiu grande atenção da academia e da indústria, além de ter o potencial de ser um produto ambientalmente correto. Discutiu-se a influência da composição do líquido iônico, ou seja, comprimento da cauda de alquila, a presença de substituintes polares e não polares no cátion e ânion, bem como sua concentração, e a temperatura e a natureza do meio, no desempenho anticorrosivo do aço.

TAGHAVIKISH *et al.*, (2016) estudaram a capacidade de proteção contra corrosão de partículas de PIL à base de líquido iônico polimerizável reticulado. Os resultados mostraram que a emulsão de nanopartículas PIL no revestimento atuou

como um inibidor de corrosão e é promissora para a fabricação de revestimentos avançados, atuando como barreira de proteção contra corrosão.

Líquido iônico polimérico derivado de imidazólio denominado poli [3-butil-1-vinilimidazólio brometo] (PIL) foi analisado como inibidor de corrosão (KAMALI ARDAKANI; KOWSARI; EHSANI, 2020). A adsorção do PIL na superfície do aço de baixo carbono seguiu o modelo isotérmico de adsorção de Frumkin. Com base nos resultados do gráfico de Tafel, demonstrou-se que esse PIL é um inibidor do tipo misto, com predominância de controle catódico. O estudo com MEV revelaram que a extensão da corrosão da superfície do aço de baixo carbono diminuiu com a elevação da concentração de PIL. A eficiência de inibição de corrosão do PIL excedeu 96% com base nas medições do gráfico de Tafel.

3.6.4 Oleato de N-metil-2-hidroxietilamônio (m-2HEAOL)

A molécula de PIL m-2HEAOL foi desenvolvida pela Universidade Federal da Bahia (UFBA) e estudada em parceria com o Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Em trabalhos anteriores de nosso grupo de pesquisa, a capacidade de lubrificação dessa molécula foi comprovada. No estudo de (ORTEGA VEGA *et al.*, 2018), testou-se a lubricidade desse PIL no estado puro, em um tribômetro *ball-on-plate* e em ensaios Erichsen, na liga de alumínio 1100. Os resultados demonstraram o potencial lubrificante da molécula.

SCHMITZHAUS *et al.*, (2020a) analisaram a capacidade de inibição à corrosão dessa molécula, em diferentes meios e em diferentes concentrações de NaCl. A adição de PIL à solução reduziu a corrosão do aço AISI 1020. O principal mecanismo de inibição à corrosão é a adsorção físico-química das moléculas de PILs no substrato

metálico. Com a adição de PILs, a superfície do aço muda sua característica de hidrofílica para hidrofóbica, o que aumenta a resistência à corrosão do substrato. O m-2HEAOL elevou a resistência à polarização do aço em até 10 vezes, em condições hidrodinâmicas, independente da velocidade de rotação do eletrodo.

Em meio ácido o m-2HEAOL funcionou como um inibidor de corrosão para aço em soluções de ácido clorídrico a 0,1 mol/L, e as eficiências de inibição aumentaram com o aumento da concentração de m-2HEAOL, atingindo 94% de eficiência com 2,5 mM/L de PIL. Os espectros Raman confirmaram a adsorção de PIL na superfície do aço. Mesmo na presença de óxidos de ferro, o PIL esteve presente, atuando no efeito bloqueador. A formação de hematita e goethita ocorreu em baixas concentrações de inibidor. As regiões protegidas e não corroídas eram ricas em m-2HEAOL. O PIL é capaz de trabalhar com 54% de eficiência de inibição na presença de 2,5 mM/L de m-2HEAOL em soluções contendo ácido sulfúrico (H_2SO_4) (SCHMITZHAUS *et al.*, 2020b).

Medidas de SVET, apoiadas por caracterização superficial e técnicas eletroquímicas, demonstraram os mecanismos de inibição de corrosão de m-2HEAOL em substrato de aço, e a influência da concentração de cloreto de sódio no efeito corrosivo (SCHMITZHAUS *et al.*, 2022). Verificou-se que o efeito inibidor aumenta significativamente com o aumento da concentração de cloreto, como evidenciado pelos resultados de polarização e SVET. Os resultados obtidos indicaram que o efeito de inibição foi influenciado por duas componentes: adsorção direta na superfície do metal e formação de produtos de corrosão protetores, devido à complexação do inibidor com cátions de ferro, disponíveis sobre os pontos de dissolução anódica, que foram verificados por SEM/EDS e análise FTIR.

Em estudo sobre a toxicidade do PIL, as concentrações de uso dos PILs para inibição de corrosão e lubrificação revelaram-se inofensivas para a bactéria

Escherichia coli, mas não para embriões de peixe-zebra. Os principais efeitos subletais observados foram possíveis danos neuromotores e malformações. Para descarte de qualquer resíduo composto pelos PILs estudados em corpos d'água, o parâmetro mais adequado para nortear o tratamento de resíduos deve ser aquele determinado para embriões de peixe-zebra. Além disso, os PILs podem ser irritantes ou corrosivos para as células da pele na concentração de uso para inibição de corrosão e lubrificação. Em qualquer caso, se deve ter cuidado durante a manipulação e descarte após o uso. A utilização de equipamentos de proteção individual é fortemente recomendada durante o manuseio, a fim de evitar ou reduzir o risco de contato com a pele em caso de derramamento (ORTEGA VEGA *et al.*, 2021).

3.7 ATUAÇÃO TRIBOLÓGICA DE ADITIVOS EM LUBRIFICANTES

Os aditivos presentes em óleos lubrificantes podem ser produtos orgânicos, minerais ou organometálicos, que são utilizados para completar as propriedades da base (óleo sem aditivos). Eles conferem propriedades que o lubrificante não possui naturalmente, reforçam suas propriedades, ou removem os efeitos adversos de outros aditivos ou até mesmo do próprio lubrificante (BIASOLI; DE MELLO; DRAGO, 2018).

Alguns dos objetivos em aditivar um óleo lubrificante são: para melhorar a capacidade de lubrificação, melhorar a resistência à oxidação do óleo, reduzir o atrito e o desgaste em condições de pressão extrema (STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, 2005).

O comportamento tribológico de lubrificantes e seus aditivos coloidais é fortemente dependente em suas propriedades sob confinamento em escala nanométrica, incluindo a rigidez, força de escoamento, ponto de fusão, energia

superficial e viscosidade, que podem ser diferentes em filmes ultrafinos de cisalhamento, isto é, em condições tribológicas (AKBULUT *et al.*, 2006).

A utilização de nanomateriais como aditivos para lubrificantes vêm se destacando consideravelmente. Os nanomateriais se sobressaem, justamente por possuírem dimensões nanométricas, que permitem a eles atuar diretamente na área do contato e desempenhar reduções significativas nos parâmetros tribológico (BIASOLI; DE MELLO; DRAGO, [2018]).

Na revisão de TANG; LI, (2014), realizaram-se uma extensa revisão de trabalhos que estudaram aditivos lubrificantes entre os anos de 2007 e 2014. Já naquela época, o estudo de LIs e lubrificantes à base de aminas estavam em destaque nos aditivos mais estudados. Além disso, foi demonstrado que existem muitas investigações sobre a adição de nanopartículas, em particular, nanopartículas baseadas em composto de carbono, metal, óxido de metal, sulfeto de metal, borato de metal, carbonato de metal, composto de terras raras e SiO₂. No geral, os diversos autores comentaram que os desempenhos tribológicos dessas diferentes partículas são dependentes do grau de cristalinidade, tamanho, forma e concentração. XIAO *et al.* (2011), confirmaram o grande potencial como lubrificante dos LIs. Esse efeito lubrificante é gerado devido à adsorção, que ocorre na superfície do metal lubrificado, com conseqüente formação de tribofilme e redução do atrito. Além disso, mencionaram o potencial que nanopartículas, como grafite, nitreto de boro, mica, poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) possuem como lubrificantes em dispersões.

Na revisão de AKBULUT (2012), demonstrou-se as principais características das partículas que influenciam na lubricidade: concentração ideal, microestrutura, tratamentos superficiais, tamanho e formato de partículas. Especificamente no caso da geometria das partículas, os resultados mostraram que partículas esféricas aplicam

uma tensão superficial muito elevada, e devem ser evitadas em dispersões, conforme demonstrado na Figura 14.

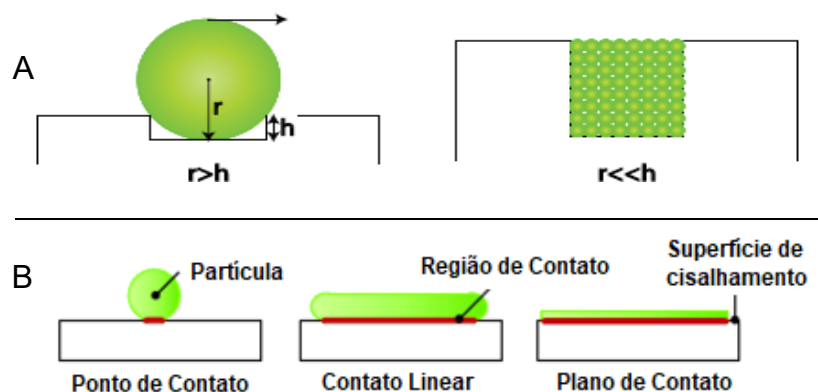


Figura 14: Influência da nanopartícula durante a lubrificação. A: Efeito do raio da nanopartícula no preenchimento de rugosidades superficiais; B: Efeito sobre a geometria da partícula sobre as pressões gerada nas superfícies em contato.

SAURÍN *et al.*, (2017) analisaram, através do tribômetro pino-sobre-disco, PILs puros e como aditivos. Também testaram dispersões com nanodiamantes. As análises evidenciaram que a dispersão contendo o líquido iônico com nano diamantes não diminuiram o desgaste.

Muitos trabalhos vêm analisando a utilização de diferentes partículas como aditivos lubrificantes. No trabalho de PRASAD *et al.*, (2010), alterou-se a composição do óleo lubrificante através da adição de 5,26% em peso de partículas lubrificantes sólidas (grafite, talco, MoS₂ e chumbo). A presença de grafite, MoS₂ e chumbo no óleo levou a uma diminuição substancial na taxa de desgaste e na gravidade do aquecimento por atrito. A mistura lubrificante óleo mais chumbo ofereceu resultados melhores em termos de taxa de desgaste e menor aquecimento por atrito. Isto foi seguido por aqueles contendo grafite e MoS₂, enquanto o talco fez com que o desempenho de desgaste das amostras se deteriorasse em relação ao óleo nu. Óleos lubrificantes convencionais foram aditivados pela adição de nanopartículas metálicas

(Al, Sn e Al + Sn) no trabalho de LIU *et al.*, (2005). Os resultados dos ensaios tribológicos *four-ball-test* mostraram que o desempenho pode ser melhorado dentro de uma ampla faixa de carga, ao se adicionar nanopartículas de Al + Sn.

Nanopartículas lipofílicas de magnetita funcionalizadas com ácido esteárico (MagNP) foram testadas como aditivo em óleo de motor moderno, com baixa viscosidade e alta aditivação. Realizaram-se ensaios com óleo puro e o óleo+MagNP. A análise mostrou que o MagNP melhorou a estabilidade térmica do óleo do motor, manteve os valores de atrito mais baixos e mais estáveis, reduziu as marcas de desgaste e melhorou a deposição de aditivos do óleo lubrificante sobre a superfície desgastada (ZUIN *et al.*, 2020).

Testaram-se combinações de nanotubos de carbono/nanopartículas esféricas de SiO₂ como aditivos lubrificantes em água deionizada (XIE *et al.*, 2021). Os experimentos tribológicos, realizados em um tribômetro linear alternativo *ball-on-plate*, em interfaces liga de magnésio/aço, demonstraram que a dispersão de combinações de CNT/SiO₂ em água deionizada exibiu propriedades tribológicas superiores. O desempenho aprimorado é provavelmente impulsionado pelo tribofilme induzido pelo deslizamento do CNT e o possível efeito de rolamentos de esferas do nano-SiO₂.

Estudou-se o efeito da concentração de contendo nanopartículas de TiO₂ e ditiocarbamato de molibdênio (MoDTC) (0,1% em peso e 0,5% em peso) e da rugosidade das contrapartes no desempenho do lubrificante, utilizando um tribômetro *ball-on-plate*. Os ensaios detectaram propriedades lubrificante quando nanopartículas de TiO₂ foram misturadas com MoDTC, o que não ocorreu no MoDTC sozinho mesmo em baixa concentração e com superfícies ásperas (DESHPANDE *et al.*, 2020).

O monocompósito AA6061-10%B4C, os compósitos híbridos AA6061-10%B4C-Gr (Gr: grafite) contendo 2,5, 5 e 7,5% em peso de partículas de Gr e os compósitos híbridos AA6061-10%B4C-MoS₂ contendo 2,5, 5 e 7,5% em peso de partículas de

MoS₂ foram fabricadas por meio de fundição por agitação e foram testados como lubrificantes (MONIKANDAN; RAJENDRAKUMAR; JOSEPH, 2020). As análises testaram os comportamentos tribológicos de deslizamento a seco do monocompósito e dos compósitos híbridos em função da temperatura no tribômetro pino sobre disco de alta temperatura. A taxa de desgaste e o coeficiente de atrito dos compósitos híbridos, reforçados com Gr e MoS₂, diminuíram na faixa de temperatura de 30 a 100 °C. Isso ocorreu devido à lubrificação oferecida pela camada protetora contra desgaste combinada à sua fase de lubrificante sólido.

Além desses exemplos de estudos envolvendo nanopartículas, sabe-se que o grafite e suas variações são aditivos lubrificantes muito estudados. No trabalho de LIU *et al.*, (1992), descobriu-se que o comportamento tribológico de compósitos de partículas de grafite de liga de alumínio 2014 é uma função da fração volumétrica de partículas de grafite. A redução do atrito e desgaste desse grupo de compósitos de alumínio-grafite é resultado do espalhamento das partículas de grafite, incorporadas durante o deslizamento, formando um filme lubrificante tanto na tribosuperfície da amostra composta quanto na contraface de aço. Nanocápsulas de carbono (CNCs) com várias concentrações (% em peso) foram adicionadas como aditivos lubrificantes em óleo mineral (JENG *et al.*, 2014). Os resultados sugerem que a adição de CNCs ao óleo mineral produz uma redução efetiva no coeficiente de atrito na interface de contato. Simulações de dinâmica molecular (MD) indicam que as propriedades tribológicas são essencialmente sensíveis às evoluções estruturais dos CNCs. Em outro estudo (LEE *et al.*, 2009), se utilizaram nanopartículas de grafite para fabricar nano lubrificantes, com propriedades tribológicas e características de lubrificação aprimoradas, para óleo de engrenagem industrial. Os ensaios no tribômetro pino-sobre-disco mostraram que ao comparar placas fixas revestidas com lubrificante bruto

e nano lubrificante, a placa revestida com nano lubrificante contendo nanopartículas de grafite apresentou menor coeficiente de atrito e menor desgaste.

ZHANG; SIMIONESIE; SCHASCHKE, (2014) apresentaram estudos sobre a capacidade de lubrificação de nanopartículas de grafite revestidas com camada externa orgânica em seu artigo de revisão. Os autores comentaram que partículas de grafite podem reduzir o desgaste e aumentar notavelmente a capacidade de carga do óleo base, indicando o grande potencial das nanopartículas híbridas como aditivos antidesgaste e de extrema pressão com excelentes níveis de desempenho.

Nanopartículas de grafite com diâmetro de 35 nm e 80 nm aditivaram o óleo vegetal LB2000. O objetivo do estudo era analisar nanofluidos à base de óleo vegetal e grafite, com diferentes frações volumétricas, em um tribômetro pino sobre disco. Verificou-se que as nanopartículas de grafite melhoraram notavelmente as propriedades de redução de atrito e antidesgaste do óleo puro. Com o aumento da fração volumétrica das nanopartículas de grafite, o coeficiente de atrito e o volume de desgaste do disco diminuíram. Isso ocorreu devido às nanopartículas de grafite formarem um filme de deposição física nas superfícies de atrito (SU; GONG; CHEN, 2015).

Em trabalhos envolvendo LIs, SANES *et al.*, (2017) explicaram o comportamento do grafite atuando como lubrificante em dispersões. O grafite se depositou ao longo da trilha de desgaste e reduziu em mais de 70% o COF. Para aplicações aeroespaciais, foram comparadas as propriedades tribológicas de aditivos de grafeno e MWCNTs em filmes híbridos de carbono/líquidos iônicos tipo diamante em diferentes estados de lubrificação em alto vácuo (ZHANG *et al.*, 2014). Os resultados mostraram que MWCNTs e grafeno apresentaram diferentes mecanismos tribológicos em nanoescala e produziram diferentes efeitos lubrificantes nos filmes híbridos em diferentes estados de lubrificação.

SANES *et al.*, (2017) detectaram efeito lubrificante sinérgico entre os aditivos grafeno e LI em um óleo base isoparafínico. Grafeno (G) (0,005% em peso%), o líquido iônico (LI) tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazólio (5% em peso) ou uma dispersão a 5% em peso de 0,1% em peso de grafeno em LI (LI + G). A espectroscopia Raman mostrou uma camada rica em carbono, contendo grafeno na trilha de desgaste após a lubrificação, o que seria responsável pelo excelente desempenho tribológico dessas formulações. AVILÉS, M.-D. *et al.*, (2019) também detectaram a sinergia entre partículas de grafeno e PILs.

Além dos trabalhos que vêm estudando partículas de grafeno, é conhecido que uma vasta gama de lubrificantes comerciais à base de água para indústria é aditivada por partículas de grafite. Essas partículas possuem alta capacidade lubrificante, porém, podem ser causadores de corrosão galvânica quando em contato com aço em soluções aquosas, elevando significativamente a taxa de corrosão do aço. Isso ocorre devido aos efeitos de formação de par galvânico entre a grafita do lubrificante (que apresenta potenciais mais nobres) e o aço, que apresenta potenciais mais ativos. Assim, existe a necessidade da substituição do grafite em lubrificantes à base de água por outras partículas lubrificantes. Essa diferença de potencial de corrosão é demonstrada na Figura 15.

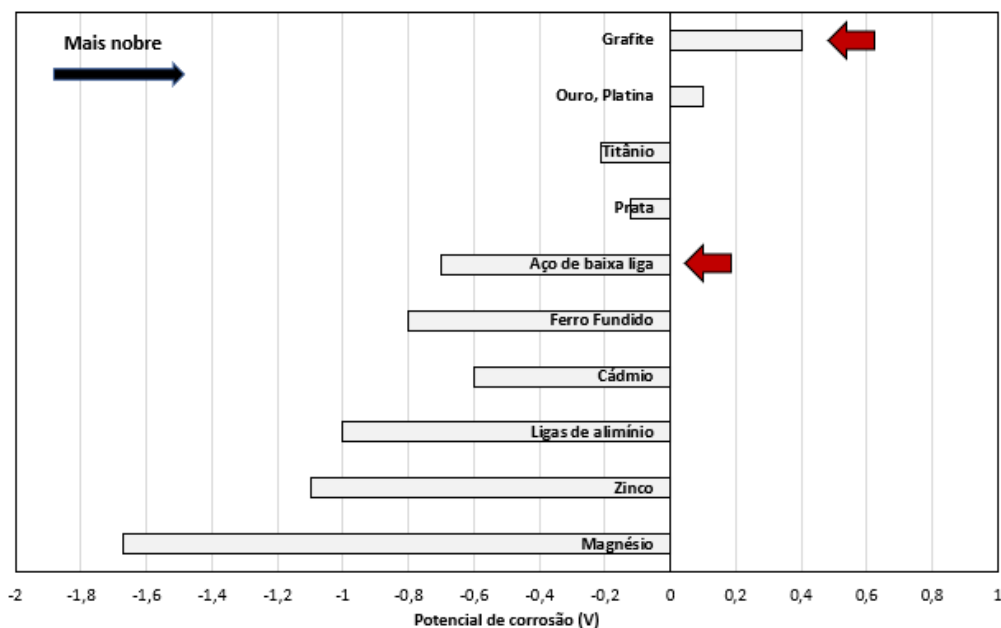


Figura 15: Potencial de corrosão de diversos materiais em água do mar. Adaptado de CORROSION CONTROL - GALVANIC TABLES, [s. d.].

3.7.1 Talco

O mineral talco é um filossilicato de magnésio hidratado, apresentando fórmula química $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$, onde seus constituintes (Mg, Si, O, OH) assumem um arranjo espacial do tipo "t-o-t", isto é, uma estrutura do tipo planar, contendo ligações fracas estão entre os planos, que exibe duas folhas tetraédricas formadas por átomos de silício e oxigênio (folha siloxana). As folhas tetraédricas envolvem uma folha octaédrica, formada por magnésio e hidroxila (folha de brucita). As unidades estruturais do tipo t-o-t são ligadas entre si por ligações de Van der Waals, que conferem às partículas de talco algumas peculiaridades (PONTES, I. V., 2005).

O talco puro apresenta uma composição química teórica de $MgO = 31,7\%$; $SiO_2 = 63,5\%$ e $H_2O = 4,8\%$. Ele exibe um formato placóide ou lamelar, podendo também ser fibroso ou granular. Apresenta clivagem basal perfeita. As principais propriedades que o tornam largamente utilizado na indústria são: inércia química, suavidade e untuosidade ao tato, alta área de superfície, boa retenção como carga, dureza baixa

(assume valor 1 na escala de Mohs), brilho nacarado a gorduroso, densidade 2,7 a 2,8, resistência ao choque, leveza, hidrofobicidade natural etc. (PONTES, I. V., 2005).

O talco, com uma composição química teórica $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, é o mineral mais macio da Terra, atribuído principalmente à sua estrutura química. A camada octaédrica à base de magnésio está entre os anéis de sílica, ligados em átomos de oxigênio compartilhados (Figura 16). Isso expõe as superfícies de óxido, mantidas juntas por forças fracas de Van der Waals. Além disso, essas superfícies de óxido tornam o talco naturalmente hidrofóbico. Quando hidrolisado em água, as bordas de magnésia mostrarão alguma hidrofilicidade (WALLQVIST *et al.*, 2009).

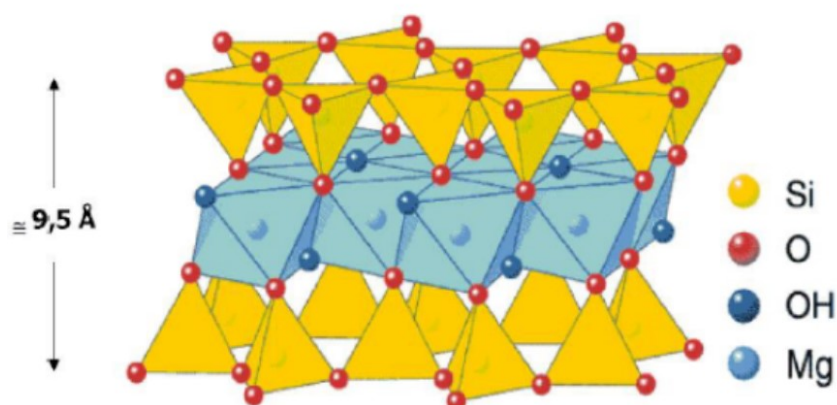


Figura 16: Representação esquemática da estrutura do talco (OLIVEIRA; PAIVA, 2017).

O talco é conhecido há séculos como um lubrificante sólido e foi estudado extensivamente nessa função (PRASAD, 2009). Devido à sua baixa toxicidade ambiental, o talco pode ser usado como parte de formulações lubrificantes com aplicações em sistemas de perda total de lubrificação, como motores de dois tempos e sistemas de consciência ambiental, como agricultura e energia hidrelétrica (RUDENKO; BANDYOPADHYAY, 2013). Resultados conflitantes foram publicados sobre a capacidade do talco de formar um filme de transferência durante o atrito. As primeiras publicações não observaram talco aderindo à superfície como lubrificante e o coeficiente de atrito de um pó sólido seco a granel aumenta rapidamente devido ao

aumento da temperatura (CLAUSS, 2012). No entanto, estudos recentes relataram excelente lubricidade, tanto à temperatura ambiente quanto a temperaturas mais elevadas (ASSESSMENT, 2009).

VASIĆ *et al.* (2021) investigaram as propriedades lubrificantes de flocos de talco 2D. Métodos baseados em microscopia de força atômica e medições de ângulo de contato demonstraram que vários flocos de talco, de espessura nanométrica, têm todas as propriedades necessárias para uma lubrificação eficiente: baixa adesão, natureza hidrofóbica e baixo coeficiente de atrito de $0,10 \pm 0,02$.

Avaliou-se pó de talco comercial como aditivo de extrema pressão para um óleo lubrificante sob diferentes temperaturas e pressão (RUDENKO; BANDYOPADHYAY, 2013). A lubricidade foi atingida na temperatura de 100 °C e na concentração de 0,15 % em relação aos coeficientes de atrito mais eficientes e reduzidos em relação a 30 % em comparação com o óleo lubrificante de referência própria. Em alta temperatura, o talco forma um filme de superfície de contato, o que reduz o atrito e o comportamento de desgaste nas superfícies de contato. No entanto, à temperatura ambiente, a formação do filme não foi observada.

Em outro trabalho, estudou-se o comportamento de desgaste por deslizamento de uma liga à base de zinco e ferro fundido cinzento influenciado pelo conteúdo de partículas de talco, suspensas no óleo lubrificante SAE40, utilizando um tribômetro do tipo *pin-on-disc* (PRASAD, 2009). O estudo sugere que a presença de partículas de talco suspensas no óleo lubrificante trouxe uma melhor resposta ao desgaste das amostras. No entanto, o grau de melhora foi fortemente dependente do teor de talco e até mesmo o efeito adverso da adição de talco além de um limite foi observado.

Nanofolhas de talco 2D, modificadas por um agente de acoplamento de silano com o auxílio de moagem de esferas de alta energia, foram aplicadas em uma graxa. A aplicação da nanofolha de talco modificado reduziu o coeficiente de atrito e a

profundidade de desgaste em até 66% sob alta temperatura (150°C) e alta carga (3,5 GPa), respectivamente. A melhoria do desempenho de lubrificação e antidesgaste é atribuída ao tribofilme de talco adsorvido, alcançando um efeito reparador das interfaces de atrito (ZHAO *et al.*, 2022).

Em outra pesquisa, avaliou-se a lubricidade de um óleo lubrificante aditivado com um compósito de talco/esferas de carbono (TC). Esse compósito foi fabricado através de um método hidrotérmico simples e ecológico. As propriedades tribológicas do óleo base melhoraram significativamente após a adição de compósitos TC, que foram estudados por um tribômetro de esfera sobre disco. O óleo contendo essas partículas de TC reduziu em 35,3 % o desgaste em comparação com o óleo base a 5 N. Além disso, o desgaste abrasivo severo entre os pares de atrito mudou para uma leve deformação plástica nos lubrificantes contendo 0,5 % de talco, demonstrando uma sinergia entre o talco e o óleo base (FEI *et al.*, 2020).

Analisaram-se em uma máquina de ensaio de 4 esferas, partículas de talco aplicados como aditivos em graxas. A quantidade ideal para o melhor desempenho foi de cerca de 2–3% em peso (SAINI *et al.*, 2020). Em outro trabalho que aditivou graxa com partícula de talco (KUMAR; SAINI; BIJWE, 2021), testaram-se várias quantidades (1, 2, 3 e 4 % em peso) dessas partículas. A concentração de 2 % em peso apresentou a melhor performance, com um aprimoramento no desempenho de AW e EP em 47 % e 79% respectivamente. A nano-graxa de talco provou ser mais eficiente do que sua micro-contraparte em 2 % em peso na comparação de AW e EP em 43% e 17%, respectivamente.

MOBASHER *et al.*, (2019) analisaram nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) e pó de talco é de 1:1 em diferentes concentrações de (1, 2, 3, 3 e 5 %), aplicados em graxa. Utilizou-se um tribômetro pino-sobre-disco para as análises tribológicas. Os resultados mostraram que os nano aditivos MWCNTs/Talco

para graxa de cálcio tiveram um bom desempenho anti-desgastante e redução de atrito. Formou-se um filme limite na trilha de desgaste, composto principalmente de MWCNT, pó de talco e outro composto orgânico.

3.7.2 Bentonita (montmorilonita)

As argilominerais são fases de alumino silicato em camadas, formadas como produtos naturais da interação entre água e rocha em ambientes superficiais da Terra. As partículas possuem diâmetro médio menor que 2 μm (LIGUORI, 2019). As Argilas chamadas esmectitas possuem uma folha octaédrica entre duas folhas tetraédricas. Dentro do grupo esmectitas destaca-se a montmorillonita (Mt), pertencente ao grupo dos filossilicatos, que são silicatos que se organizam sob a forma de folhas empilhadas. A distância entre duas folhas consecutivas chama-se de espaçamento basal (BISWAS *et al.*, 2019). A Mt possui estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina, unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas (SILVA; FERREIRA, 2008). A fórmula química é dada por $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{H}) (\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn})_2 (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. A Mt tem capacidade alta de troca iônica e devido a sua microestrutura, possuem capacidade de adsorver água em sua superfície, aumentando assim o espaçamento entre as camadas (LIGUORI, 2019). O espaço entre as camadas é ocupado por cátions trocáveis hidratados, como por exemplo: Na^+ , Al^{3+} , Mg^{2+} e Fe^{2+} , os quais são compensadores de carga (RODRIGUES; ANGÉLICA; PAZ, 2021). Uma representação esquemática dessas argilas é apresentada na Figura 17.

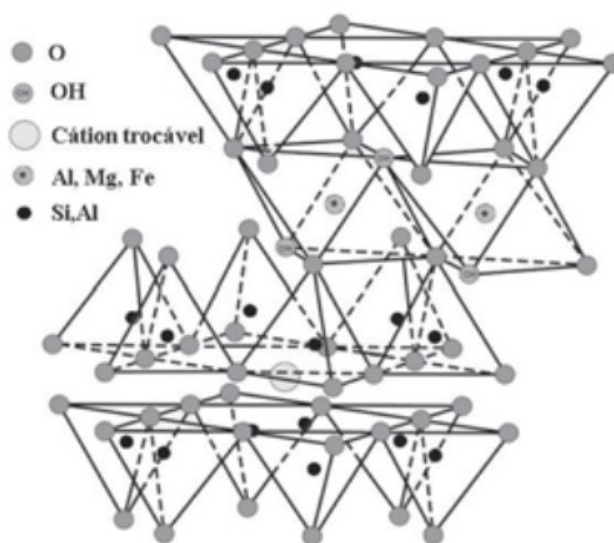


Figura 17: Representação esquemática de argilas do tipo esmectita (montmorilonita) (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007).

Essas partículas podem apresentar diversas aplicações, como por exemplo, aglomerantes de areia, pelotização de minérios de ferro, entre outros (LUZ; LINS, 2008). Além disso, é uma prática comum a utilização suspensões de bentonita como lubrificante em *pipe jacking* (NAMLI; GULER, 2017). A capacidade de trocar cátions e a variação da distância basal quanto exposta a umidade (expansão quando exposta à água e contração na secagem) são características conhecidas das bentonitas do tipo montmoriloníticas (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007). Muitos estudos analisaram os fenômenos na interação entre ligas de aço e bentonita (COMBARIEU *et al.*, 2005; DE COMBARIEU; BARBOUX; MINET, 2007; GUILLAUME, 2002). Esses estudos anteriores relataram que as modificações da argila em contato com Fe dependem de muitos parâmetros como relação água/sólido, massa ferro/argila, pH, temperatura, tempo, mineralogia e química cristalina, entre outros (GAUDIN *et al.*, 2009). Sabe-se das inúmeras aplicações da bentonita, entre elas pode-se citar a aplicação em graxas e em lubrificantes (SILVA; FERREIRA, 2008).

Podem ser citados alguns estudos aplicando bentonitas em lubrificantes: Os efeitos da proporção de surfactante e da estrutura da superfície do espessante de nanopartículas, sobre as propriedades tribológicas da graxa à base de bentonita. Os lubrificantes plásticos, que proporcionam as melhores propriedades antifricção e antidesgaste, foram os modificados por amina quaternária e sais de amônio do tipo urotropina (POGOSIAN; MARTIROSYAN, 2007).

Em outro estudo, se testaram uma nova lama de perfuração aprimorada por nanopartículas de TiO₂-bentonita (TNBT). A lama de perfuração apresentou excelente desempenho: a lubricidade foi melhorada, o coeficiente de atrito foi reduzido após a adição de 0,8 g de TNBT a 350 ml de lama de perfuração, resultando em um aumento de 35 % na lubricidade da lama (AFTAB *et al.*, 2020). Em outra pesquisa (MAHMOUD *et al.*, 2017), se constatou que a bentonita de cálcio, aprimorados através de partículas de óxido férrico, têm o potencial de melhorar as propriedades da bentonita cálcica.

4.0. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho de pesquisa foi dividido em duas partes, levando em conta as partículas que estavam sendo estudadas com aditivo lubrificante, conforme apresentadas abaixo:

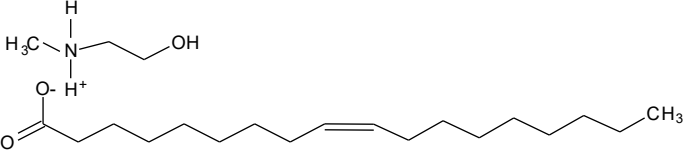
- Parte I - lubrificante à base de água contendo líquidos iônicos próticos e partículas de lubrificante de talco: análise de desgaste e corrosão;
- Parte II - PIL e bentonita utilizados como aditivo lubrificante em lubrificantes à base de água: um estudo tribológico e eletroquímico.

A metodologia empregada em ambas as partes do estudo são apresentadas a seguir.

4.1 CARACTERIZAÇÃO

Neste trabalho, investigaram-se a lubricidade de lubrificantes contendo água deionizada, partículas lubrificantes e PIL. Para comparar o desempenho, também se realizaram testes com um lubrificante solúvel em água comercial, como aditivo (somente na Parte I), na mesma proporção de 3% (p.%), identificado como *Comercial_SP*. As demais nomenclaturas das formulações são apresentadas nas Tabela 4 e Tabela 6. Cada componente da formulação, com exceção da água deionizada, é referido pelo termo "aditivo". Os lubrificantes à base de água foram obtidos através da solubilização do líquido iônico prótico (PIL) *m-2HEAOL*, cuja estrutura química é apresentada na Tabela 2, utilizado como aditivo em água deionizada na concentração de 3% (p.%), doravante denominado *m-2HEAOL_SP*. Os lubrificantes eram mantidos sob agitação mecânica por 5 h, seguido de um período de repouso por 24 h.

Tabela 2: PIL utilizado como aditivo nos lubrificantes investigados. Adaptado de Vega et al. (2018).

PIL	Estrutura
<p><u>m-2HEAOL</u></p> <p>N-metil - 2 - oleato de hidroxietilamônio</p>	

Partículas de talco da marca Schumacher, e nanopartículas de bentonita da marca Sigma-Aldrich (montmorilonita), nas concentrações de 0,05% (p.%) e 0,1 % (p.%), foram adicionadas às formulações. Essas concentrações são semelhantes às utilizadas por outros autores (RUDENKO; BANDYOPADHYAY, 2013). Após a adição das partículas, os lubrificantes repousaram por 24 horas. Anteriormente aos testes de desgaste e corrosão, as dispersões eram agitadas mecanicamente por 30 min.

Mediu-se a viscosidade em um viscosímetro Brookfield, modelo RVDV-I Prime (fuso SC4-21, 50 rpm e 100 rpm), a uma temperatura de 23 °C. O pH foi determinado com um Digimed Medidor de pH, modelo Dm-22.

Determinou-se a distribuição granulométrica (PSD) das partículas utilizando um analisador granulométrico difratômetro a laser Cilas, modelo 1180. As medidas foram realizadas em meio aquoso, após 15 min em ultrassom. Analisaram-se as fases das partículas estudadas através de difração de raios X (DRX), empregando um difratômetro de raios X Shimadzu, modelo XRD 7000. Para essa análise, aplicou-se a radiação Cu K α 1, operando a 40 kV e 20 mA, 2 θ os ângulos variaram de 2° a 60° e o tamanho do passo 1°/s.

Amostras de aço SAE 1010 normalizado a 800 °C, e aço SAE 1045, austenitizado a 850°C, temperado em óleo a 25 °C e revenido a 300 °C, foram utilizados no estudo. Esses materiais são aplicados em inúmeras aplicações metalúrgicas, como laminação, estampagem, forjamento, corte, onde, geralmente são

exigidas sob condições lubrificadas. A rugosidade superficial das amostras era padronizada através de lixamento, utilizando lixas de carbeto de silício (#100, #220, #320, #400, #600, #1200), e posteriormente polidas com solução de alumina 0,1 μm . A composição química dos aços foi analisada em espectrômetro de emissão Bruker (OES), modelo Q2 ION. Mediu-se a microdureza em um microdurômetro Mitutoyo, modelo HV-100, com carga de 50 g. Analisaram-se as microestruturas em microscópio óptico Zeiss, modelo Axio Lab.A1, após condicionamento com Nital 3%. Para as análises das imagens, aplicou-se o software ZEN 2.6 (edição azul).

As rugosidades médias da superfície (R_a e R_z) eram medidas em um rugosímetro linear Mitutoyo, modelo SJ-400. Antes das análises, ocorreu a limpeza das amostras, utilizando água e detergente neutro, seguidas de limpeza por ultrassom com acetona, após álcool etílico, e água deionizada, por 15 minutos cada, e finalmente secas com um aparelho portátil de ar.

4.2 ENSAIOS DE DESGASTE

Para avaliar a lubricidade das formulações, um tribômetro universal CETR controlado computacionalmente, modelo UMT-3, na configuração esfera sobre plano (*ball-on-plate*), em movimento linear e recíproco. Analisou-se o coeficiente de atrito (COF) durante o ensaio de 1 h (distância de deslizamento de 36 m), com as amostras imersas nos lubrificantes. O contato com as amostras de aço era realizado por uma esfera de 5 mm de diâmetro Ytria Stabilized Zirconia, Macea, grau 10, dureza 1510 HV, rugosidade $R_a = 0,020 \mu\text{m}$, conforme fabricante. Aplicou-se uma força normal de 1 N e curso de 5 mm. A Tensão de Hertz máxima nas amostras de aço, considerando o módulo de elasticidade (210 GPa) e o coeficiente de Poisson (0,33), eram de aproximadamente 700 MPa para os aços SAE 1010 e SAE 1045, e estão dentro da

faixa de tensão superficial que a maioria dos autores utiliza em estudos envolvendo lubrificação de contorno (NAKAYAMA; MARTIN, 2006). Além disso, tensões superficiais muito altas podem impossibilitar o estudo de possíveis tribofilmes formados (STEMMER; FISCHER, 2018). Em ensaios envolvendo tribômetro alternativo esfera-sobre-plano, frequências inferiores a 8 Hz não são influenciadas por diferenças microestruturais nos aços (BERMÚDEZ *et al.*, 2009). Assim, aplicou-se uma frequência de 2 Hz para avaliar o desempenho do lubrificante, em ambos os substratos. Os testes foram realizados em triplicata para cada condição. Para se obter resultados de referência, realizaram-se um conjunto de testes em condições secas. Após os testes de desgaste, mediram-se os perfis desgastados, utilizando o perfilômetro de contato Ambios, modelo XP-2. Três medições da área da seção transversal de três pontos diferentes das trilhas de desgaste eram realizadas. Calcularam-se os volumes médios desgastados (V_m) de cada sistema estudado, aplicando a Eq. 3, conforme recomendado pelo método padrão (ASTM G102, 1994, p. 102):

$$V_m = A_m \cdot CT \quad (3)$$

onde: A_m é a área média da seção transversal da via (mm^2);

CT é o comprimento total do curso (mm).

Realizaram-se análises de variância (ANOVA) dos resultados dos volumes desgastados (medidos na Parte I), visando detectar a significância estatística e possíveis efeitos sinérgicos entre os parâmetros de entrada estudados (CÂMARA NORONHA *et al.*, 2020; DALCIN *et al.*, 2020, 2021). O nível de confiança determinado foi de 95% ($\alpha = 0,05$).

As taxas específicas de desgaste (coeficiente k) foram calculadas pela Eq. 4 (MORÓN *et al.*, 2020):

$$k = \frac{V_m}{F \cdot s} \quad (4)$$

onde: F é a carga normal (N);

s é a distância total de deslizamento (m).

Considerando que o desgaste ocorre tanto no corpo de prova plano quanto no contra corpo (esfera), determinou-se o volume desgastado das esferas, através da medição da cicatriz formada, utilizando o software ZEN (edição azul). As imagens das esferas eram obtidas no Zeiss Axio Lab. microscópio óptico A1. O volume desgastado do contra corpo foi calculado usando as Eqs. 1 e 2 (ASTM G133, 2016)

$$V_c = (\pi h/6)[3D^2/4 + h^2] \quad (1)$$

$$h = R - [R^2 - (D^2/4)]^{1/2} \quad (2)$$

onde: D é o diâmetro médio da cicatriz (mm);

R é o raio original da esfera (mm);

h é a altura do material removido (mm).

Avaliaram-se os mecanismos de desgaste e a morfologia das partículas lubrificantes, utilizando um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, FEG-SEM Inspec, modelo F50. As trilhas de desgaste também eram analisadas por espectroscopia Raman em um Horibam LabRamHr Evolution Laser Raman Spectrometer, modelo DXR (comprimento de onda de excitação do laser de 532 nm), e Access alpha 300 (comprimento de onda de excitação do laser de 532 nm 632,8 nm - micro-Raman análise de ponto único e microscópio de mapeamento).

Para confirmar as alterações superficiais que ocorreram nas amostras de aço em contato com os lubrificantes, as amostras de ambos os substratos foram imergidas por 1 h nas amostras de lubrificante. Após as imersões, realizaram-se testes de molhabilidade. Mediu-se o ângulo de contato, aplicando o método da gota séssil, em um aparato desenvolvido pelo Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Porto Alegre, Brasil). A gota de água deionizada era observada através de uma lente de baixa ampliação e o ângulo de contato medido no software Surftens 4.5.

4.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

A capacidade de inibição dos lubrificantes estudados foi determinada através de curvas de polarização potenciodinâmica (CPP). Realizaram-se ensaios em lubrificantes contendo o teor máximo de partículas proposto (0,1% (% em peso)), em ambos os substratos mencionados acima. Para fins de comparação, também se realizaram ensaios contendo água deionizada e partículas, na concentração mencionada acima. Assim, foi possível comparar a capacidade de inibição de corrosão do PIL e do lubrificante comercial, bem como avaliar o efeito eletroquímico das partículas de talco adicionadas aos lubrificantes. CPP eram obtidas em um Autolab potenciostato da Metrohm, modelo PGSTAT302N.

A célula eletroquímica de três eletrodos consistiu na amostra de aço como eletrodo de trabalho, contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência de calomelano saturado. Imergiu-se o eletrodo de referência em uma solução saturada de KCl. O contato elétrico foi realizado através da ponte salina de uma solução saturada de KCl e ágar-ágar. Antes dos experimentos, o eletrodo de trabalho era imerso na solução de teste por 30 min e uma variação menor que 5 mV/s no potencial de circuito aberto (OCP) foi alcançada.

As curvas de polarização potenciodinâmica eram obtidas do E_{OCP} na direção catódica até -800 mV abaixo do E_{OCP} ; em seguida, trocaram-se as amostras, sendo imersas novamente por 30 min, para estabilizar o OCP. A partir da estabilização do E_{OCP} , a varredura foi realizada na direção anódica, até +1000 mV acima do E_{OCP} .

Utilizou-se uma taxa de varredura foi de 1,0 mV/s. Após a CPP, analisaram-se as superfícies das amostras em um microscópio óptico Zeiss Axio. Os Potenciais de corrosão (E_{Corr}), as densidades de corrente de corrosão (I_{Corr}) e as taxas de corrosão foram calculadas de acordo com a norma ASTM G102 (ASTM G102, 1994).

5.0 PARTE I

LUBRIFICANTE À BASE DE ÁGUA CONTENDO LÍQUIDOS IÔNICOS PROTICOS E PARTÍCULAS DE LUBRIFICANTE DE TALCO: ANÁLISE DE DESGASTE E CORROSÃO

A lubricidade e a capacidade de inibição à corrosão foram realizadas na Parte I dessa pesquisa. Compararam-se os resultados das formulações contendo água deionizada, m-2HEAOL e partículas de talco com formulações contendo aditivo comercial, água deionizada e partículas de talco. Os resultados são apresentados a seguir.

5.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.1 Caracterização de amostras de aço e lubrificantes

As composições químicas dos aços são apresentadas na Tabela 3, assim como a dureza e rugosidade superficial das amostras. Conforme observado, as quantidades de solutos principais estão próximas dos valores especificados. Os valores de dureza do aço SAE 1010 normalizados foram de cerca de $127 \pm 22,5$ HV ($\cong 70$ HRB) enquanto o aço SAE 1045 revenido exibiu valores de 540 ± 26 HV ($\cong 52$ HRC). Em ambas as condições, as rugosidades superficiais médias eram semelhantes, e estão de acordo com o método padrão ASTM G133 ($< 0,03 \mu\text{m}$). A Figura 18 mostra as microestruturas resultantes dos diferentes tratamentos térmicos utilizados nas amostras dos aços SAE 1010 normalizados e SAE 1045 temperados. Na Figura 18A, nota-se a predominância de uma matriz ferrítica, com pequenas lamelas de ilhas perlitas localizadas preferencialmente nos contornos de grão. A microestrutura é característica de ligas de aço de baixo carbono resfriadas sob condições de baixa refrigeração. O tratamento térmico de têmpera (850°C) seguido de revenimento

(300°C) resultou em uma microestrutura martensítica revenida nas amostras de aço SAE 1045 (Figura 18B), com valores de dureza superiores aos das amostras de aço SAE 1010.

Tabela 3: Composição química, dureza e rugosidade das amostras de aço.

Aço	Fe (%)	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	Dureza (HV)	Ra (μm)	Rz (μm)
SAE 1010	Equilíbrio	0,10	0,10	0,40	0,02	127 ($\pm 22,5$)	0,3 ($\pm 0,1$)	2,3 ($\pm 0,3$)
SAE 1045	Equilíbrio	0,47	0,15	0,50	0,02	540 ($\pm 26,0$)	0,3 ($\pm 0,1$)	2,1 ($\pm 0,4$)

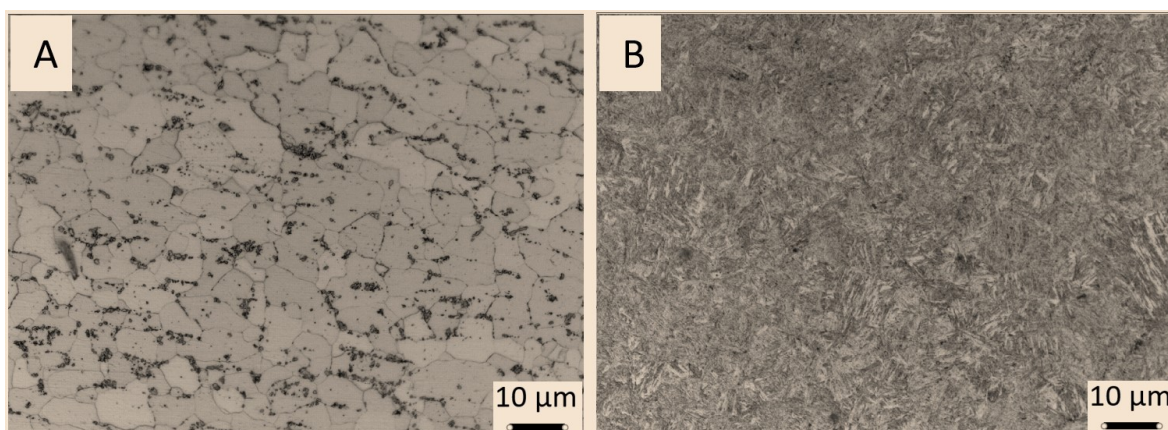


Figura 18: Microestruturas ópticas de: A: aço SAE 1010 normalizado, B: aço SAE 1045 temperado e revenido. Gravura: Nital 3%.

Os lubrificantes investigados neste trabalho são mostrados na Tabela 4. Uma diferença de aproximadamente 10 mPa.s pode ser observada nos valores de viscosidade obtidos a 100 RPM quando comparados às formulações contendo PIL com as formulações contendo o lubrificante comercial, enquanto a 50 RPM os valores foram os mesmos. Portanto, os lubrificantes contendo m-2HEAOL são ligeiramente mais viscosos do que os lubrificantes contendo aditivo comercial. Sabe-se que lubrificantes com viscosidades mais altas tendem a apresentar melhor lubrificidade em

regimes de lubrificação hidrodinâmica e, conseqüentemente, influenciam na espessura mínima do filme lubrificante que separa duas superfícies em movimento relativo (PROFITO, 2011). Além disso, alterações significativas nos lubrificantes contendo partículas de talco nas proporções de 0,05 % (% peso) e 0,1 % (% peso) não foram detectadas nos testes de viscosidade.

Os valores de pH dos lubrificantes foram semelhantes, sendo os lubrificantes PIL ligeiramente mais alcalinos, principalmente quando comparados ao lubrificante comercial combinado com partículas de talco. Um pH mais alcalino dos lubrificantes contendo m-2HEAOL pode estar associado à presença de elétrons livres no grupo amina na estrutura do LI (-NH₂) e do grupo hidroxila (-OH). A presença de polaridade na molécula e sua característica iônica também contribuem para um pH mais elevado. Possivelmente, as diferenças observadas nos valores de pH e medidas de viscosidade entre o aditivo comercial e o PIL m-2HEAOL, podem estar associadas a diferenças em sua estrutura molecular.

Tabela 4: Composição, viscosidade e pH dos lubrificantes estudados.

Lubrificante	Composição (% em peso)	Viscosidade 50 RPM (mPa.s)	Viscosidade de 100 RPM (mPa.s)	pH
<i>m-2HEAOL_SP</i>	H ₂ O + 3% m-2HEAOL	20 (± 0,5)	30 (± 0,5)	8,0 (± 0,5)
<i>m-2HEAOL_TC_0,1%</i>	H ₂ O + 3 % m-2HEAOL + 0,1% Talco	20 (± 0,5)	30 (± 0,5)	8,3 (± 0,5)
<i>m-2HEAOL_TC_0,05%</i>	H ₂ O + 3 % m-2HEAOL + 0,05% Talco	20 (± 0,5)	30 (± 0,5)	8,8 (± 0,5)
<i>Comercial_SP</i>	H ₂ O + 3% de aditivo comercial	20 (± 0,5)	20 (± 0,5)	8,4 (± 0,5)
<i>Comercial_TC_0,05%</i>	H ₂ O + 3% aditivo comercial + 0,05 % Talco	20 (± 0,5)	20 (± 0,5)	7,8 (± 0,5)
<i>Comercial_TC_0,1%</i>	H ₂ O + 3% aditivo comercial + 0,1% Talco	20 (± 0,5)	20 (± 0,5)	7,2 (± 0,5)

A Figura 19A mostra a distribuição de tamanho das micropartículas de talco. A distribuição de diâmetros equivalentes está próxima de uma distribuição gaussiana. Quanto ao tamanho das partículas, 90 % delas possuem dimensões até 59,8 μm , 50% das partículas são até 23,7 μm e 10 % são até 6,8 μm . O diâmetro médio das partículas era de aproximadamente 29,6 μm . Trabalhos anteriores mostraram que partículas com dimensões superiores a 0,5 μm não são as mais adequadas para condições de lubrificação, pois não produzem uma suspensão estável, porque apresentam a tendência de precipitação das partículas suspensas. Consequentemente, é mais difícil preencher picos e vales na superfície devido às suas grandes dimensões. (SPIKES, 2002; TANG; LI, 2014). No entanto, além da conhecida capacidade lubrificante do talco resultante de sua estrutura (JHA *et al.*, 1986), a forma lamelar observada nas partículas de talco (Figura 19B) pode contribuir para aumentar a lubricidade. De acordo com AKBULUT, (2012), partículas com formato semelhante a barras, como as lamelas das partículas de talco, podem se depositar entre os picos das superfícies em contato e em movimento relativo, contribuindo para o aumento da lubricidade e diminuição do desgaste. A partir da análise de DRX (Figura 19C), detectou-se apenas as fases de hidróxido de silicato de magnésio, talco (JCPDS NO. 01-073-0147) e vermiculita (01-074-1732), sem presença detectável de contaminantes.

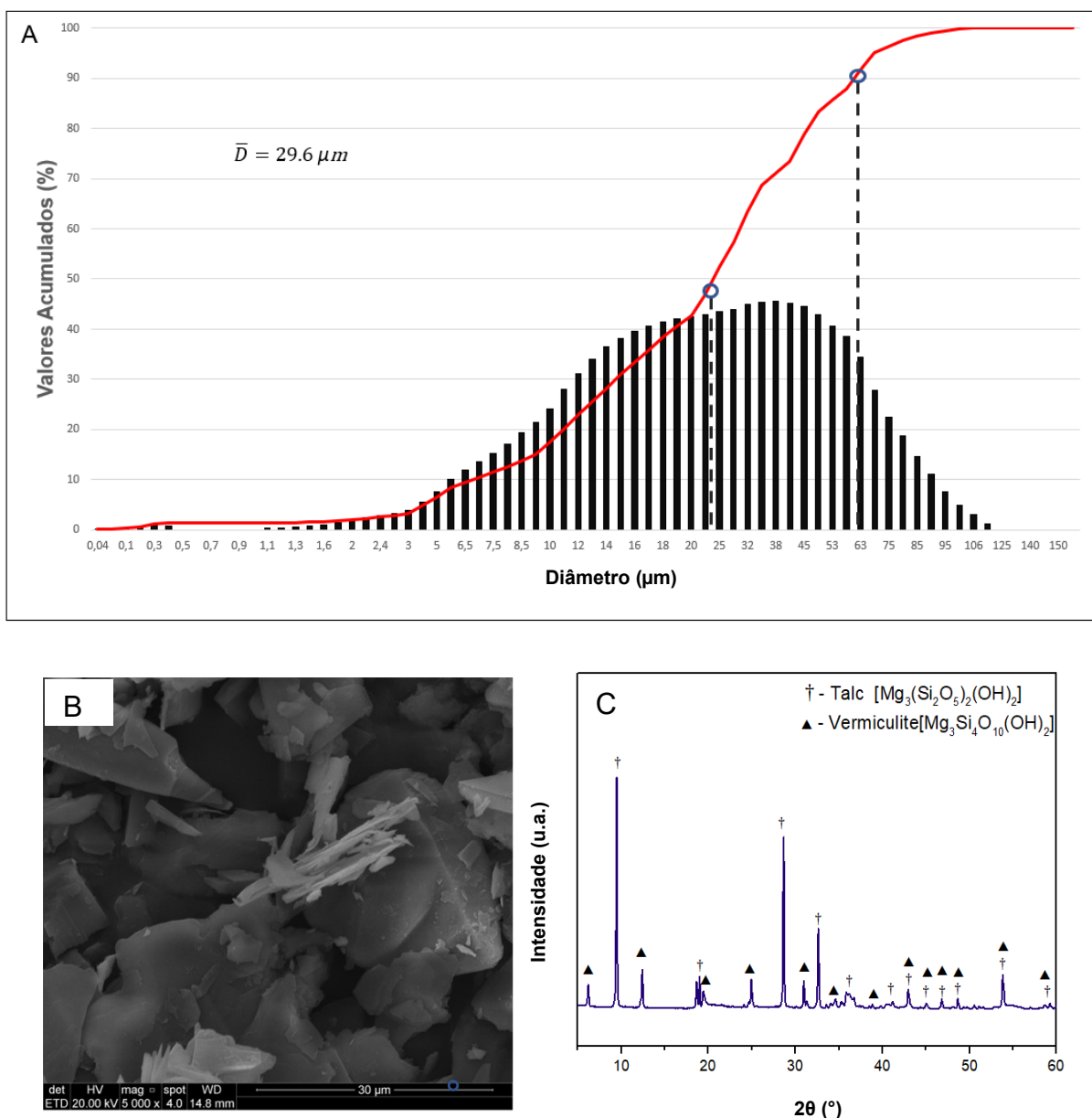


Figura 19: Análise de partículas de talco. A: Distribuição do tamanho das partículas. B: imagem SEM de partículas de talco. C: Resultado XRD.

A Figura 20 mostra os resultados do ângulo de contato após imersão nos lubrificantes estudados. Devido à baixa resistência à corrosão das amostras de aço, não foi possível imergir as amostras por 1 hora em H₂O e H₂O com 0,1 % (%p.) TC. Imergiu-se essas amostras por 2 min. A imersão em H₂O praticamente não alterou o ângulo de contato da água deionizada com a superfície de ambos os substratos, que apresentaram valores na faixa de 30 ° e 33 ° e 40 ° e 43 ° para os aços SAE 1010 e SAE 1045, respectivamente. No entanto, a imersão na formulação contendo H₂O e

0,1% de talco aumentaram os valores do ângulo de contato, deixando as superfícies mais hidrofóbicas. As interações adesivas entre o talco e a água são fortes o suficiente para superar a entropia desfavorável, de modo que a água é adsorvida nas superfícies do talco em ambientes com baixa umidade relativa. No entanto, essas interações são fracas para superar as interações coesivas da água. Assim, a presença de uma segunda molécula de água enfraquece as interações água-superfície, que precisam competir com as interações coesivas entre as moléculas de água (ROTENBERG; PATEL; CHANDLER, 2011). Portanto, em ambientes com alta umidade, é mais fácil que as moléculas de água escapem da superfície do talco, gerando um comportamento hidrofóbico (ROTENBERG; PATEL; CHANDLER, 2011). As partículas de talco possuem duas faces: a superfície hidrofóbica basal e a superfície hidrofílica da borda (MORRIS; FORNASIERO; RALSTON, 2002). No entanto, aproximadamente 90 % da área de superfície é hidrofóbica (ANN BAZAR *et al.*, 2021; KUMAR; J.; K., 2016). Além disso, o talco carrega carga elétrica irrelevante ou nenhuma, e as camadas de óxido de magnésio, intercaladas entre duas camadas de sílica, são eletricamente equilibradas e ligadas por ligações covalentes. Essa falta de carga produz uma ausência de polaridade nas partículas de talco, resultando em um caráter não polar e hidrofóbico, predominantemente nas camadas planas. Como resultado, o talco pode se ligar a outras substâncias hidrofóbicas ao invés de materiais eletricamente carregados ou substâncias polares como a água (ALLEN *et al.*, 1993).

Nos testes com aditivos comerciais, o ângulo de contato foi superior a 90 °, evidenciando o comportamento hidrofóbico. A adição de partículas de talco aos lubrificantes contendo o aditivo comercial diminuiu o ângulo de contato, apresentando comportamento mais hidrofílico. Estudos têm demonstrado a capacidade de adsorção do talco de materiais oleosos em meio aquoso (SCHATZBERG, 1971) e meios não aquosos (ZADAKA-AMIR; BLEIMAN; MISHAEL, 2013). Considerando o

comportamento predominantemente apolar do talco e sua estrutura, o que facilita os processos de intercalação, sugere-se que a presença do talco em formulações contendo aditivos comerciais promove maior migração de moléculas orgânicas para o interior do talco, interagindo preferencialmente nas múltiplas camadas planas (ZADAKA-AMIR; BLEIMAN; MISHAEL, 2013). Essa interação promoverá uma diminuição nos valores dos ângulos de contato, uma vez que haverá mais grupos funcionais de características polares provenientes do talco, que estão localizados nas bordas externas da estrutura do talco (tendo maior afinidade com a água) e expostos na superfície do filme formado no substrato. Isso aumenta a interação das moléculas de água com o substrato, construindo pontes H dos grupos OH presentes no talco com as moléculas de água. Este fenômeno também pode ocorrer em lubrificantes contendo PIL. No entanto, isso ocorre com menos intensidade, pois os PILs apresentam uma estrutura com característica mais polar, como (ÁLVAREZ *et al.*, 2010), o que pode dificultar a interação inicial com o talco.

Deve-se notar que após o tempo de imersão nos lubrificantes, houve um aumento significativo na hidrofobicidade das superfícies das amostras. De acordo com SCHMITZHAUS *et al.*, (2020a), a hidrofobicidade observada na superfície pode ser atribuída à adsorção de moléculas de líquido iônico na superfície do aço, o que pode estar relacionado ao caráter anfifílico do m-2HEAOL. Neste PIL, as cadeias alquílicas das moléculas do ânion se comportam de forma hidrofóbica, enquanto a cabeça do ânion carboxilato, de caráter polar, comporta-se como hidrofílica, assim como a fração catiônica. Portanto, ao comparar o lubrificante contendo aditivo comercial com o m-2HEAOL, observa-se uma diferença de ângulo de contato de até 30°. Esta diminuição está relacionada com a presença de grupos polares (-OH, -COO⁻, -NH₂⁺) presentes na estrutura molecular do m-2HEAOL, que facilitam a interação da água com o PIL.

Ao adicionar talco ao lubrificante contendo m-2HEAOL, não é evidenciada uma diferença marcante entre as medidas do ângulo de contato, pois a molécula PIL já realiza interações suficientes com a água, minimizando o efeito do talco nas medidas de molhabilidade.

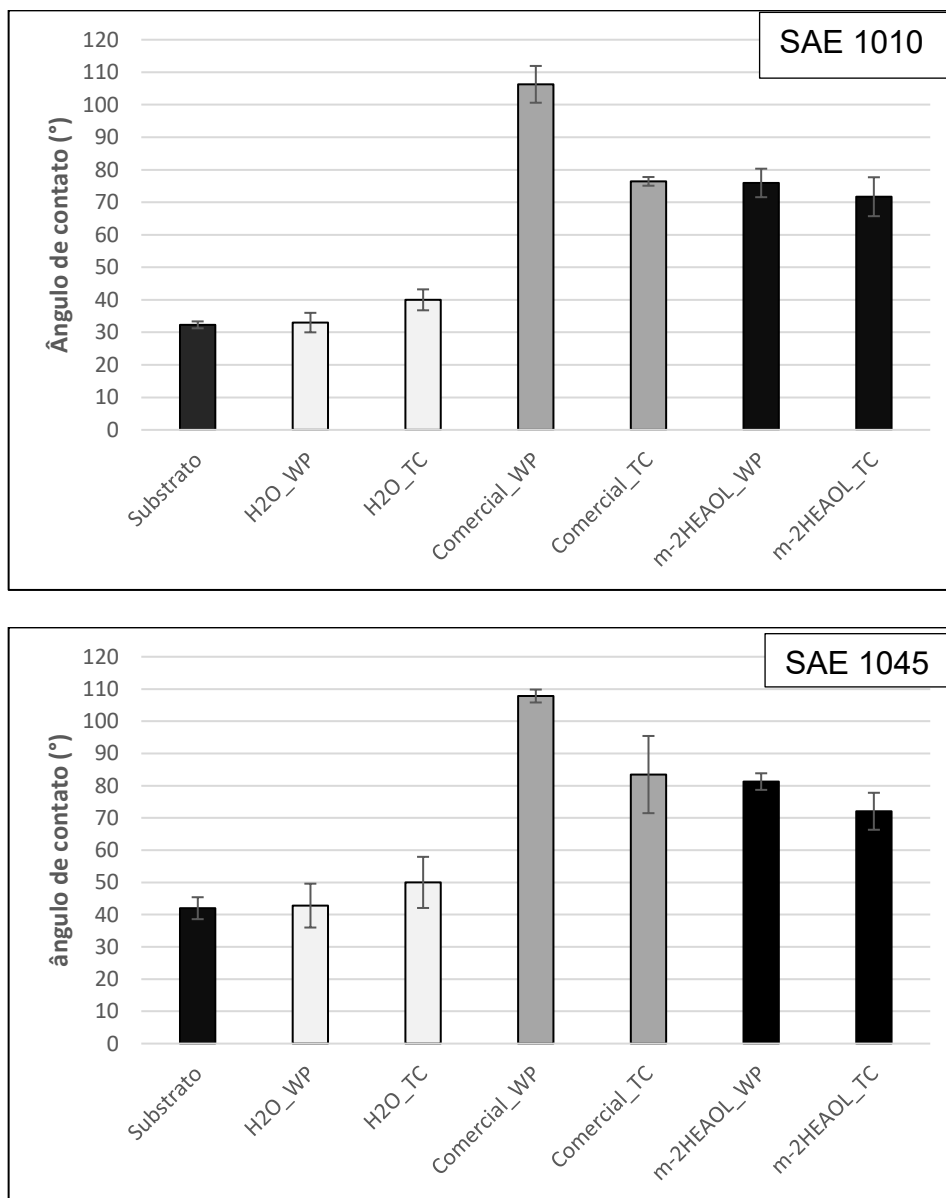


Figura 20: Estabilidade da umidade após 1 h de imersão para ambos os sistemas.

5.1.2 Ensaio de desgaste

A Figura 21 mostra o coeficiente de atrito (COF) encontrado nos ensaios tribológicos para ambos os aços. Percebe-se que, no início dos testes, os valores de COF diminuíram de 0,2 para valores próximos a 0,1, geralmente nos primeiros 250 s dos testes. Após esse regime de trânsito inicial, os valores permaneceram próximos a essa ordem de grandeza até o final do ensaio, provavelmente devido à rugosidade superficial inicial das amostras. A leve redução é explicada pela quebra de picos presentes na superfície das amostras de aço. Além disso, este processo inicial de desgaste e os níveis de COF encontrados demonstraram que um mecanismo de lubrificação hidrodinâmica está ausente durante os testes em ambos os substratos. Consequentemente, as diferenças de viscosidade dos lubrificantes têm um efeito insignificante no desempenho dos lubrificantes avaliados (PROFITO, 2011), nas condições utilizadas neste estudo. Devido à lubricidade dos lubrificantes, o COF permaneceu em um nível constante até o final dos testes. Os picos detectados ao longo do ensaio m-2HEAOL_TC_0.1%, possivelmente está associado a remoção de tribofilmes formados durante o ensaio. Em possíveis aplicações industriais que essas formulações possam ser aplicadas, como em conformação mecânica, a maior estabilidade do COF nos ensaios lubrificadas com PIL no aço SAE 1045, Figura 21D, gerariam resultados mais adequados em termos de produção e diminuição de desgaste.

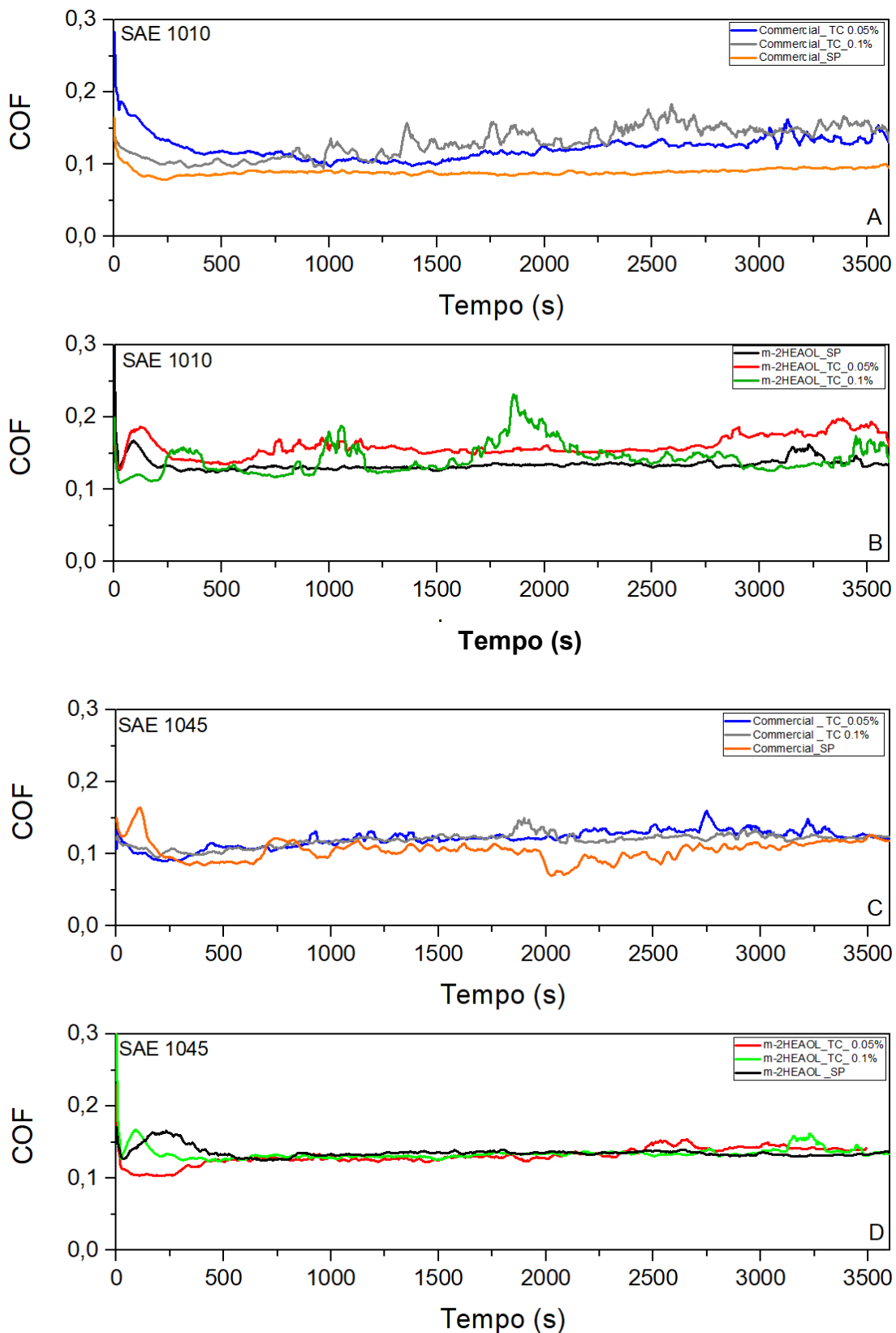


Figura 21: Coeficiente de atrito. A: SAE 1010 lubrificado com lubrificantes contendo aditivo comercial e particulados; B: SAE 1010 lubrificado com lubrificantes contendo PIL e particulados; C: SAE 1045 lubrificado com lubrificantes contendo aditivo comercial e particulados; D: SAE 1045 lubrificado com lubrificantes contendo PIL e partículas.

Ensaio realizado no aço SAE 1010 normalizado apresentaram variação no COF durante os ensaios. Esses comportamentos estão associados à variação da superfície da cicatriz de desgaste ao longo do ensaio, devido ao maior desgaste observado nos ensaios com este substrato (Figura 22), principalmente ao analisar o volume desgastado no contracorpo.

O Número de Hersey (λ) foi calculado pela Eq. (3) (STRIBECK CURVES IN RECIPROCATING TEST, [s. d.]):

$$(\lambda) = \eta \cdot N/P \quad (3)$$

onde η é a viscosidade fluidodinâmica (Pa.s), N é a velocidade (ms^{-1}) e P é a carga normal (Nm^{-1}). Ambos os aditivos presentes em lubrificantes à base de água (aditivo comercial e m-2HEAOL) contribuíram para um regime de lubrificação limítrofe ($\lambda < 1$) (GUO; SMITH; IGLESIAS, 2019; QU *et al.*, 2009). Como se sabe, este regime é independente da viscosidade, mas depende das características físico-químicas do filme molecular do lubrificante aderido à superfície.

As análises da ANOVA confirmaram a diferença no desempenho de aditivos comerciais e m-2HEAOL ($P_{\text{value}} = 0,004 < \alpha = 0,05$). As Figura 22 e Figura 23 mostram os volumes de desgaste e o coeficiente de desgaste s (k). Apesar da semelhança no COF, ao comparar lubrificantes contendo aditivo comercial e m-2HEAOL sem a presença de partículas de talco (Comercial_SP e m-2HEAOL_SP, respectivamente), pode-se observar a diferença na capacidade de lubricidade entre ambos os aditivos nos testes com SAE normalizado 1010 (valores cerca de $1,6 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ para aditivo comercial contra $2,4 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ para PIL). No caso do aço SAE 1045, a diferença não foi observada, e os valores para todos os lubrificantes foram praticamente constantes (cerca de $2,0 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$).

O volume desgastado dos contra corpos (Figura 22) apresentou valores 4 ordens de grandeza inferiores ao volume desgastado dos substratos. Isso se deve às

características do material da esfera, que possui uma dureza maior (aproximadamente 1500 HV) que as durezas das ligas de aço. Devido a este baixo desgaste, não foram detectados sinais de Zr nos testes EDS realizados nas trilhas de desgaste. No entanto, houve diferenças entre o volume gasto nos testes realizados. Apesar da dureza do aço SAE 1045 temperado e revenido, o volume desgastado das esferas aplicadas nestes ensaios (entre $1,5 \times 10^{-7} \text{ mm}^3$ a $2,16 \times 10^{-7} \text{ mm}^3$) apresentou menor volume de desgaste do que as esferas no Testes SAE 1010 (entre $3,2 \times 10^{-7} \text{ mm}^3$ a $4,93 \times 10^{-7} \text{ mm}^3$). O maior desgaste nas amostras SAE 1010 gerou uma maior região de contato esfera-placa em comparação com os testes SAE 1045, gerando uma cicatriz de desgaste aparentemente maior, resultando em um volume de desgaste mais elevado nessas esferas.

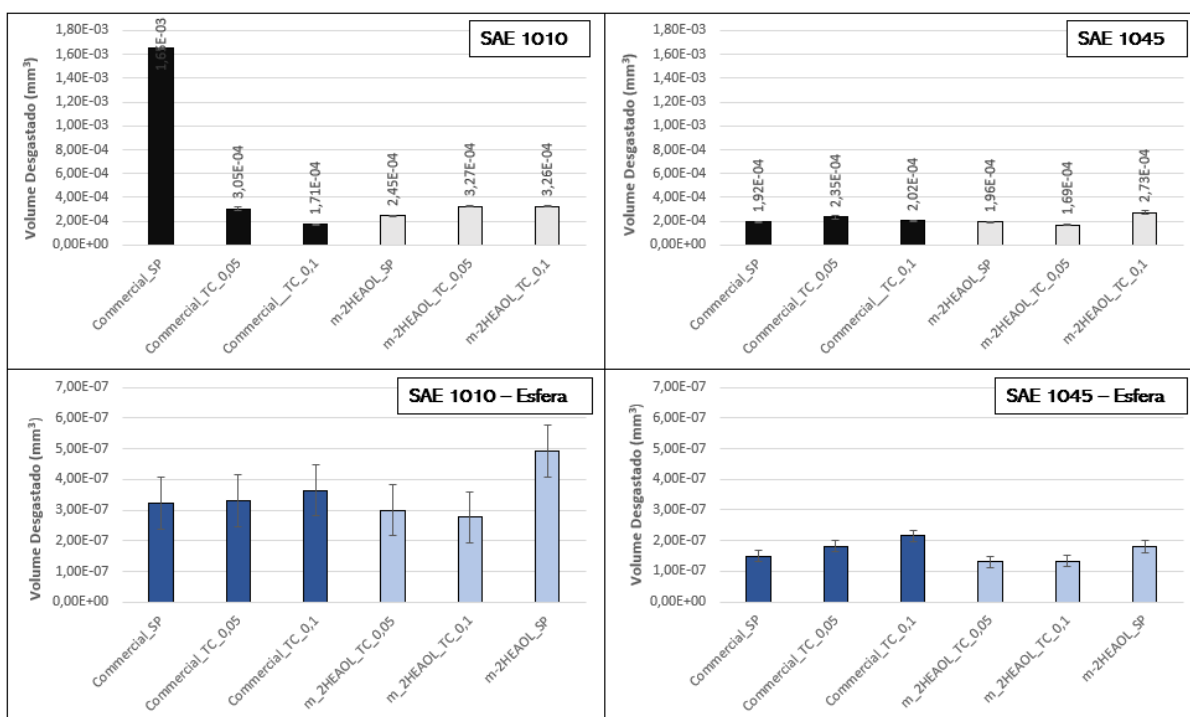


Figura 22: Comparação entre o volume desgastado após os ensaios tribológicos: A) aço SAE 1010 normalizado, B) aço SAE 1045 temperado-revenido.

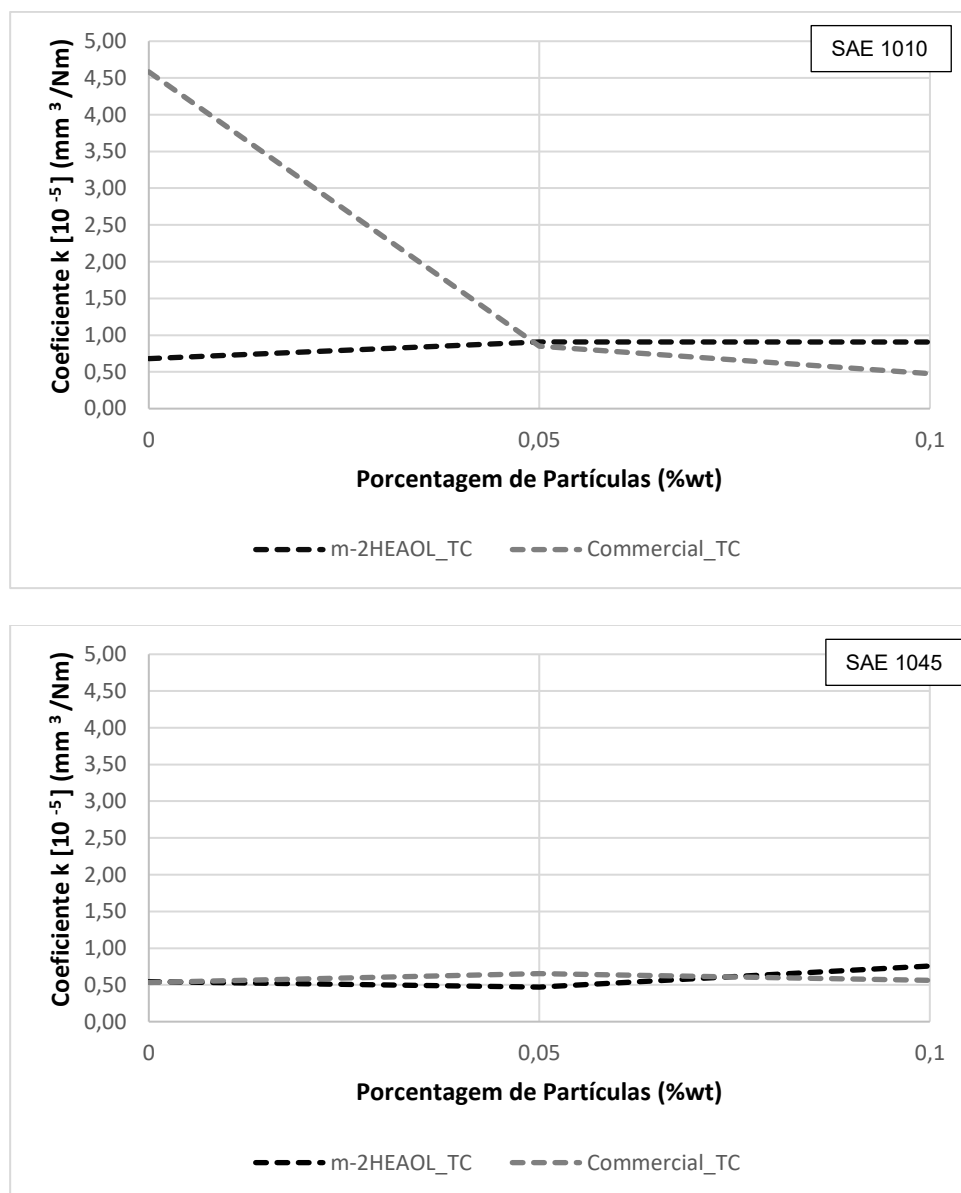


Figura 23: Coeficiente k para lubrificantes à base de água, em função da % em peso de talco para lubrificantes com adição de PIL (m-2HEAOL) ou lubrificante comercial.

A Figura 24 mostra a análise RAMAN das trilhas de desgaste após os testes tribológicos. Resultados semelhantes foram encontrados fora do caminho para ambos os aditivos. A análise detectou ligações químicas presentes em ambos os lubrificantes, ou seja, houve adsorção do aditivo comercial e m-2HEAOL na superfície metálica avaliada. A presença de partículas de talco no lubrificante comercial não foi evidenciada pela análise Raman. Os picos identificados são dos grupos orgânicos que

provavelmente são característicos do lubrificante comercial. Conforme destacado pelo fabricante, este lubrificante é à base de água e isento de silicone. Além disso, o fabricante destaca que o lubrificante contém compostos orgânicos e sais de amina. As Figura 24A e Figura 24C mostram os picos característicos de compostos orgânicos oxigenados: C=O (RAJ *et al.*, 2009), CO (FARBER *et al.*, 2019), COC (LARKIN, 2011), além da cadeia carbônica: CC (CUI *et al.*, 2010; PANG *et al.*, 2010), C=C (TOSIN *et al.*, 1999), -CH₂- (RAJ *et al.*, 2009).

No lubrificante contendo PIL (Figura 7B), há maior quantidade de grupos orgânicos oxigenados: C=O, CO, COC (QI *et al.*, 2008), quando comparado ao lubrificante comercial adsorvido no aço SAE 1010. Vale ressaltar que a análise por RAMAN permite a identificação de grupos funcionais e moléculas orgânicas com base na vibração molecular. Nesse sentido, a dificuldade em encontrar picos característicos de moléculas de talco em lubrificantes pode estar associada à ausência de ligações covalentes formadas entre os lubrificantes e as partículas. Neste caso, as partículas de talco provavelmente se misturaram com os lubrificantes, não ocorrendo a formação de uma forte interação através da formação de ligações primárias.

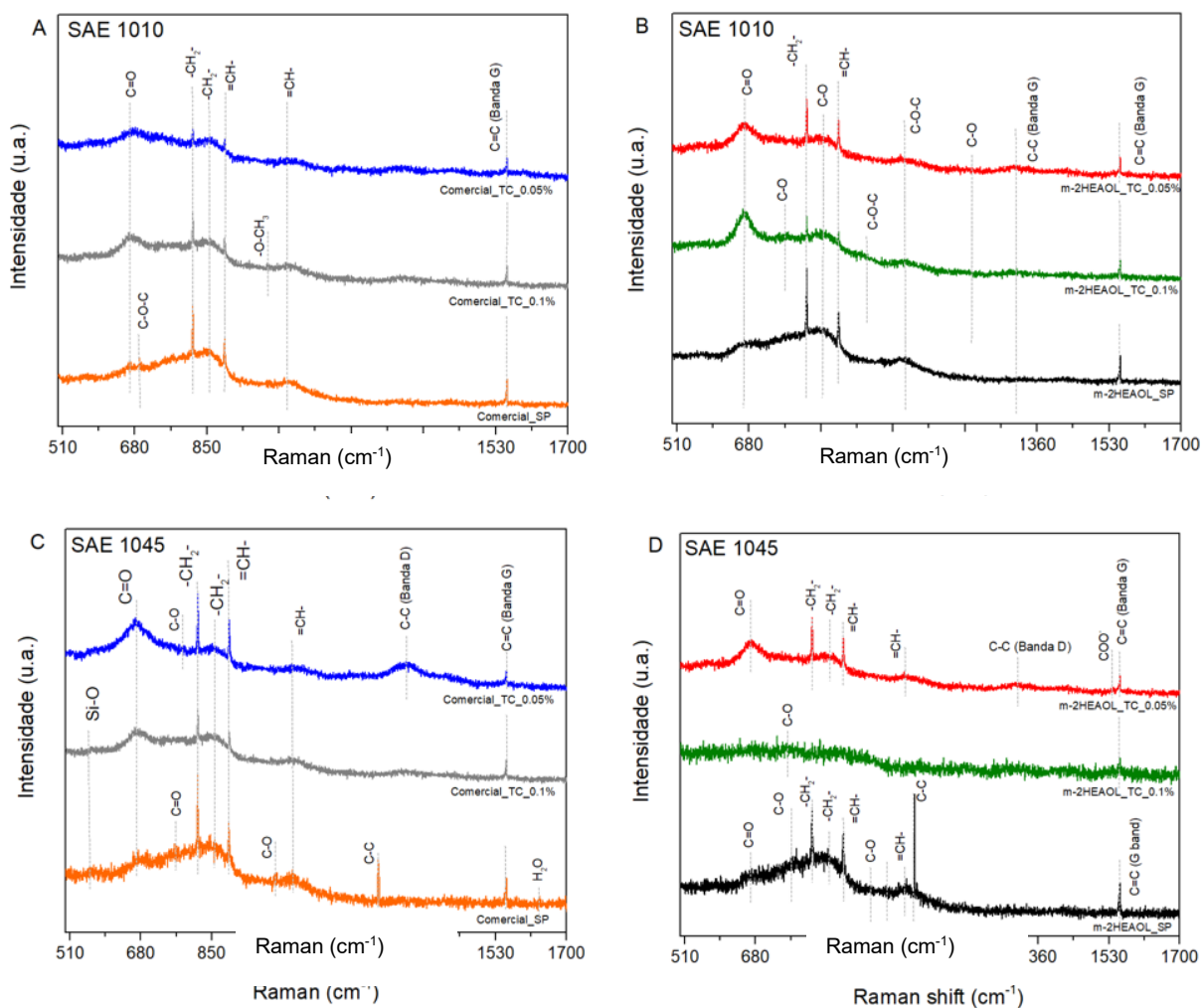


Figura 24: Análise RAMAN sobre marcas de desgaste e possíveis atribuições. A: SAE 1010 Comercial; B: SAE 1010m-2HEAOL; C: SAE 1045 Comercial; D: SAE 1045 m-2HEAOL.

Segundo Xiao, et. al. (XIAO *et al.*, 2011), o mecanismo de lubrificação de líquidos iônicos, no regime de lubrificação limite, pode formar fortes filmes de adsorção nas superfícies de atrito, devido à polaridade dos LIs, e levar à redução do desgaste. Cadeias alquílicas mais longas em cátions IL, como aquelas presentes em moléculas de m-2HEAOL e detectadas na análise de RAMAN (Figura 24), são mais propensas a formar filmes espessos devido às forças de Van der Waals. Sabe-se que o principal mecanismo de lubrificação dos líquidos iônicos é por adsorção, fator chave para a lubrificação (WU *et al.*, 2022). Segundo Kondo (KONDO, 2008), dois fatores determinam a melhora na lubrificidade gerada pelos PILs: melhor cobertura e forte

interação entre o lubrificante e a superfície metálica. A melhor cobertura é atribuída ao equilíbrio das propriedades hidrofóbicas e hidrofílicas do lubrificante. O equilíbrio entre essas propriedades é alcançado quando a cadeia hidrocarbonada é introduzida. Os resultados em Huang et al. (2017) indicaram adsorção de cátions desempenhou um papel importante na lubricidade dos lubrificantes estudados por esses autores.

Além disso, há uma grande vantagem na camada adsorvida de PIL em relação ao aditivo comercial, detectada na análise do RAMAN e relatada anteriormente, o que faz com que as interações entre o tribofilme e a superfície recém desgastada aumentem o desempenho do lubrificante. A porção aniônica do líquido iônico pode ser facilmente adsorvida nos locais carregados positivamente da superfície desgastada do metal, proporcionando proteção contra desgaste severo. Portanto, sob condições adversas de deslizamento, os elementos ativos em líquidos iônicos podem reagir com a superfície desgastada, formando um filme de reação na superfície recém desgastada da amostra (LIU *et al.*, 2006).

A Figura 25 demonstra as diferenças encontradas nas marcas de desgaste dos testes lubrificadas com emulsão adicionada de PIL em ambos os substratos. As diferentes cores encontradas são resultado dos fenômenos que ocorreram entre a superfície da trilha de desgaste em condições de lubrificação limite (HSU; ZHANG; YIN, 2002). O atrito pode induzir mudanças complexas na superfície desgastada, tais como transições de fase, transferência de material, oxidação e deformação plástica. A cooperação entre os efeitos térmicos, químicos e mecânicos pode ser responsável por essas alterações superficiais (ZHAN; ZHANG, 2004). A tribocamada formada por óxidos e material de ambas as contrafaces e seus óxidos são chamados de camada mecanicamente mista (REDDY *et al.*, 1994; RIGNEY *et al.*, 1984). A análise do RAMAN, utilizando o feixe de laser com comprimento de onda de 632,8 nm (DE FARIA; VENÂNCIO SILVA; DE OLIVEIRA, 1997), demonstra os óxidos formados

nessas marcas de desgaste. Em todas as trilhas foram detectados óxidos de ferro (Fe_3O_4 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Nos testes de deslizamento alternativo, óxidos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ raramente são formados em testes lubrificados, a menos que o oxigênio esteja presente no lubrificante (QUINN, 1983). Este é o caso dos lubrificantes à base de água aplicados neste estudo. O óxido formado nos ensaios envolvendo o lubrificante m-2HEAOL_TC_0,1% no aço SAE 1045, provavelmente dificultou a detecção da camada adsorvida de PIL (Figura 25).

Sabe-se que Fe_2O_3 e Fe_3O_4 são óxidos duros e quebradiços e podem suprimir deformações sob certas condições (BATCHELOR; STACHOWIAK; CAMERON, 1986). CROCKETT *et al.*, (2004) relataram a formação de filmes de óxido formados por magnetita e hematita em testes de HFRR aplicando diferentes aditivos em diesel comercial. Segundo esses autores, a hematita não apresenta resistência ao desgaste aumentada nas condições tribológicas testadas. Porém, a formação e preservação da hematita na trilha de desgaste estão associadas a sistemas tribológicos com baixo desgaste. Portanto, o filme de óxido homogêneo encontrado na trilha de desgaste nos testes m-2HEAOL no aço SAE 1045 confirma a lubricidade do filme PIL adsorvido detectado na Figura 24.

Magnetita e Hematita são conhecidos óxidos de Fe, e geralmente são formados por corrosão (CROCKETT *et al.*, 2004). No entanto, esses óxidos também podem ser associados à formação em altas temperaturas (Fe_3O_4 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), formados pelo submecanismo de tribooxidação (HEINZ; GAHR, 1987; STEMMER; FISCHER, 2018). De acordo com QUINN, (1983), esses óxidos poderiam ser formados na temperatura de "hot-spot" nas áreas de contato reais, mesmo em sistemas tribológicos lubrificados. Possivelmente, a maior resistência ao desgaste do SAE 1045, contribuiu para a elevação das temperaturas dos pontos quentes entre este aço e a esfera de zircônia. No entanto, em comparação com o desgaste a seco, as temperaturas de atrito no

desgaste lubrificado são muito menores e a presença de óleo pode limitar ou impedir o crescimento do filme de óxido (BATCHELOR; STACHOWIAK; CAMERON, 1986).

Além disso, sabe-se que o óxido formado pela reação triboquímica permanece estável a partir de uma espessura crítica (HEINZ; GAHR, 1987). Portanto, a menor lubricidade dos lubrificantes contendo o aditivo comercial, mesmo nos testes contendo talco, impediu a formação do filme de óxido homogêneo, que foi removido durante o teste em ambos os substratos. A baixa resistência ao desgaste do aço SAE também impediu a formação desse filme homogêneo em todos os lubrificantes.

Em todos os testes do aço SAE 1010 e nos testes de lubrificantes com aditivo comercial no aço SAE 1045, apenas ilhas de óxido foram detectadas nas pistas desgastadas (Figura 25). No entanto, como os lubrificantes utilizados no estudo são à base de água, os óxidos hidratados (α – FeOOH , γ – FeOOH) também podem estar associados a picos nos mesmos números de onda (298, 397, 414, 1322 cm^{-1}) (BASILE *et al.*, 1978; MÄNTYRANTA *et al.*, 2019).

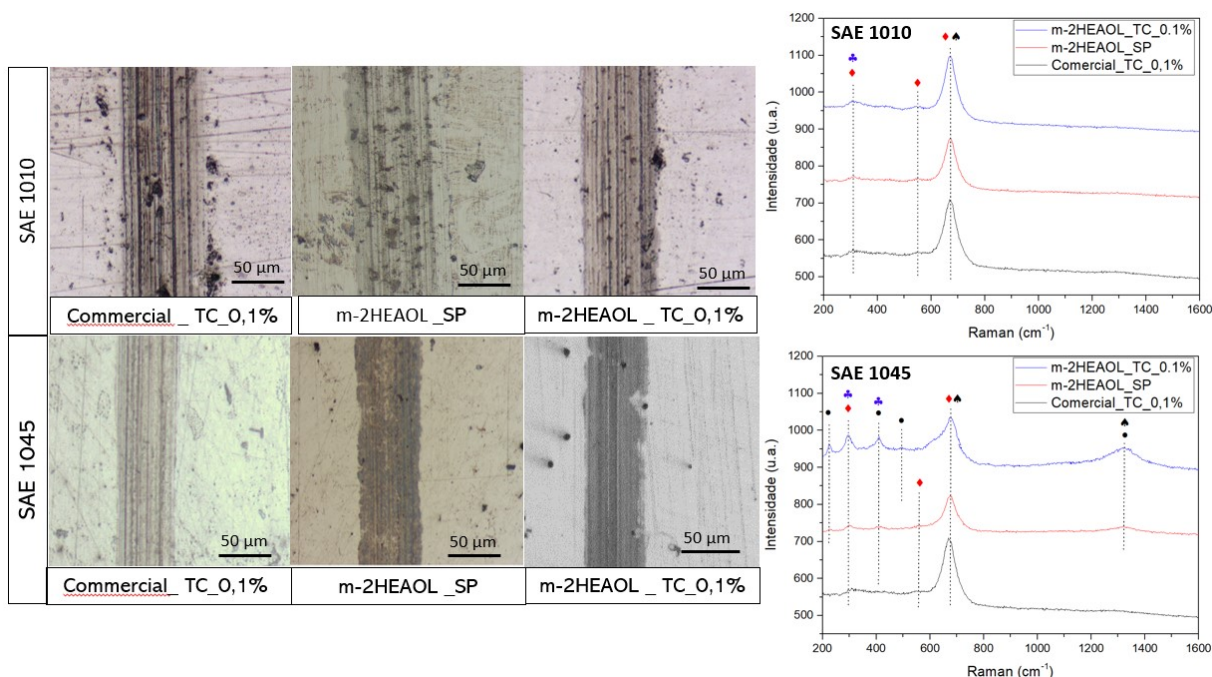


Figura 25: Análise de microscopia óptica e RAMAN (comprimento de onda de 632,8 nm) em trilhas de desgaste m-2HEAOL. Onde ● = α - Fe_2O_3 (hematita), ◆ = Fe_3O_4 (magnetita), ♣ = α - FeOOH (goetita), ♠ = γ - FeOOH (lepidocrocita).

Como mostrado na Figura 21A e pela análise estatística ($P_{\text{value}} = 0,001 < \alpha = 0,05$), nos ensaios para o aço SAE 1010, a adição de partículas de talco aumentou a lubricidade dos lubrificantes contendo o aditivo comercial. O coeficiente k passou de níveis próximos a $4,5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ no lubrificante Comercial_SP, para valores próximos de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ no lubrificante Comercial_TC_0,05 e para valores próximos a $0,5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ para o lubrificante Comercial_TC_0,1. Isso significa que, à medida que se aumentou a concentração de partículas nos lubrificantes contendo um aditivo comercial, a lubricidade aumentou, levando a uma diminuição do coeficiente k para valores próximos aos de lubrificantes contendo m-2HEAOL sem partículas.

O efeito sinérgico foi detectado pela ANOVA ($P_{\text{value}} = 0,004 < \alpha = 0,001$), principalmente devido à grande variação do volume desgastado nas análises envolvendo o aço SAE 1010 normalizado com aditivo comercial, vide Figura 22 e Figura 23. Possivelmente, a conhecida capacidade lubrificante do talco (RUDENKO;

BANDYOPADHYAY, 2013) aumentou o desempenho dos lubrificantes contendo o aditivo comercial, levando a uma diminuição do volume desgastado e do coeficiente k .

No entanto, esse comportamento não foi encontrado em lubrificantes com adição de m-2HEAOL e talco. A natureza polar do ânion carboxilato da molécula de PIL dificultou a interação com o talco apolar, impedindo a formação de partículas de talco ainda mais lubrificantes, como no caso dos lubrificantes contendo o aditivo comercial. SCHMITZHAUS *et al.*, (2020a) explicaram que esta molécula de PIL é adsorvida no substrato metálico através de um fenômeno misto de fisissorção e quimissorção. No entanto, a quimissorção é o fenômeno predominante, ou seja, o aço pode desenvolver interações eletrostáticas e algumas cargas compartilhadas com moléculas PIL. Na adsorção de PIL em aço SAE 1045 (Figura 24D), a presença de grupos orgânicos oxigenados não foi identificada pela análise RAMAN, mas aqueles grupos característicos da própria cadeia de carbono do lubrificante (CH, $-CH_2-$, $=CH-$, CC). No entanto, os testes de desgaste realizados no SAE 1045 mostraram valores de k muito semelhantes (Figura 23) em todas as medições realizadas, ou seja, desempenhos semelhantes.

As Figura 26 e Figura 27 mostram a análise MEV de marcas de desgaste com lubrificantes em ambos os substratos. Observa-se que todos os ensaios apresentaram linhas de desgaste abrasivo alinhadas com a direção de deslizamento (DE CASTRO *et al.*, 2016). O microcorte / microplugging (groves) são os principais micromecanismos abrasivos (DE CASTRO *et al.*, 2016; HEINZ; GAHR, 1987; XING *et al.*, 2012). Em testes de desgaste de aditivos comerciais e PIL, a indentação (um submecanismo de fadiga superficial com interações predominantemente plásticas) foi encontrada em ambos os substratos (Figura 26A e Figura 27A) (STEMMER; FISCHER, 2018).

As análises MEV nas trilhas do aço SAE 1010, no lubrificante Comercial_SP (Figura 26A), nota-se a gravidade das delaminações e *microplugging*. A adição de talco provocou uma diminuição na severidade do desgaste nos ensaios contendo aditivo comercial, causado principalmente pelo desgaste abrasivo, (*microcutting / microplugging*). Quanto ao comportamento dos lubrificantes contendo PIL, a grande lubricidade deste aditivo levou à formação menos intensa de mecanismos e submecanismos de desgaste abrasivo, demonstrando a lubricidade superior do m-2HEAOL em relação ao aditivo comercial. No entanto, foram encontrados entalhes (pits) gerados pelas tensões cíclicas inerentes ao ensaio de desgaste aplicado (fadiga superficial), principalmente em ensaios contendo partículas de talco (Figura 26D) (HEINZ; GAHR, 1987).

Embora o comportamento do COF e do volume desgastado tenham sido semelhantes em todas as análises tribológicas do aço SAE 1045, algumas diferenças na dinâmica do desgaste nos ensaios com diferentes lubrificantes podem ser observadas. O MEV do teste Comercial_SP (Figura 27A) apresentou maior gravidade em comparação com os outros testes. Áreas com deformação plástica, provavelmente causadas por *microplugging*, foram detectadas, além de delaminações, um submecanismo de fadiga superficial mais severo (STEMMER; FISCHER, 2018). No entanto, o volume desgastado foi semelhante nos testes Comercial_SP e Comercial_TC, a adição de talco reduziu a gravidade do desgaste no aço SAE 1045 temperado e revenido (Figura 27B). O MEV nos testes com m-2HEAOL_SP detectou sulcos resultantes de desgaste abrasivo, porém, com uma severidade menor que o Comercial_SP. Áreas com deformação também não foram detectadas, indicando que o microcorte foi o principal submecanismo ativo neste sistema tribológico. GUO; SMITH; IGLESIAS, (2019) também demonstraram que testes lubrificadas com PILs poderiam mitigar a ocorrência de deformação plástica quando comparados a outros

lubrificantes. Nas trilhas de desgaste do estudo desses autores, os lubrificantes contendo PILs apresentaram sulcos associados ao desgaste abrasivo em um regime de lubrificação limítrofe. No entanto, como visto na Figura 27D, a adição de partículas de talco provocou a formação de regiões com deformação plástica e pites gerados por fadiga superficial. Assim, a lubricidade do m-2HEAOL é superior às partículas de talco. Portanto, a adição de partículas prejudicou a camada adsorvida deste aditivo, o que levou à ocorrência de deformações plásticas e fadiga superficial, que não foram detectadas nos ensaios sem partículas.

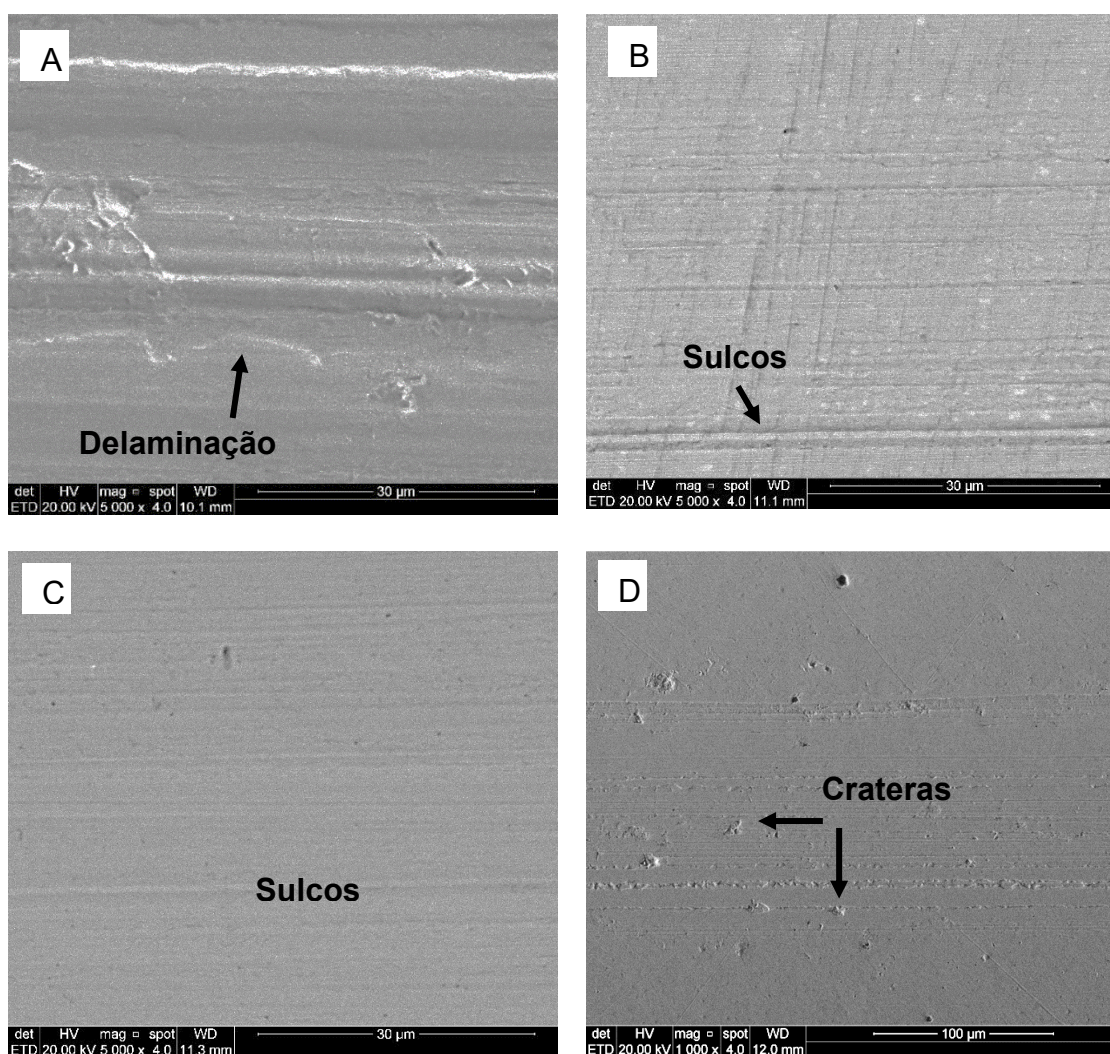


Figura 26: Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); R: SAE 1010 _Comercial_SP ; B: SAE 1010 _Comercial e 0,1% TC C: SAE 1010 _m-2HEAOL_SP; D: SAE 1010 _m-2HEAOL e 0,1% TC.

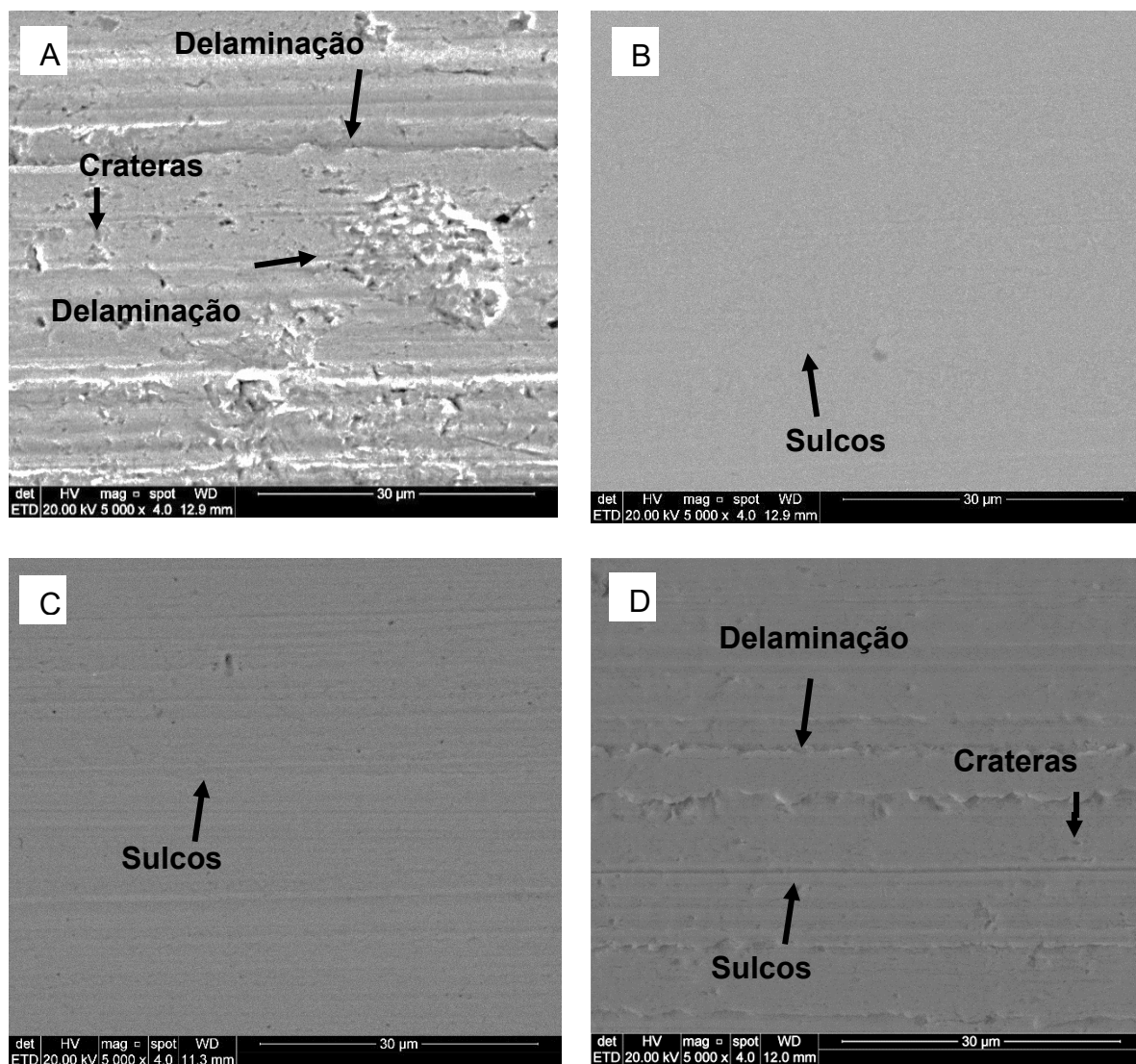


Figura 27: Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); A: SAE 1045 Comercial_SP ; B: Comercial SAE 1045 e 0,1% TC C: SAE 1045_m-2HEAOL_SP; D: SAE 1045_m-2HEAOL e 0,1% TC.

As Figura 28 e Figura 29 exemplificam os resultados encontrados nas esferas de zircônia aplicadas nos ensaios de desgaste. A análise EDS detectou a presença de Fe no ponto de contato da esfera com o substrato, possivelmente associada à remoção de óxidos de Fe detectada na Figura 25. Entretanto, uma maior quantidade de material aderido à esfera pode ser observada em sistemas lubrificados com o lubrificante comercial, como pode ser visto nas Figura 28A e Figura 29A. Como mencionado anteriormente, os testes lubrificados em ambos os substratos causaram desgaste nas esferas. As imagens do microscópio óptico e do MEV mostram a presença de sulcos, o que indica *microcutting* e/ou *microplugging* (submecanismos de

abrasão) (STEMMER; FISCHER, 2018). Mesmo com esse desgaste, a análise EDS das trilhas de desgaste não detectou a presença de zircônio.

As esferas utilizadas nos ensaios do aço SAE 1045 (Figura 29E) lubrificada com PIL apresentaram menor quantidade de material aderido à esfera. A análise EDS (Figura 29 F) detectou principalmente picos de Zr. Possivelmente, a camada de óxido formada nesses sistemas tribológicos impediu o desgaste das pistas e, conseqüentemente, a adesão desse material desgastado às esferas.

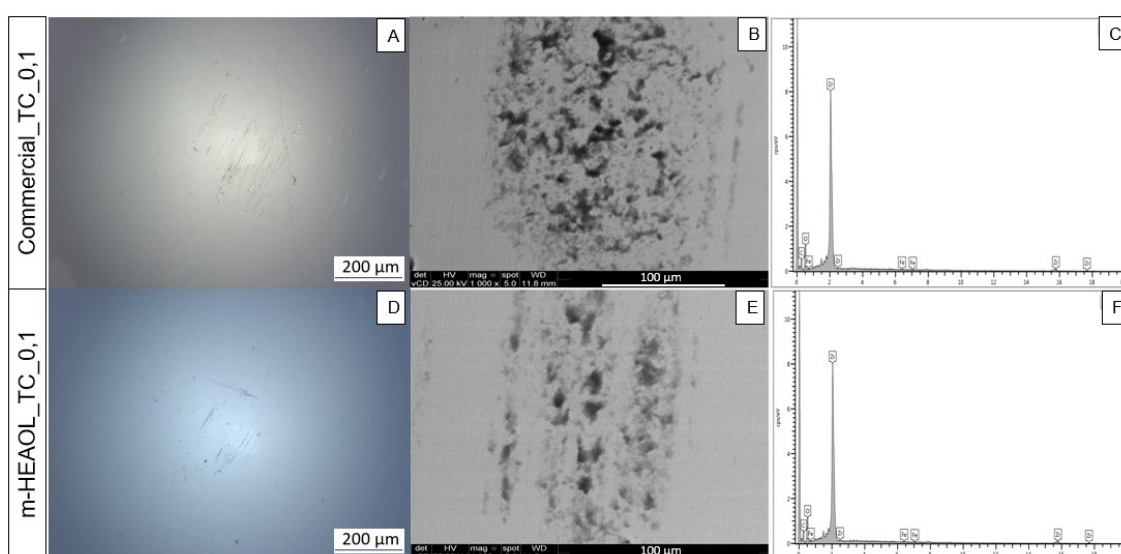


Figura 28: Imagens das esferas das análises SAE 1010. A, D: Microscopia óptica; B, E: Microscopia eletrônica de varredura (MEV); C, F: análise EDS.

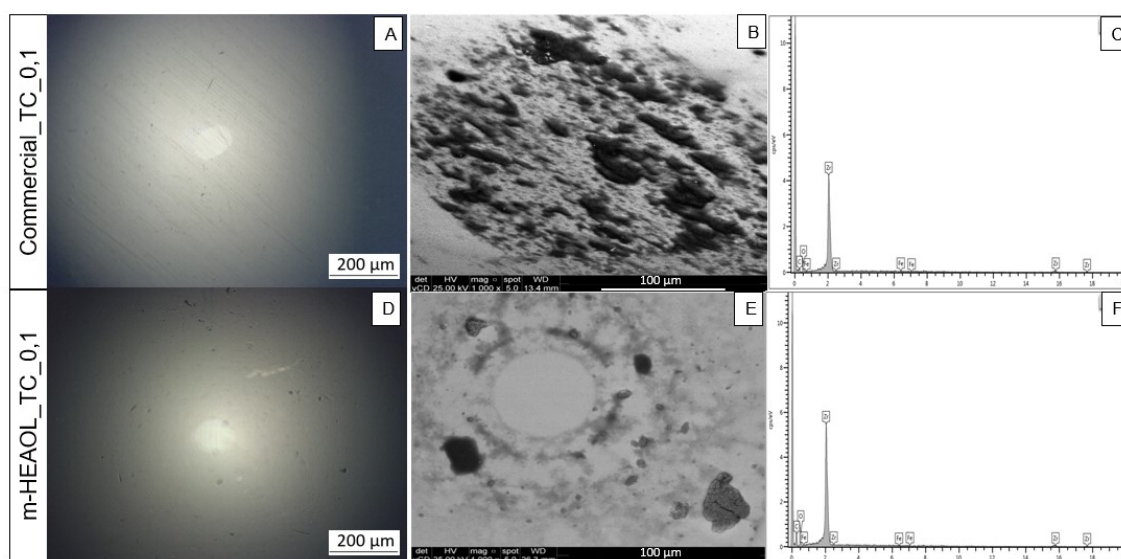


Figura 29: Imagens das esferas das análises SAE 1045. A, D: Microscopia óptica; B, E: Microscopia eletrônica de varredura (MEV); C, F: análise EDS.

5.1.2.1 Discussão dos ensaios tribológicos

Apesar de possuírem COFs semelhantes, os lubrificantes contendo m-2HEAOL e aditivo comercial, aplicados ao aço SAE 1010, apresentaram mecanismos de lubrificação diferentes. As características da molécula PIL levaram à formação de um tribofilme de alta lubricidade, reduzindo significativamente o volume de desgaste (Figura 22), a taxa de desgaste específico k (Figura 23) e mitigou significativamente a ocorrência de desgaste adesivo e deformações plásticas em relação ao desempenho do aditivo comercial. Devido a essa alta lubricidade do PIL no regime de lubrificação limítrofe, as partículas de talco não contribuíram para a redução da gravidade do desgaste. Os óxidos formados pela reação triboquímica não atingiram a espessura crítica e foram removidos durante o ensaio. Apesar da formação de uma camada adsorvida em lubrificantes contendo um aditivo comercial, suas lubricidades foram substancialmente menores que a do tribofilme PIL. Portanto, a adição de partículas de talco levou a uma redução do coeficiente k para níveis próximos ao do lubrificante m-2HEAOL_SP para SAE 1010. Além disso, a camada de óxido formada em SAE 1045 temperada e revenida nos testes de lubrificação PIL contribuíram para o aumento da resistência ao desgaste desses sistemas tribológicos. A presença de hematita pode demonstrar a lubricidade superior do PIL, conforme mencionado anteriormente. Nesses testes, formou-se um tribofilme composto por duas camadas: a camada de óxido e a camada adsorvida, conforme proposto por STEMMER; FISCHER, (2018). Ao contrário de outros sistemas, esse filme de óxido dificultou a adesão do material à esfera de desgaste, conforme evidenciado pela análise EDS. As esferas utilizadas em todos os testes desgastaram 10.000x menos que os substratos metálicos e Zr não foi detectado nos testes de EDS. *Microcutting / microplugging* (desgaste abrasivo) foram os principais submecanismos de desgaste detectados em

todas as pistas. Além disso, delaminação (fadiga de superfície) e deformações plásticas também foram detectadas. Os mecanismos propostos são exemplificados na Figura 30.

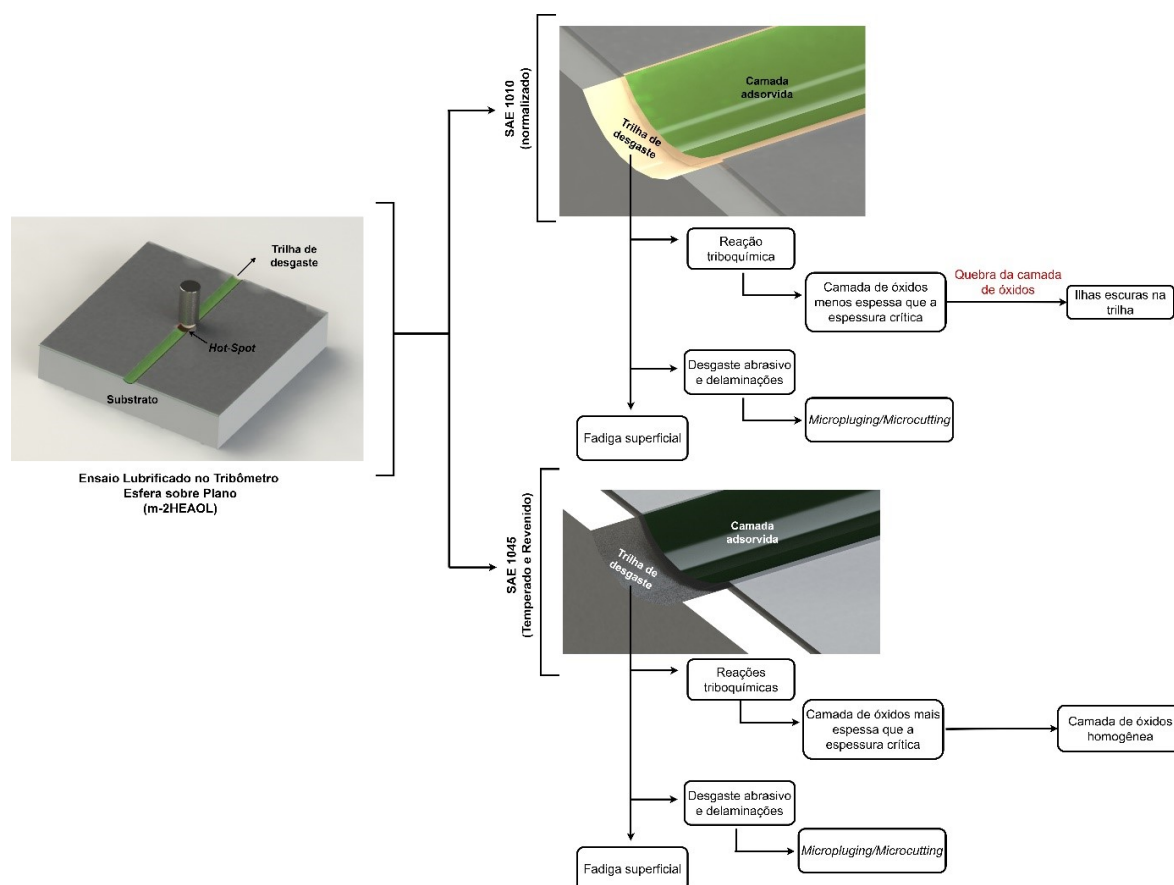


Figura 30: Representação dos mecanismos de lubrificação dos lubrificantes m-2HEAOL.

5.1.3 Ensaios eletroquímicos

Para analisar a corrosividade dos lubrificantes estudados, realizaram-se curvas de polarização em amostras de ambas as ligas de aço em lubrificantes contendo m-2HEAOL e aditivo comercial sem partículas, e com 0,1 % de partículas de talco (% em peso). Ensaios em água deionizada sem partículas (H₂O_SP) e contendo 0,1 % (% em peso), H₂O_TC, também foram realizados.

Os resultados são mostrados na Figura 31. Analisando as curvas do aço SAE 1010, pode-se observar que as curvas com eletrólito composto por H₂O, com ou sem

partículas de talco em relação às curvas com lubrificantes, apresentaram um aumento abrupto na densidade de corrente (em aproximadamente potencial de 300 mV_{SCE}), indicando uma maior aceleração do processo corrosivo acima deste potencial. Porém, mesmo em potencial livre, os valores atuais já se referem a uma taxa de corrosão muito alta na fórmula H₂O_TC, comportamento que não foi observado nas curvas com aditivo comercial e PIL. As curvas com aditivo comercial e m-2HEAOL, a partir de potenciais próximos a 300 mV_{SCE} com e sem a presença de partículas de talco, mostraram uma pseudopassivação, que pode estar associada à adsorção de PIL e aditivo comercial, conforme demonstrado pela análise de RAMAN (Figura 24) na superfície do aço SAE 1010. Os potenciais de corrosão apresentados na Tabela 5 estabilizaram em -230 mV_{SCE} e -260 mV_{SCE} com eletrólito H₂O_SP e H₂O_TC respectivamente. No entanto, na presença de PIL, eles mudaram para potenciais mais positivos: entre -155 mV_{SCE} e -187,5 mV_{SCE} e entre -141 mV_{SCE} e -165 mV_{SCE} em lubrificantes contendo aditivo comercial. Isso indica um melhor comportamento em relação à corrosão na presença dos aditivos. As densidades de corrente de corrosão nos testes para este aço permaneceram em níveis próximos a 10⁻² μA/cm², com valor ligeiramente inferior para os testes no lubrificante Comercial_SP, com densidade de corrente de 0,7 x 10⁻² μA/cm², e isso se refletiu na menor taxa de corrosão (3,85 x 10⁻⁴ mm/ano). Nos demais ensaios para o aço SAE 1010, pode-se observar uma capacidade de inibição de corrosão muito semelhante entre o aditivo comercial e o PIL. Houve diminuição da Taxa de Corrosão, para valores semelhantes para ambos os aditivos.

Os ensaios de H₂O para o aço SAE 1045 temperado e revenido apresentaram maior reatividade que o aço SAE 1010, levando as taxas de corrosão a valores mais elevados, onde H₂O_SP apresentou uma taxa de corrosão de 20,4 x 10⁻⁴ mm/ano. Como pode ser visto na Figura 32, após o teste eletroquímico, a amostra de aço SAE

1045 no eletrólito H₂O_TC apresentou corrosão acentuada e produto de corrosão vermelha. Outros autores evidenciaram a influência da microestrutura na resistência à corrosão dos aços. KATIYAR; MISRA; MONDAL, (2019) demonstraram que a martensita obtida por têmpera foi a microestrutura com maior tendência à corrosão em comparação com outras estruturas perlíticas e bainíticas. Os resultados em Clover et al. (CLOVER *et al.*, 2005) também mostrou que a microestrutura martensítica apresentou a maior taxa de corrosão entre as microestruturas analisadas. Como pode ser visto na Figura 31, para o aço SAE 1045 na presença do eletrólito H₂O_TC, a curva mostra um deslocamento para densidades de corrente mais altas em relação ao eletrólito H₂O_SP e, também, as curvas com os demais aditivos ($E_{\text{Corr}} = -330 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ e $E_{\text{Corr}} = 26,50 \mu\text{A} / \text{cm}^2$). Consequentemente, possui a maior taxa de corrosão entre os sistemas estudados ($\text{CR} = 30,3 \times 10^{-4} \text{ mm/ano}$). O H₂O_TC apresentou pH próximo ao neutro (pH = 7,5), o que não deve contribuir para o processo corrosivo, pois na presença de água sem talco teríamos um pH próximo a ele. A análise de DRX, conforme mencionado acima, detectou apenas fases de hidróxido de silicato de magnésio (Figura 19). Portanto, o aumento do processo corrosivo não foi causado por contaminação por substâncias corrosivas, como cloretos, por exemplo.

Sabe-se que, em algumas situações, o talco pode induzir o aumento da corrosão. Dubus et al. (DUBUS; AUCOUTURIER; MOIGNARD, 2003) mostraram que partículas de talco na atmosfera de museus podem levar ao aumento da corrosão quando depositadas em superfícies metálicas, devido à adsorção da umidade do ar por essas partículas. Essa diferença de umidade leva à formação de corrosão por aeração diferencial. Possivelmente, o talco causou um aumento na taxa de corrosão de forma semelhante, mesmo com as diferenças de umidade no ambiente entre os dois estudos. Conforme mostrado em trabalhos anteriores (SPIKES, 2002; TANG; LI, 2014), e na seção 4.2, partículas em uma solução com tamanhos maiores que 0,5 μm

tendem a impedir uma suspensão estável, depositando-se na superfície. As partículas de talco utilizadas como aditivo tinham tamanho médio de 23,7 μm . Assim, essas partículas depositadas gerariam um processo de corrosão por aeração diferencial ou fresta, levando à formação do tipo de corrosão encontrado na superfície do aço (Figura 32). Devido à natureza reativa do aço SAE 1045 temperado e revenido discutido acima, este fenômeno ocorreu de forma mais intensa neste substrato.

Entretanto, nos lubrificantes utilizados como eletrólitos contendo aditivos comerciais e PIL, no aço SAE 1045, esse aumento da corrosividade das partículas de talco foi mitigado em relação aos eletrólitos com talco, mas sem os aditivos comerciais e m-2HEAOL, resultando em taxas de corrosão: m-2HEAOL_TC (taxa de corrosão = $7,70 \times 10^{-4}$ mm/ano) e Comercial_TC ($9,1 \times 10^{-4}$ mm /ano). No entanto, as taxas de corrosão encontradas para lubrificantes com talco deram valores superiores às taxas encontradas para aditivos sem talco, em ambos os substratos (Tabela 5). Portanto, o mecanismo de adsorção descrito acima, envolvendo aditivo comercial e talco, contribuiu para a diminuição da corrosividade. Contudo, a presença de talco gera um aumento considerável na taxa de corrosão, mesmo na presença de outros aditivos. Assim, as partículas de talco contribuíram para o aumento do processo corrosivo em todos os lubrificantes, entretanto, o mecanismo de corrosão em lubrificantes contendo m-2HEAOL foi mitigado em relação ao lubrificante H₂O_TC, devido à adsorção de grupos funcionais presentes na molécula fortemente polar de PIL, seguindo o modelo proposto por SCHMITZHAUS *et al.*, (2020a).

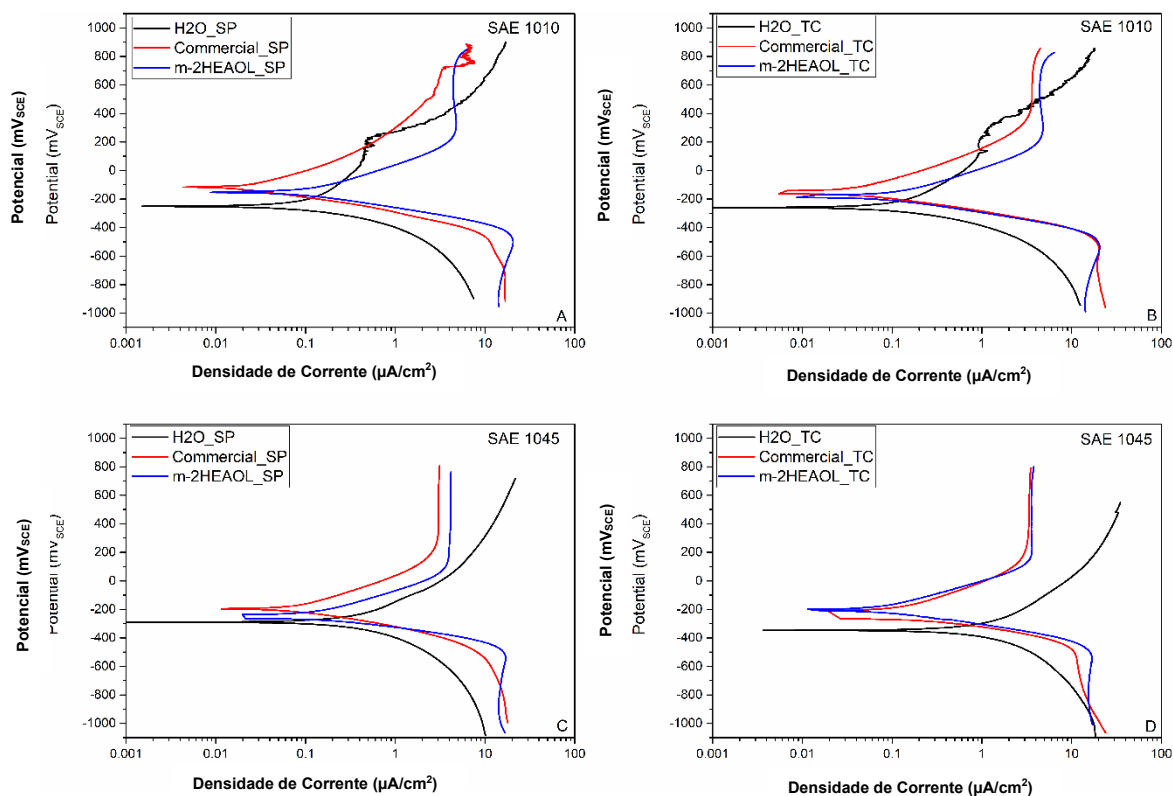


Figura 31: Curvas de polarização potenciodinâmicas. A: SAE 1010 com lubrificantes sem partículas de talco; B: SAE 1010 com lubrificantes contendo 0,1% (em peso) de partículas de talco; C: SAE 1045 temperado e revenido com lubrificantes sem talco; D: SAE 1045 temperado e revenido com lubrificantes contendo 0,1% (em peso%) de partículas de talco.

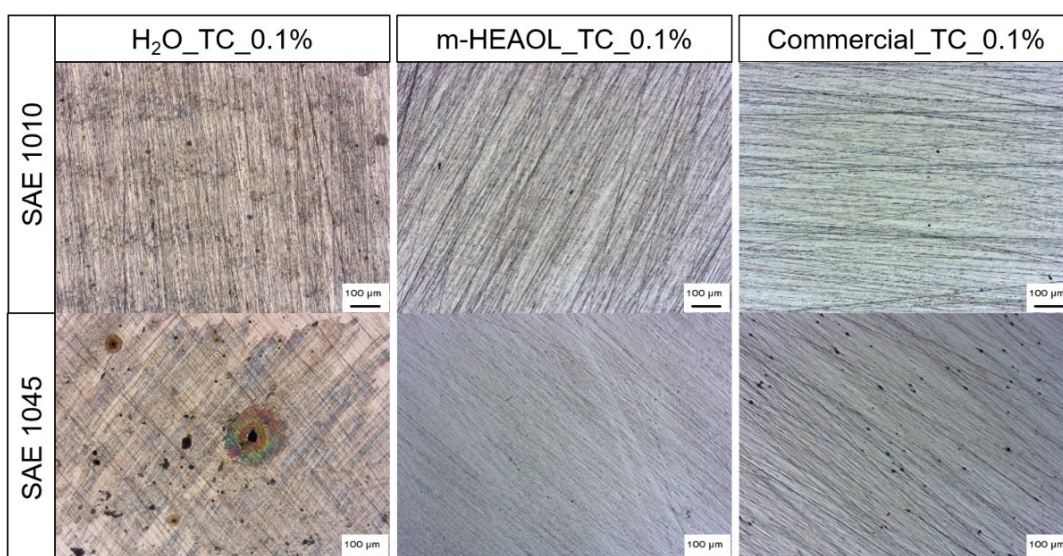


Figura 32: Imagens obtidas por microscopia óptica da superfície das amostras após testes eletroquímicos.

Tabela 5: Resultados eletroquímicos.

Lubrificante	Substrato	E_{corr} (mV _{SCE})	i_{corr} [10 ⁻²] (μ A/cm ²)	Rp [10 ⁵] (Ω /cm ²)	Taxa de Corrosão [10 ⁻⁴] (mm/ano)
<i>H₂O_S.P.</i>		-230 (29,0)	3,5 (0,7)	14,5	3,7
<i>H₂O_TC</i>		-260 (25,0)	5,0 (2,0)	7,4	5,35
<i>m-2HEAOL_SP</i>	SAE 1010	-155 (7,0)	1,5 (0,7)	19,0	2,9
<i>m-2HEAOL_TC</i>		-187.5 (3,0)	3,5 (2,0)	8,0	9,95
<i>Comercial_SP</i>		-141 (13,0)	0,7 (1,5)	49,0	3,85
<i>Comercial_TC</i>		-165 (21,0)	3,5 (2,0)	8,0	4,6
<i>H₂O_S.P.</i>		-305 (21,0)	10,0 (0,5)	3,1	11,4
<i>H₂O_TC</i>		-330 (14,0)	26,5 (20,0)	0,3	30,3
<i>m-2HEAOL_SP</i>	SAE 1045	-230 (28,0)	6,5 (0,7)	3,4	9,84
<i>m-2HEAOL_TC</i>		-180 (70,0)	7,0 (3,0)	5,0	7,66
<i>Comercial_SP</i>		-220 (42,0)	2,0 (0,5)	15,0	12,14
<i>Comercial_TC</i>		-255 (7,0)	8,0 (1,5)	2,3	20,2

5.2 CONCLUSÕES PARTE I

No presente estudo, investigou-se o efeito de partículas de talco em lubrificantes à base de água com líquido iônico prótico. Os resultados foram comparados com formulações semelhantes contendo um aditivo solúvel em água deionizada. Os testes tiveram como objetivo avaliar o desempenho tribológico e eletroquímico desses lubrificantes. As conclusões são apresentadas abaixo:

- Todas as formulações propostas geraram um regime de lubrificação limítrofe e não impediram a ocorrência de sulcos, desgaste abrasivo (*microplugging / microcutting*),

nos substratos analisados. A fadiga superficial também foi detectada. A reação triboquímica ocorreu em todos os testes.

- Os lubrificantes contendo PIL tiveram o melhor desempenho na formulação sem partículas de talco, em comparação aos comerciais testados para o aço SAE 1010. A presença de um tribofilme formado pela forte interação PIL/substrato metálico elevou a lubricidade dessas formulações.
- O aço SAE 1045 (temperado e revenido) apresentou desgaste pequeno e uniforme na presença de todos os lubrificantes testados, devido a sua alta dureza e uma camada de óxido formada em testes lubrificados com m-2HEAOL. Este aço apresentou maior suscetibilidade à corrosão do que o aço SAE 1010 em todos os lubrificantes testados.
- O efeito sinérgico detectado pela ANOVA no aumento da lubricidade de formulações contendo aditivo comercial e partículas de talco levou o volume desgastado, em testes em aço SAE 1010, a níveis semelhantes aos do m-2HEAOL_SP (sem partículas), demonstrando a superior lubricidade do m-2HEAOL.
- A ação corrosiva do talco parece estar relacionada à deposição de partículas na superfície do aço, desenvolvendo um processo de corrosão por aeração diferencial.
- O PIL e o aditivo comercial atenuaram significativamente o efeito corrosivo gerado pelas partículas de talco observadas na água em ambos os substratos. Além disso, a pseudopassivação observada nas curvas de polarização potenciodinâmica foi confirmada pela adsorção de PIL detectada pela análise de RAMAN.

6.0 PARTE II

PIL E BENTONITA UTILIZADOS COMO ADITIVO LUBRIFICANTE EM LUBRIFICANTES À BASE DE ÁGUA: UM ESTUDO TRIBOLÓGICO E ELETROQUÍMICO

Após a comparação entre as formulações contendo aditivo comercial e m-2HEAOL realizado na Parte I, realizaram-se ensaios tribológicos e triboquímicos em formulações contendo o PIL e partículas de bentonita. Os resultados são apresentados a seguir.

6.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1.1 Caracterização das amostras de aço e dos lubrificantes

A composição química a dureza e a rugosidade superficial das amostras de ambos os substratos são os mesmo apresentados na Tabela 3 e Figura 18, conforme discutido no item 5.1.1.

Os lubrificantes estudados são apresentados na Tabela 6. Todos os lubrificantes apresentaram uma viscosidade de aproximadamente 30 mPa.s, gerando regimes de lubrificação limites, conforme comentado na Parte I. Os ensaios de viscosidade não detectaram alterações significativas nos lubrificantes contendo partículas de bentonita nas proporções de 0,05 % (% peso) e 0,1% % (% peso). Os valores de pH dos lubrificantes foram similares. A adição de partículas elevou ainda mais a alcalinidade desses lubrificantes, com valores de pH próximos à 9,0. O pH medido em uma solução aquosa de bentonita em teores superiores ao desse trabalho indicaram valores de 8,0 (LUZ; LINS, 2008).

Tabela 6: Composição, viscosidade e pH dos lubrificantes estudados.

Amostra	Composição	Viscosidade 100 RPM (mPa.s)	pH
<i>m-2HEAOL_SP</i>	H ₂ O + 3 % em peso de m-2HEAOL	30 (0,5)	8,0 (0,5)
<i>m-2HEAOL_BT_0.1</i>	H ₂ O + 3 % em peso de m-2HEAOL + 0.1 % (peso) de bentonita	30 (0,5)	8,7 (0,5)
<i>m-2HEAOL_BT_0.05</i>	H ₂ O + 3 % em peso de m-2HEAOL + 0.05 % (peso) de bentonita	30 (0,5)	9,1 (0,5)

A Figura 33A apresenta a distribuição granulométrica e a imagem de MEV das micropartículas de bentonita (distribuição normal) em meio úmido. Sabe-se que as argilas possuem a capacidade de aumentar a distância basal, através da intercalação de moléculas de água, entre outras espécies químicas, levando a variação de suas dimensões (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007). Portanto, mediu-se as dimensões médias que as partículas lubrificantes teriam nas formulações de lubrificantes. Quanto ao tamanho de partícula, 90 % delas possuem dimensões de até 2,58 μm , 50 % das partículas possuem até 1,26 μm e 10 % possuem até 0,52 μm . O diâmetro médio das partículas ficou em aproximadamente 1,43 μm . Trabalhos anteriores mostram que partículas com dimensões superiores a 0,5 μm e com morfologia esférica (Figura 33B), não são as mais indicadas para aplicação como lubrificantes, pois, tendem à não produzirem uma suspensão estável. Isso ocorre devido à tendência de precipitação das partículas em suspensão e por dificultarem o preenchimento de picos e vales da superfície oriundo de sua dimensão elevada (SPIKES, 2002; TANG; LI, 2014). Porém, os valores medidos da rugosidade R_z ficaram entre valores de 2,1 a 2,3 μm (Tabela 3). Portanto, mesmo as partículas com maiores dimensões seriam eficazes no preenchimento das irregularidades superficiais, sendo, portanto, capazes de reduzir o

desgaste e a resistência ao deslizamento (COF). Além disso, com a distribuição de tamanhos determinada e citada acima, seria de se esperar uma precipitação de parte da bentonita na superfície da trilha e do aço durante os ensaios de desgaste, o que possibilitaria os preenchimentos das irregularidades e a interação da partícula e a superfície dos aços.

A partir da análise de DRX nas partículas usadas como aditivo (Figura 33C), detectou-se a presença de bentonita e esmectita (montmorillonita). Traços de quartzo, hematita e caulinita também foram detectados (BARUEL *et al.*, 2018; CAVALCANTE; ANGÉLICA, 2014; GARNICA *et al.*, 2018; NETO; DE, 2010; RODRIGUES; ANGÉLICA; PAZ, 2021). Não se detectaram contaminantes que pudessem alterar o comportamento eletroquímico e de lubricidade desse aditivo.

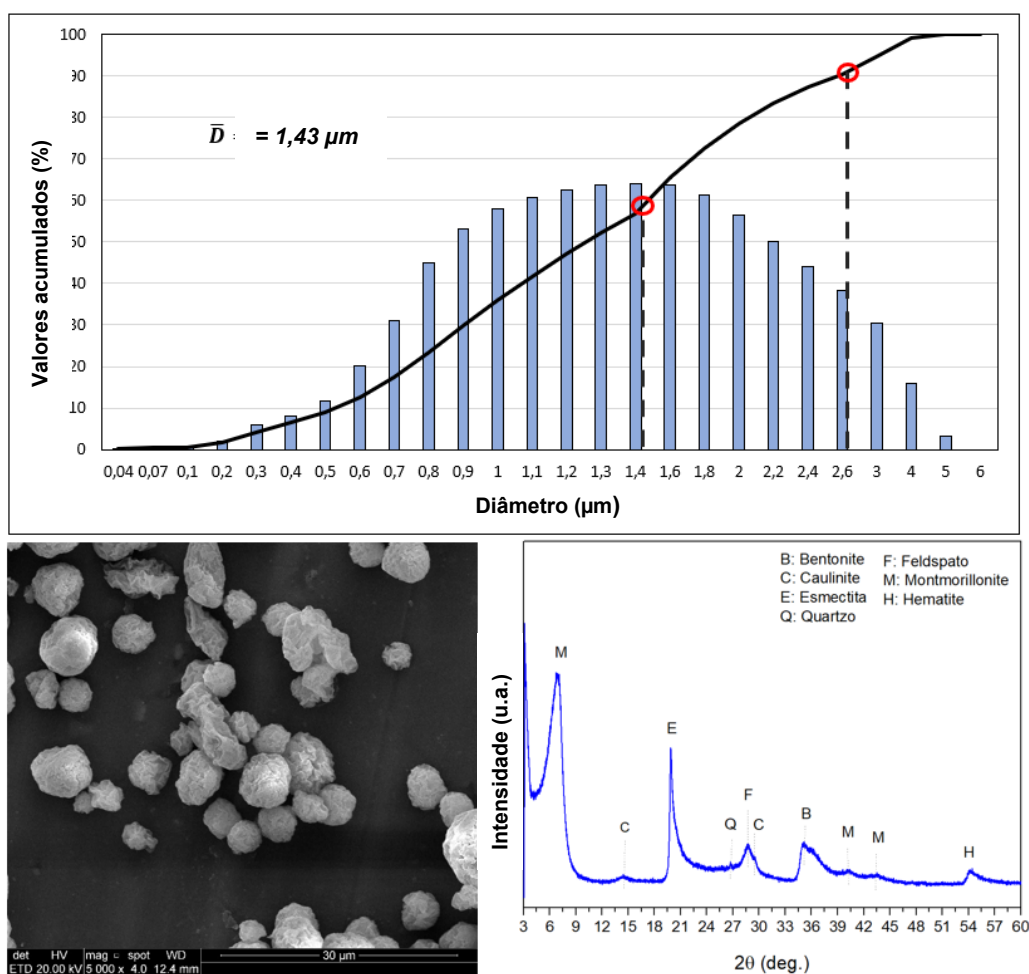


Figura 33: Caracterização das partículas de bentonita. A: Distribuição granulométrica; B: MEV apresentando a morfologia das partículas; C: DRX das partículas.

Após 1h de imersão no lubrificante m-2HEAOL_BT_0.1, realizaram-se ensaios de molhabilidade, encontrando um ângulo de contato da gota de água de $80^\circ \pm 4.5^\circ$ para os aços SAE 1010 e $88^\circ \pm 4.5^\circ$ para o aço SAE 1045. Os substratos metálicos apresentaram uma molhabilidade de $32^\circ \pm 1.0^\circ$ para o SAE 1010 e $42^\circ \pm 3.4^\circ$ para o SAE 1045. Assim, ocorreu um aumento significativo da hidrofobicidade das superfícies das amostras, se comparado aos substratos, devido aos mecanismos descritos no item 4.2.1. Ao adicionar bentonita no lubrificante contendo m-2HEAOL, não é evidenciada uma diferença acentuada entre as medidas de ângulo de contato, uma vez que a molécula do PIL já realiza interações suficientes com a água, minimizando o efeito do montmorilonita nas medidas de molhabilidade.

6.1.2. Ensaio eletroquímico

Com o objetivo de analisar o comportamento dos lubrificantes em meio aquoso, foram realizadas curvas de polarização nas amostras de ambas as ligas de aço nos lubrificantes contendo m-2HEAOL, com e sem partículas de bentonita 0,1 % (%wt.). Ensaio em água deionizada sem partícula (Água_SP) e contendo 0,1 % (%wt.), Água_BT_0.1, também foram realizados.

Os resultados são apresentados na Figura 34. Analisando as curvas do aço SAE 1010, percebe-se que a curva com eletrólito de Água_BT_0.1, apresentou um aumento abrupto na densidade de corrente, aproximadamente no potencial de 250 mV_{SCE}, indicando uma maior aceleração no processo corrosivo acima desse potencial, gerado pelas partículas de BT (Taxa de corrosão = $4,20 \times 10^{-4}$ mm/ano). Esse comportamento não foi encontrado no ensaio contendo somente água (Água_SP), que apresentou uma elevação constante da densidade de corrente e taxa de corrosão = $3,70 \times 10^{-4}$ mm/ano. As curvas com m-2HEAOL, a partir de potenciais próximos à

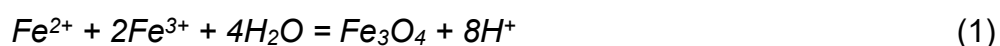
250 mV_{SCE}, com presença e sem a presença de partículas de montimorilonita (bentonita), apresentaram uma pseudo passivação, provavelmente associada à adsorção de PIL (SCHMITZHAUS *et al.*, 2020a). O comportamento semelhante entre essas duas curvas demonstra a capacidade de inibição a corrosão do m-2HEAOL nesse substrato.

Os potenciais de corrosão apresentados na Tabela 7, se estabilizaram em -230 mV_{SCE} e -375,5 mV_{SCE} nos ensaios com eletrólito Água_SP e Água_BT_0.1, respectivamente, sinalizando para um aumento da corrosão, devido a presença da bentonita. Porém, na presença de PIL, os E_{corr} se deslocaram para potenciais mais nobres, entre -155 mV_{SCE} e -145 mV_{SCE}, indicando um melhor comportamento em relação à corrosão na presença dos aditivos. As densidades de corrente de corrosão nos ensaios para esse aço se mantiveram em patamares próximos a 10⁻² µA/cm², tendo um valor levemente inferior para os ensaios no lubrificante m-2HEAOL_SP, com uma densidade de corrente de 3,29 x 10⁻² µA/cm² e isso se refletiu na taxa de corrosão (2,89 x 10⁻⁴ mm/ano).

Os ensaios em Água para o aço SAE 1045 temperado e revenido mostraram uma reatividade maior que o aço SAE 1010, levando as taxas de corrosão para valores mais elevados, onde a Água_SP apresentou uma taxa de corrosão de 15,8 x 10⁻⁴ mm/ano. Como pode ser visto na Figura 35, após o ensaio eletroquímico, a amostra do aço SAE 1045 no eletrólito Água_BT_0.1, se formaram pites pronunciados e produto de corrosão vermelhos. Sabe-se que, apesar de alguma controvérsia, muitos pesquisadores indicam a martensita obtida por têmpera possuindo maior tendência à corrosão em comparação com outras estruturas, como por exemplo a estrutura perlíticas e bainíticas (KATIYAR; MISRA; MONDAL, 2019) e apresenta a maior taxa de corrosão entre as microestruturas do aço (CLOVER *et al.*, 2005). A curva de polarização para o aço SAE 1045, em presença do eletrólito

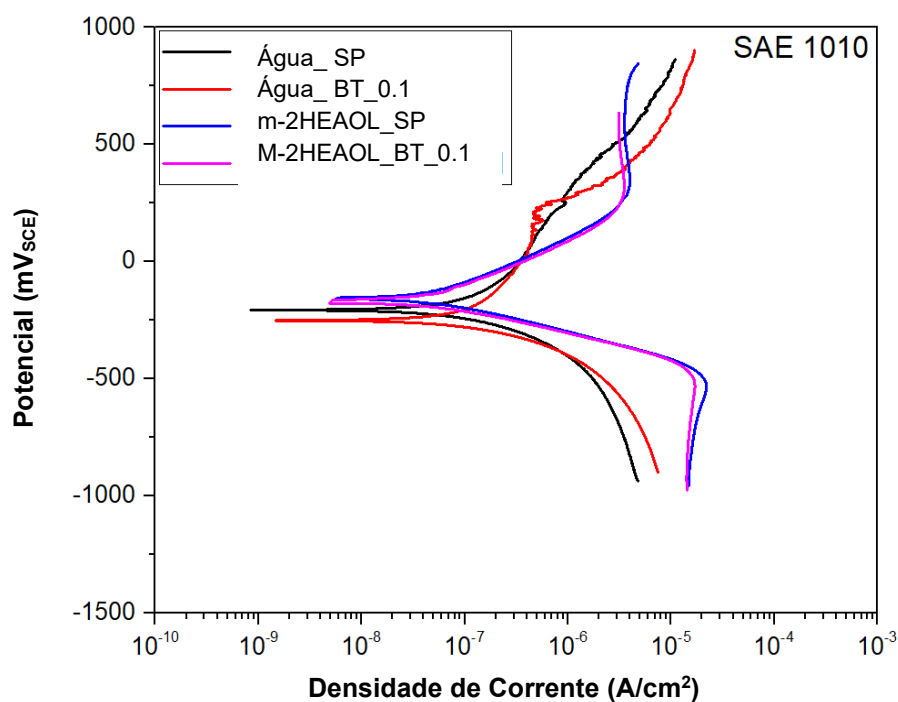
Água_BT_0.1 (Figura 34), se deslocou para densidades de corrente mais elevadas em relação ao eletrólito Água_SP e potencial de corrosão menos nobre ($E_{\text{corr}} = -462,5$ mV_{SCE}, e $I_{\text{corr}} = 2,47 \times 10^{-1}$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Conseqüentemente, possui a maior taxa de corrosão entre os sistemas estudados ($116,5 \times 10^{-4}$ mm/ano). Mediu-se um pH = 8,8 para a Água_BT_0.1, não sendo, provavelmente, o maior pH a causa da maior corrosão observada. A análise de DRX, conforme comentado anteriormente, indica que o aumento do processo corrosivo não foi ocasionado por contaminação por substâncias corrosivas nas partículas de bentonita.

JEANNIN *et al.*, (2010) demonstraram que o principal efeito de interação entre a superfície do aço e de diferentes partículas analisadas ocorreu na presença bentonita. As partículas de bentonita, que revestia o eletrodo, bloquearam parcialmente o contato com o eletrólito, impedindo a corrosão generalizada. Mas isso favoreceu a corrosão localizada, que pode se desenvolver no aço através dos poros da camada mineral. Porém, é sabido que a bentonita, e as esmectitas, possuem a capacidade de realizar trocas de cátions com o meio. Essa propriedade é conhecida como troca catiônica e normalmente privilegia a troca de Al^{+3} por Mg^{+2} ou Fe^{+2} nas lâminas tetraédricas (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007). Nesse contexto, GAUDIN *et al.*, (2009) demonstraram que diferentes ligas de aço (aços inoxidáveis e aço ao carbono) apresentaram um processo corrosivo após 6 anos em contato com argilas. Esses autores explicam que na região de contato entre o aço e a argila pode formar magnetita, incentivada pela presença de bentonita, segunda a reação (1). A magnetita formada, pode também ser transformada em goetita e lepidocrocita, além de fases amorfas, o que vem ao encontro das taxas de corrosão elevadas encontradas no eletrólito Água_BT_0.1 no aço SAE 1045.



Durante o processo de oxidação do aço, ocorre a produção local de acidez (produção de H^+) na superfície do material, e pode provocar a dissolução da esmectita, presente na argila utilizada nesse estudo (GOLUBEV; BAUER; POKROVSKY, 2006).

Conforme demonstrado na Figura 34, o efeito corrosivo da argila foi anulado pelo m-2HEAOL, devido à adsorção dos grupos funcionais presentes na molécula fortemente polar do PIL, seguindo o modelo proposto por SCHMITZHAUS *et al.*, (2020a). Portanto, as curvas de polarização dos lubrificantes m-2HEAOL_SP e m-2HEAOL_BT_0.1 apresentaram comportamentos muito semelhantes para ambos os substratos, inibindo, de certa forma, o efeito corrosivo da bentonita. As taxas de corrosão nos ensaios nessas formulações foram inferiores aos dos ensaios em água, com e sem partícula, para ambos os substratos (Tabela 7).



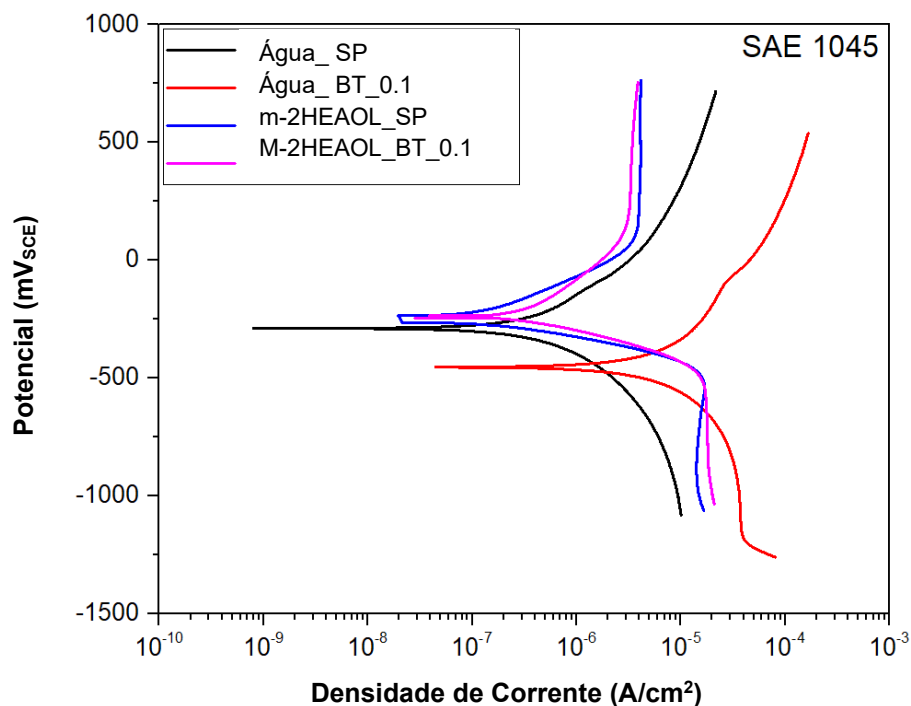


Figura 34: Comparativo das curvas de polarização potenciodinâmicas com e sem partículas lubrificantes dos substratos SAE 1010 e SAE 1045.

Tabela 7: Resultados eletroquímicos obtidos a partir da extrapolação de Tafel.

Lubrificante	Substrato	E_{corr_medio} (mV)	i_{corr_medio} [10 ⁻²] (μ A/cm ²)	TC [10 ⁻⁴] (mm/ano)
<i>Água_SP</i>	SAE 1010	-230 (29,0)	3,15 (0,7)	3,7
<i>Água_BT_0.1</i>		-337,5 (32,0)	3,6 (0,8)	4,2
<i>m-2HEAOL_SP</i>		-155 (7,0)	2,5 (0,7)	2,9
<i>m-2HEAOL_BT_0.1</i>		-145 (35,0)	2,50 (0,7)	2,91
<i>Água_SP</i>	SAE 1045	-305 (21,0)	17,5 (0,5)	20,4
<i>Água_BT_0.1</i>		-462,5 (3,0)	100,0 (21,0)	116,5
<i>m-2HEAOL_SP</i>		-225 (21,0)	13,5 (0,7)	15,8
<i>m-2HEAOL_BT</i>		-180 (70,0)	29,3 (3,0)	34,20

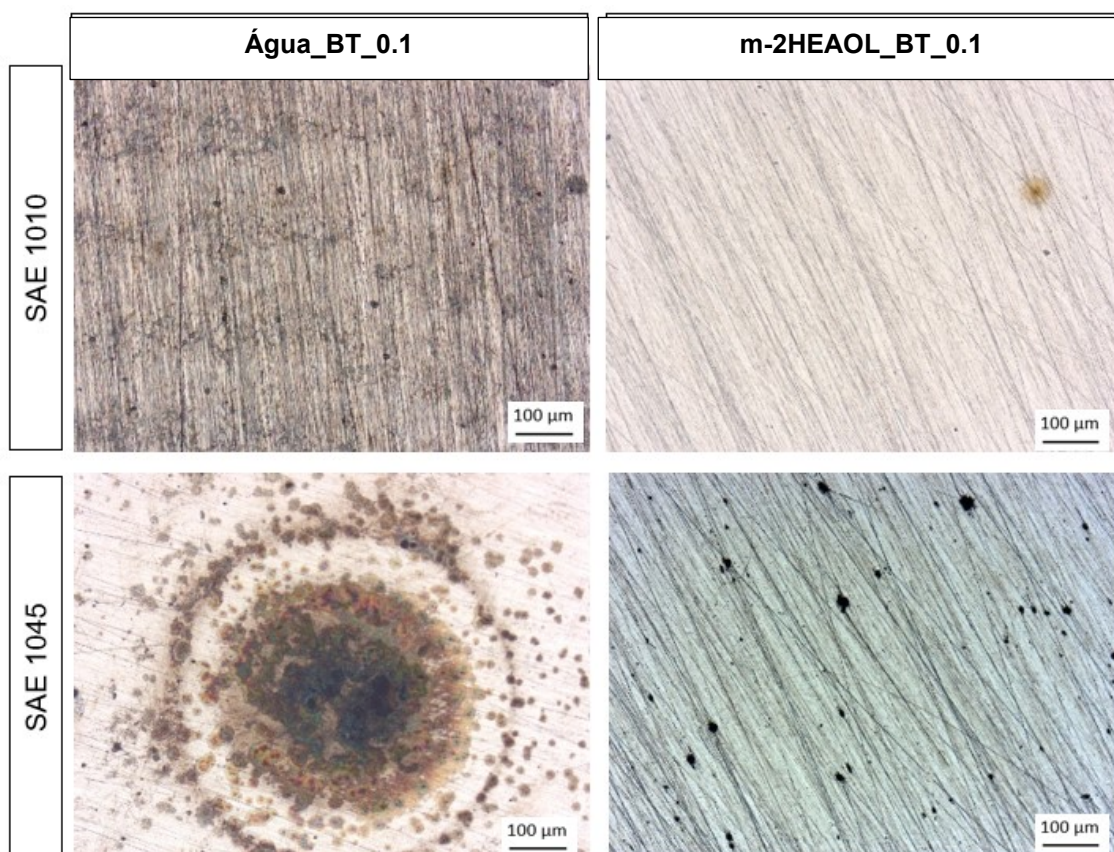


Figura 35: Superfície das amostras após ensaio eletroquímico.

6.1.3 Ensaio de desgaste

A Figura 36 apresenta os COF encontrados nos ensaios tribológicos no tribômetro *ball-on-plate* para ambos os aços. Os ensaios realizados sem lubrificação apresentaram COF entre 0,6 e 0,8 para o aço SAE 1010 e próximo à 0,4 para o SAE 1045 temperado e revenido. A menor resistência ao desgaste do aço SAE 1010 possibilita um processo de desgaste mais severo nesse substrato. Isso gera uma maior alteração da topografia dentro da trilha de desgaste, o que causa uma maior resistência ao deslizamento do contra corpo, elevando o COF. No SAE 1045, essa alteração também ocorre, porém com menor intensidade, devido a resistência ao desgaste mais elevada dessas amostras.

Os ensaios lubrificados apresentaram COFs menores que os ensaios à seco, demonstrando a ação da lubricidade das formulações testadas em ambos os

materiais. Para os ensaios lubrificados, foi calculado o Hersey Number (λ) através da Eq. (3) (STRIBECK CURVES IN RECIPROCATING TEST, [s. d.]):

$$(\lambda) = \eta.N/P \quad (3)$$

onde η é a viscosidade fluidodinâmica (Pa.s), N é a velocidade ($m.s^{-1}$) e P é a carga normal ($N.m^{-1}$). Ambos os aditivos presentes em lubrificantes à base de água (aditivo comercial e m-2HEAOL) contribuíram para um regime de lubrificação limítrofe ($\lambda < 1$) (GUO; SMITH; IGLESIAS, 2019; QU *et al.*, 2009), um regime de lubrificação que a viscosidade do lubrificante não é o efeito predominante na lubricidade. Todos os ensaios lubrificados apresentaram um COF próximo à 0.2. Essa similaridade se deve ao mecanismo de lubrificação exercida pelo PIL, conforme descrito no item 4.2.3. Portanto, de maneira similar aos ensaios de lubrificantes aditivados com partículas de talco, a capacidade de adsorção do líquido iônico foi preponderante nesses sistemas tribológicos. Assim, os picos detectados pelo ensaio Raman, com comprimento de onda de 532 nm, apresentados na Figura 36, também foram muito similares aos detectados nos lubrificantes contendo talco (Figura 24). Essa camada adsorvida levou os COF à valores baixos e similares em todos os ensaios lubrificados (Figura 36). As partículas de bentonita não foram detectadas. A dificuldade em encontrar picos característicos de moléculas de bentonita em lubrificantes pode estar associada à ausência de ligações covalentes formadas entre os lubrificantes e as partículas. Neste caso, as partículas de bentonita provavelmente foram misturadas com os lubrificantes e não ocorreu a formação de uma forte interação superfície/partículas.

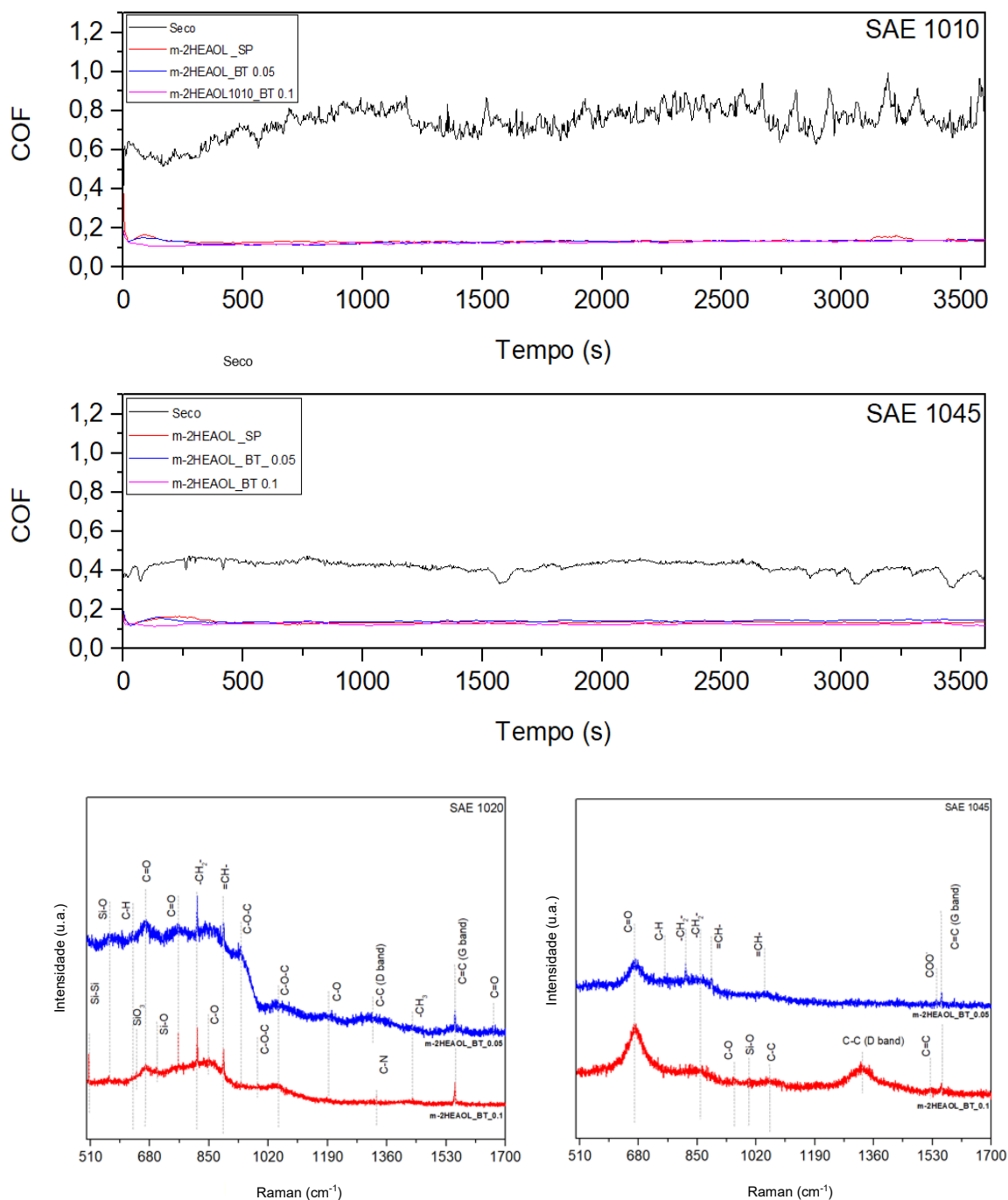


Figura 36: Comparação entre ensaio de desgaste à seco com ensaios lubrificadas com PIL com diferentes concentrações de bentonita para ambos os substratos. Análise RAMAN (Comprimento de onda de 532 nm) nas trilhas de desgaste.

A Figura 37 mostra as microscopias ópticas das esferas utilizadas nos ensaios de desgaste. Nota-se a presença de sulcos na superfície das esferas, relacionados com os micromecanismos de desgaste microcutting/microplugging, vinculados ao processo de desgaste abrasivo (STEMMER; FISCHER, 2018). A Figura 38 apresenta os volumes desgastados desses contra corpos. Com exceção do ensaio à seco no

aço SAE 1045, todos os volumes desgastados apresentaram desgaste inferiores à $1,0 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$. Possivelmente, a maior resistência ao desgaste desse aço, associado à espessa camada de oxido formada na trilha de desgaste desse ensaio (Figura 39), contribuíram para o maior desgaste dessa esfera. Análises MEV/EDS não detectaram a presença de Fe aderido às esferas.

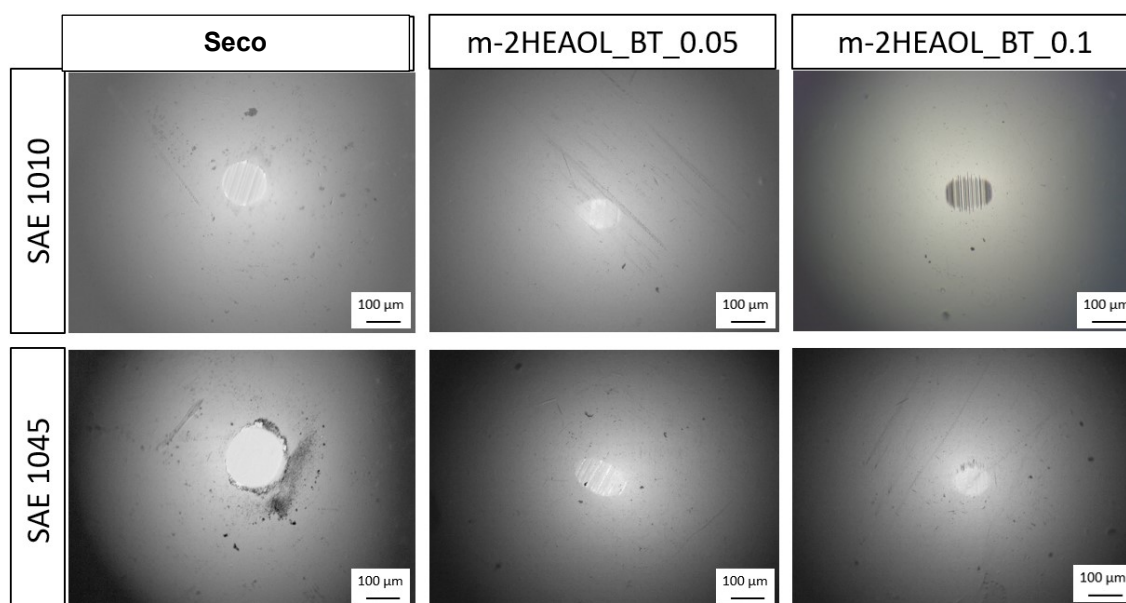


Figura 37: Microscopia óptica das esferas aplicadas nos ensaios.

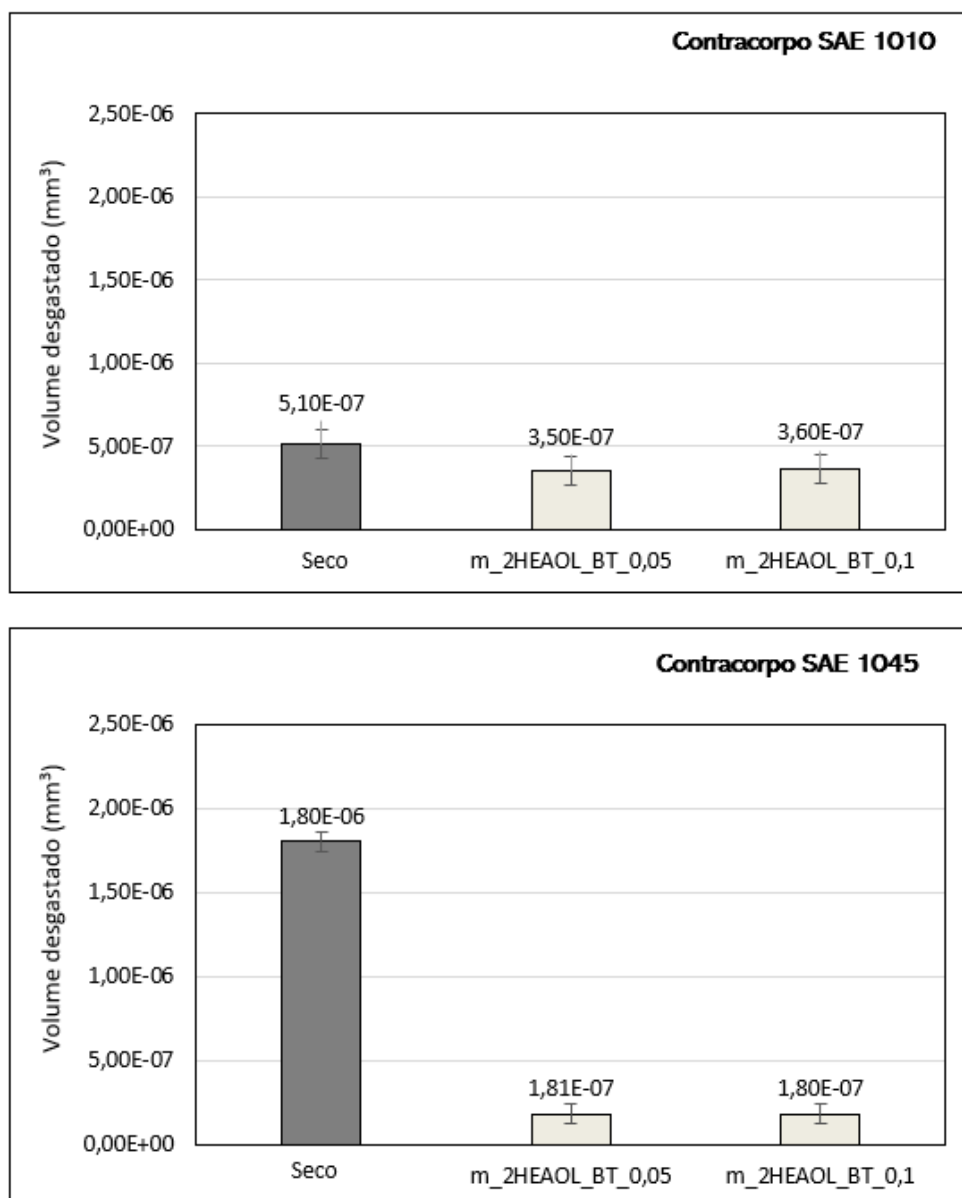


Figura 38: Volume desgastado das esferas.

Conforme demonstrado na Figura 39, esse tribofilme espesso também foi formado no ensaio sem lubrificação do aço SAE 1010 e no ensaio lubrificado da formulação m-2HEAOL_BT_0.1. A tribocamada é resultado de uma reação triboquímica. Esses fenômenos ocorreram entre a superfície da pista de desgaste sob condições de lubrificação limite (HSU; ZHANG; YIN, 2002). Essa camada, formada por óxidos, material desgastado do substrato e da esfera é chamado de *mechanically mixed layer* (REDDY et al., 1994; RIGNEY et al., 1984). A análise RAMAN, com

comprimento de onda de 632,8 nm (Figura 39), detectou a presença de óxidos de Fe (α -Fe₂O₃- hematita and Fe₃O₄ – magnetita) em todos os ensaios analisados e podem ser formados devido à processos corrosivos ou devido à altas temperaturas. Além disso, a presença da hematita na trilha de desgaste é um indicativo de um sistema tribológico com baixo desgaste (CROCKETT *et al.*, 2004). Esses óxidos também foram encontrados em ensaios utilizando PIL em formulações de lubrificantes (GUO *et al.*, 2022). No caso dos ensaios sem lubrificação, esses óxidos estão possivelmente associados a altas temperaturas e podem ser formados pela tribooxidação (HEINZ; GAHR, 1987; STEMMER; FISCHER, 2018). O processo de desgaste sem lubrificação forma um "hot-spot" de temperatura nas áreas de contato reais (QUINN, 1983), propiciando a formação desses óxidos. As tensões de Hertz envolvidas foram insuficientes para romper essa camada, que ficaram acima da espessura crítica (HEINZ; GAHR, 1987). Sabe-se que Fe₂O₃ e Fe₃O₄ são óxidos duros e quebradiços e podem suprimir a deformação, sob certas condições (BATCHELOR; STACHOWIAK; CAMERON, 1986). Assim, esses óxidos térmicos formaram uma camada protetora, que impediram a formação da trilha de desgaste, conforme visto no perfil da seção transversal das trilhas (Figura 40).

No ensaio do aço SAE 1045, lubrificado com m-2HEAOL_BT_0.1, em comparação com o desgaste a seco, as temperaturas de atrito no desgaste lubrificado são muito mais baixas e a presença de óleo pode limitar ou impedir o crescimento do filme de óxido (BATCHELOR; STACHOWIAK; CAMERON, 1986). Portanto, o óxido formado foi menos espesso, permitindo que se iniciasse a formação da trilha (Figura 39 e Figura 40) e se detectasse o volume desgastado ($1,14 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$), apresentado na Figura 41. Esse desgaste foi aproximadamente 100 x menor que os demais ensaios lubrificados de ambos os substratos. Porém, diferentemente aos demais ensaios lubrificados, que formaram óxidos em ilhas ao longo das trilhas de desgaste,

desgastaram e foram detectados em ilhas ao longo da trilha (Figura 39), ocorreu a formação de uma camada de óxido espessa e contínua ao longo de toda a trilha de desgaste. A análise RAMAN detectou predominantemente a formação de magnetita (Fe_3O_4) na camada de óxido (Figura 39). Como os lubrificantes utilizados no estudo são à base de água, óxidos hidratados (como α – FeOOH e γ – FeOOH) também podem estar associados a picos nos mesmos números de comprimento de onda (298, 397, 414, 1322 cm^{-1}) (BASILE *et al.*, 1978; MÄNTYRANTA *et al.*, 2019).

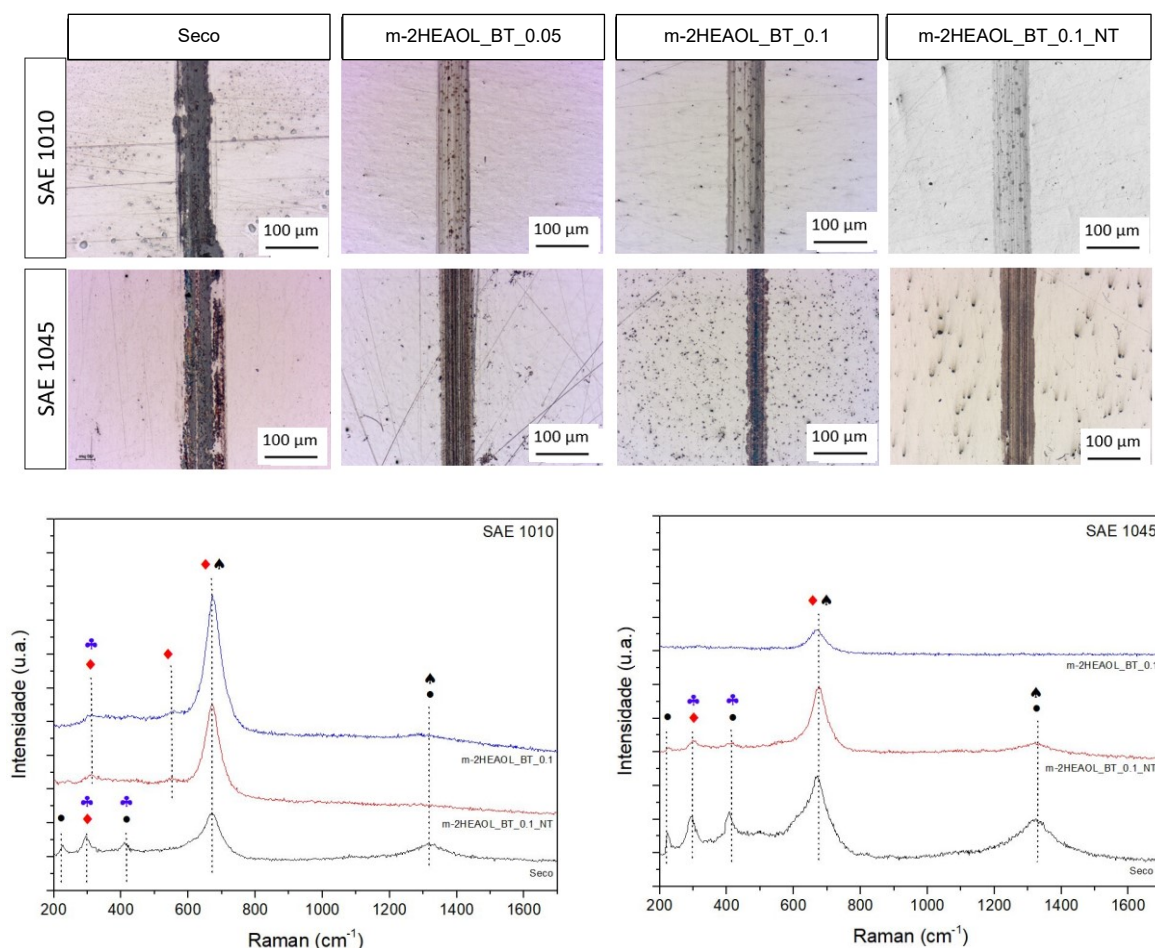


Figura 39: Microscopia óptica das *trilhas de desgaste*. and RAMAN analysis (wavelength of 632.8 nm) on wear tracks. Where • = α – Fe_2O_3 (hematite), ♦ = Fe_3O_4 (magnetite), ♣ = α – FeOOH (goetite), ▲ = γ – FeOOH (lepidocrocite).

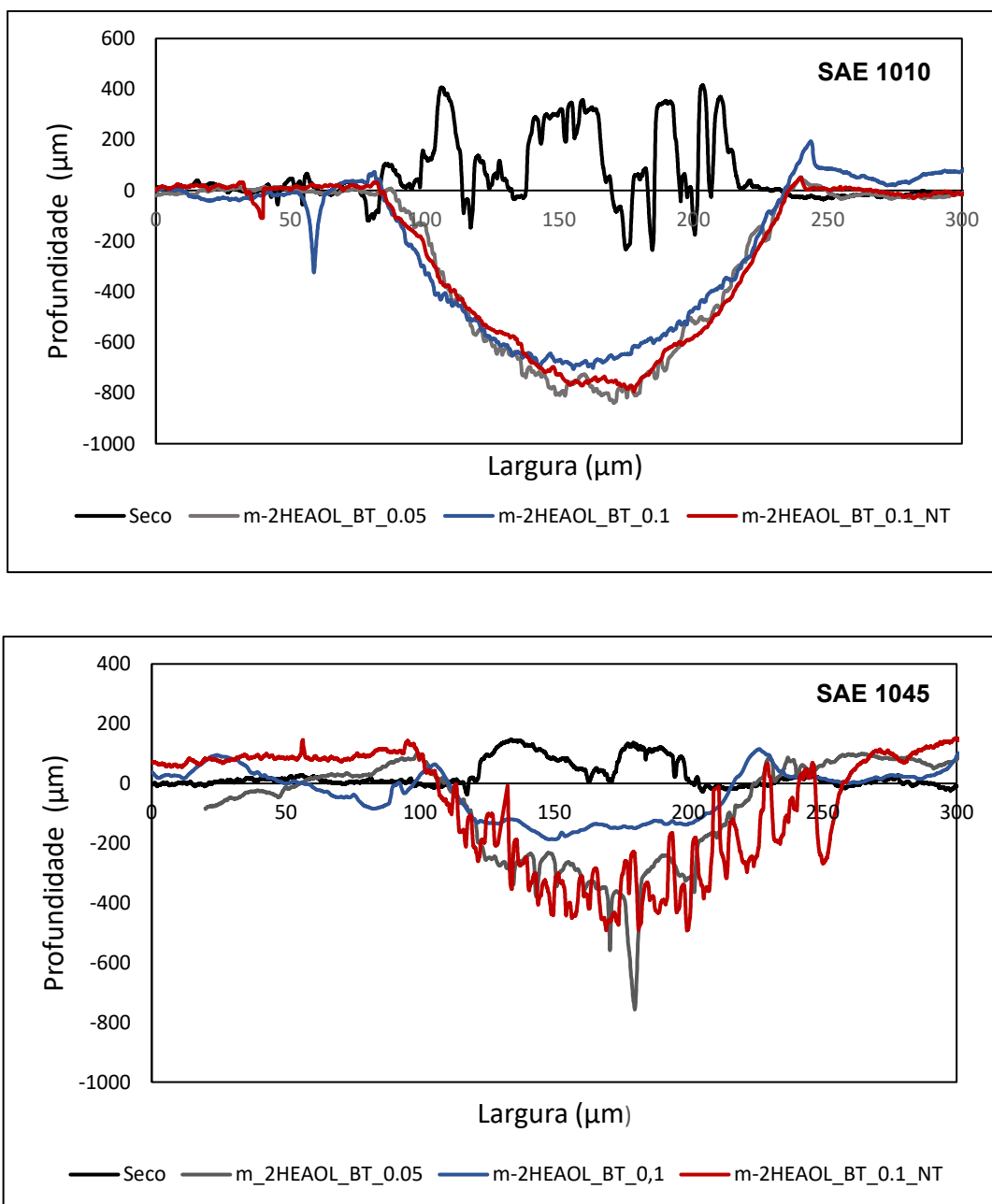


Figura 40: Seção transversal das trilhas de desgaste e volume desgastado das amostras de aço.

Os ensaios eletroquímicos demonstrados no item 5.2.2 evidenciaram o efeito corrosivo da bentonita, principalmente na curva de polarização do eletrólito Água_BT_0.1 no aço SAE 1045. Esse efeito corrosivo foi inibido pelo m-2HEAOL, conforme visto na Figura 34 e Tabela 7. Sabe-se que o PIL estabelece uma adsorção do tipo misto (fissorção + quimissorção), inibindo o processo corrosivo do aço (SCHMITZHAUS *et al.*, 2020a). A parte aniônica do líquido iônico pode ser facilmente

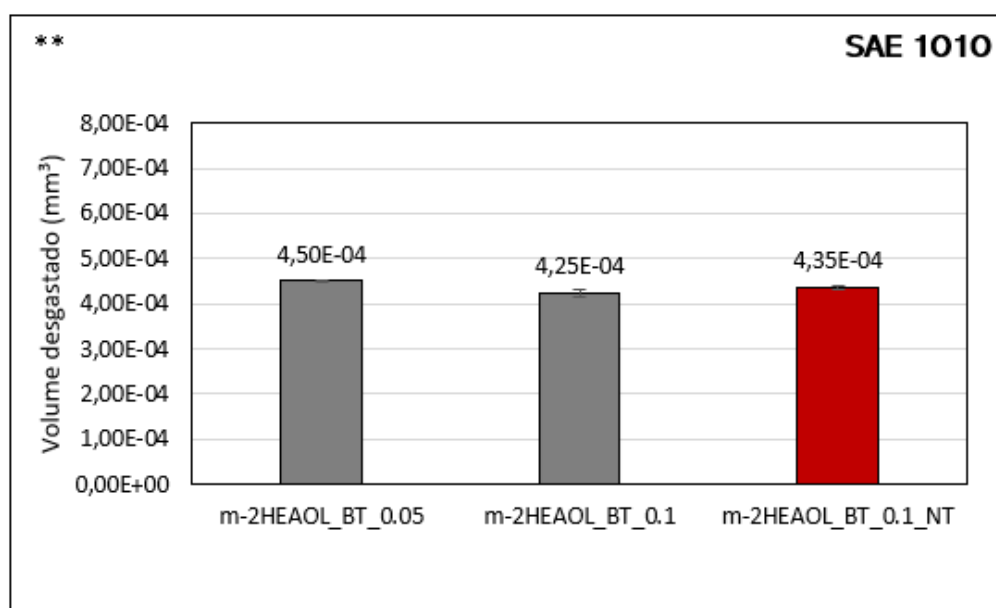
adsorvida nos locais carregados positivamente da superfície desgastada do aço, formando um filme de reação na superfície recém desgastada da amostra, que inibe o processo corrosivo (LIU *et al.*, 2006), conforme relatado no item 4.2.3. No entanto, a espessura do óxido formado sobre o aço SAE 1045 no ensaio do m-2HEAOL_BT_0.1, poderia indicar que o efeito eletroquímico esteve presente durante esse ensaio de desgaste. Nesse caso, a capacidade de corrosão da bentonita se fez presente, devido a exposição do substrato na trilha de desgaste e devido a perturbação da camada adsorvida de lubrificante m-2HEAOL pelo contra corpo, acelerando o crescimento do óxido, formado principalmente por magnetita (Fe_3O_4), o principal óxido formado nas regiões de interação entre o aço e a argila (GAUDIN *et al.*, 2009). Assim, a utilização de um inibidor de corrosão que atuasse com um mecanismo de inibição diferente ao do PIL poderia prejudicar a formação do filme de óxido, e elevaria o volume desgastado. O $NaNO_2$ (nitrito de sódio) é um inibidor anódico oxidante de corrosão, que contribui para a elevação do potencial de corrosão do Fe, e induz a formação dos óxidos de Fe passivantes, como o Fe_3O_4 e $\gamma - Fe_2O_3$ (HAYYAN *et al.*, 2012; WACHTER, 1945). Nesse contexto, realizaram-se ensaios na formulação m-2HEAOL_BT_0.1_NT, que continha 1000 ppm de $NaNO_2$.

A Figura 40 mostra que o perfil da seção transversal da trilha lubrificada com m-2HEAOL_BT_0.1_NT apresentou uma geometria muito similar a trilha formada no teste com esse lubrificante, sem nitrito m-2HEAOL_BT_0.1, no aço SAE 1010. Isso se deve a menor corrosividade desse material, conforme comentado anteriormente. Como o volume desgastado no aço SAE 1010 (Figura 41), com e sem a presença de $NaNO_2$, nos ensaios nessa formulação, foram similares ($4,25 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ e $4,35 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ respectivamente), pode-se deduzir que o nitrito de sódio não interferiu na lubricidade e na capacidade de formação de óxidos triboquímicos nesse aço. Porém, o perfil da trilha na formulação m-2HEAOL_BT_0.1_NT no aço SAE 1045 apresentou

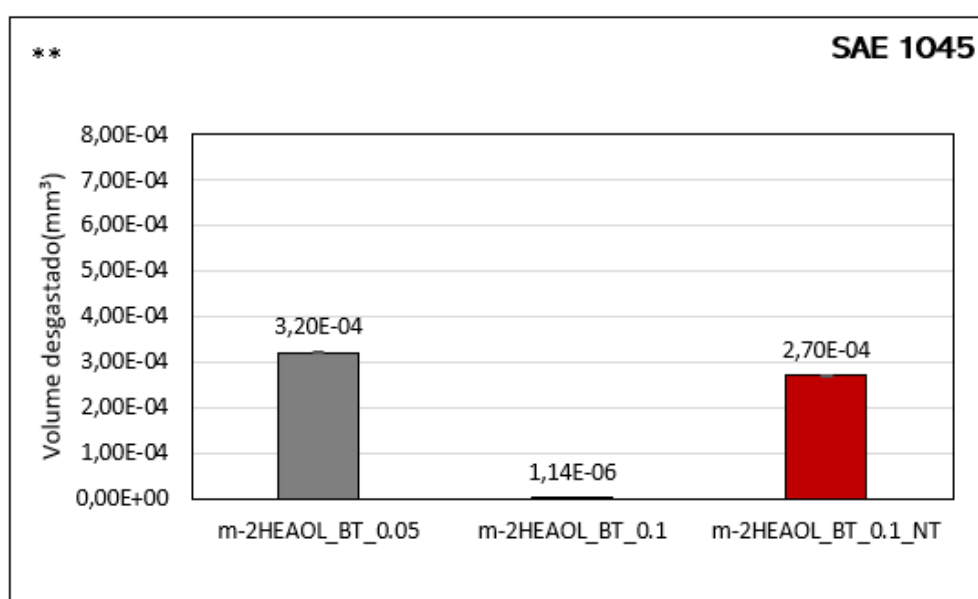
uma geometria maior que a mesma formulação sem nitrito de sódio. Os volumes desgastados medidos foram de $2,70 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ e $1,14 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$ respectivamente (Figura 41). Portanto, a capacidade de inibição à corrosão por passivação do NaNO_2 contribuiu para a diminuição da espessura do óxido de Fe formado, impedindo o efeito protetor contra o desgaste dessa camada de alta dureza, elevando o volume desgastado. Logo, o efeito eletroquímico da bentonita no metal carregado positivamente na superfície da trilha, durante o processo tribológico, contribuiu no espessamento do filme de óxido formado na formulação m-2HEAOL_BT_0.1 no aço SAE 1045, que possuiu a microestrutura mais suscetível à corrosão. Essa camada é formada segundo o mecanismo descrito por GAUDIN *et al.*, (2009) e devido às interações eletroquímicas explicadas no item 5.2.2, porém, acelerado devido ao processo de desgaste, que deixou a superfície da trilha mais ativa, ocorrendo, portanto, um efeito sinérgico. Além disso, o efeito térmico gerado pela fricção durante o ensaio de desgaste também pode ter contribuído para o espessamento do filme de óxido (triboxidação) (QUINN, 1983). Essas reações triboquímicas mistas (triboxidação e tribocorrosão) provavelmente ocorreram em todas as formulações, em ambos os substratos, formando hematita e magnetita (Figura 39).

No entanto, essa camada homogênea de óxido não se formou na formulação m-2HEAOL_BT_0.05. Portanto, a concentração de partículas de bentonita é um fator crítico para a ocorrência desse fenômeno. Desse modo, as camadas de óxidos não atingiram a espessura crítica e foram removidos durante o ensaio de desgaste (HEINZ; GAHR, 1987), restando as ilhas de óxidos formados nos últimos momentos dos ensaios de desgaste. Cabe salientar, que com exceção dos ensaios realizados na formulação m-2HEAOL_BT_0.1 no aço SAE 1045, os volumes desgastados encontrados foram superiores que a formulação sem partícula, testada anteriormente nas formulações com talco (item 5.1.2).

Com exceção da formação do filme no aço SAE 1045 na formulação m-2HEAOL_BT_0.1, o percentual de bentonita estudado não contribuiu para a melhoria da lubricidade dos demais lubrificantes. Nota-se que materiais mais ativos, como o aço SAE 1045 temperado e revenido, e em superfícies ainda mais ativadas, como dentro das trilhas de desgaste, ocorre a facilitação à atuação eletroquímica dessa argila, espessando o filme através de uma contribuição eletroquímica.



**Não foi possível medir o volume desgastado dos ensaios à seco.



** Não foi possível medir o volume desgastado dos ensaios à seco.

Figura 41: Volumes desgastados das amostras de ambos os substratos.

A Figura 42 mostrar as análises SEM/EDS de trilhas de desgaste de testes secos e testes lubrificados em ambos os substratos. Nos ensaios à seco (Figura 42 A e B), para ambos os substratos, além da tribooxidação gerada por reações triboquímicas, comentada acima, também observa-se sulcos no sentido do deslizamento das esferas, o que é característico dos micromecanismos *microcutting/microplugging* do desgaste abrasivo (DE CASTRO *et al.*, 2016; HEINZ; GAHR, 1987; XING *et al.*, 2012), ou seja, desgaste abrasivo ocorreu nos ensaios sem lubrificação, apesar da impossibilidade se medir o volume desgastado. Também foram detectadas craterações, ocorridas principalmente na camada de óxidos formada, provavelmente geradas pela propagação de trincas, possivelmente formadas pelo processo de fadiga superficial (STEMMER; FISCHER, 2018). As análises EDS detectaram picos de Zr, advindas do processo de desgaste das esferas, comentado anteriormente (Figura 38), além de Fe e O, que estão presentes nos óxidos e substratos. A Figura 42C apresenta o ensaio lubrificado com m-2HEAOL_BT_0.1 do aço SAE 1010. Nota-se, predominantemente os sulcos gerados pelo desgaste abrasivo (*microcutting/microplugging*). A trilha do aço SAE 1045 lubrificado m-2HEAOL_BT_0.1 apresenta a camada de óxido, que reduziu significativamente o desgaste no ensaio desse lubrificante. O óxido de magnetita formado impediu a existência de desgaste abrasivo, não sendo encontrados sulcos. As craterações encontradas na camada de óxido sugerem a ocorrência de fadiga superficial. As análises EDS não detectaram sinais de Zr nas trilhas dos ensaios lubrificados, indicando que a capacidade de lubrificação das formulações testadas impediu que o material desgastado das esferas aderisse nas trilhas de desgaste.

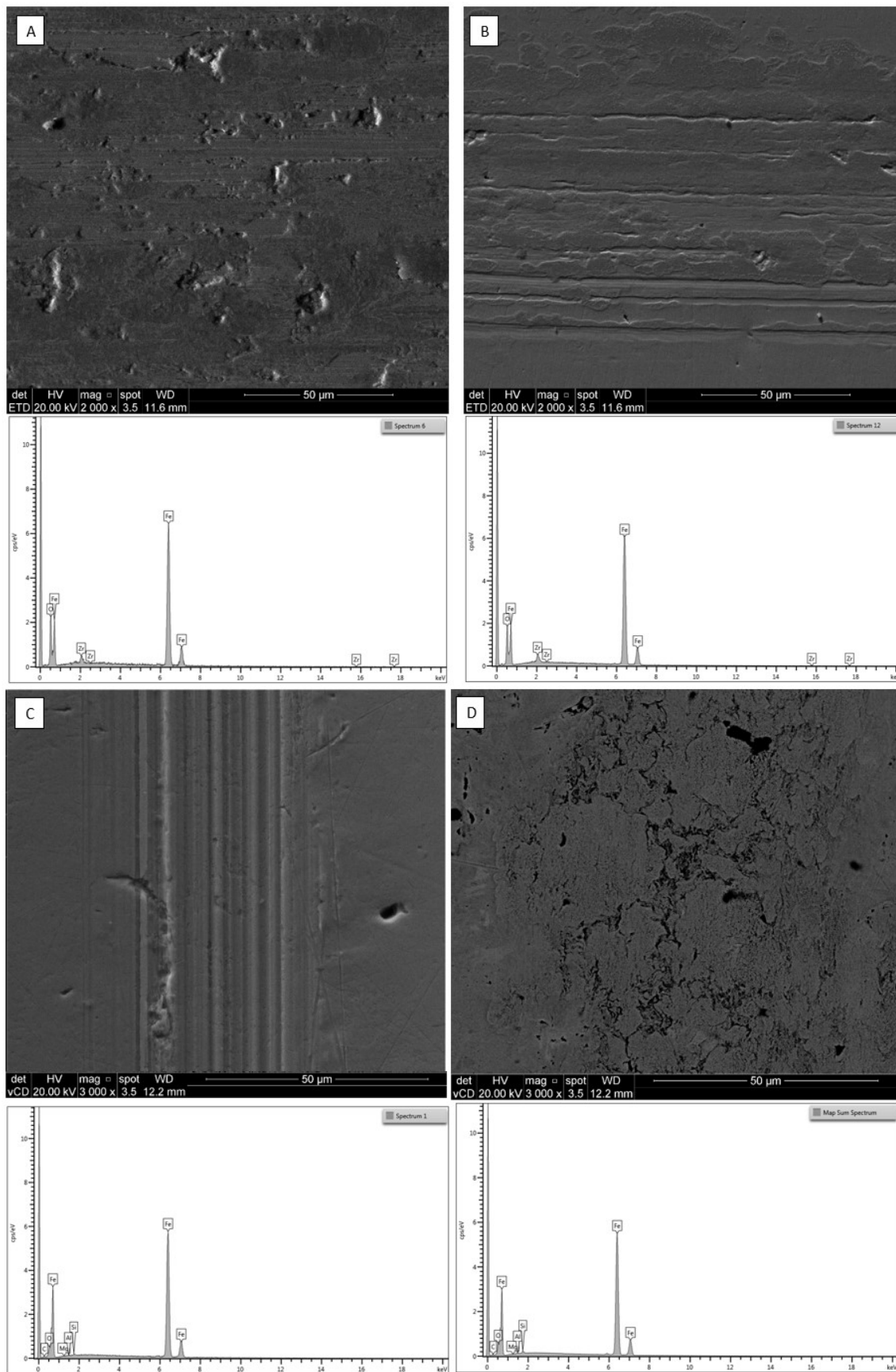


Figura 42: Análise MEV/EDS das trilhas de desgaste. A: Trilha de desgaste sem lubrificação do aço SAE 1010; B: Trilha de desgaste sem lubrificação do aço SAE 1045; C: Trilha de desgaste lubrificado com m-2HEAOL_BT_0.1 do aço SAE 1010; D: Trilha de desgaste lubrificado com m-2HEAOL_BT_0.1.

6.2 CONCLUSÕES PARTE II

No presente estudo, se investigou o efeito de partículas de bentonita em lubrificantes à base de água com líquido iônico prótico (PIL). Os testes tiveram como objetivo avaliar o desempenho tribológico e eletroquímico desses lubrificantes. As principais conclusões são apresentadas:

- Os ensaios eletroquímicos demonstraram que as partículas de bentonita, em eletrólitos contendo apenas água, contribuíram para o aumento das taxas de corrosão dos substratos estudados, principalmente no aço SAE 1045 temperado e revenido, o mais ativo. As formulações aditivadas com m-2HEAOL foram capazes de mitigar o efeito corrosivo dessas partículas.
- A camada de PIL adsorvida na superfície dos aços teve um papel determinante na lubricidade dos lubrificantes aditivados com PIL e contribuíram para a redução do COF em comparação ao ensaio à seco.
- Devido à estrutura martensítica do aço SAE 1045 temperado e revenido ser mais ativa, e a superfície da trilha de desgaste estarem com uma reatividade ainda maior, o mecanismo de inibição do m-2HEAOL (adsorção) não foi capaz de mitigar o efeito eletroquímico das partículas de bentonita na formulação m-2HEAOL_BT_0.1, formando uma camada de óxido de Fe, formada principalmente por magnetita (Fe_3O_4), que diminuiu significativamente o volume desgastado nesse sistema tribológico. Na formulação contendo 0,05 % em peso, esse fenômeno não foi detectado, mostrando que o percentual dessa partícula é um efeito crítico para a formação de óxido.
- O efeito passivante do nitrito de sódio $NaNO_2$ nas formulações m-2HEAOL_BT_0.1_NT elevaram o volume desgastado no ensaio do aço

SAE 1045, devido a maior capacidade em inibir o efeito corrosivo da partícula de bentonita em relação ao PIL. Isso demonstrou que a sinergia entre o efeito eletroquímico da partícula e a desestabilização do filme adsorvido de PIL na trilha de desgaste, contribuíram para o espessamento do filme de óxido na formulação sem nitrito de sódio. No substrato menos ativo (SAE 1010), não foram detectadas alterações eletroquímicas ou de lubrificidade nos lubrificantes aditivados com bentonita nas faixas percentuais estudadas.

- Nos ensaios à seco, apesar da impossibilidade em medir o volume desgastado dessas trilhas, foram detectados *groves*, característicos de desgaste abrasivo, demonstrando que esse tipo de óxido apresentou proteção parcial ao desgaste. Esse óxido foi formado por óxidos e material desgastado da trilha e das esferas (*mechanically mixed layer*). Nos ensaios aplicando lubrificantes aditivados com PIL, no aço SAE 1010, o micromecanismo de desgaste *microplugging/microcutting* (desgaste abrasivo) foi predominante. Esses também foram os mecanismos de desgaste predominantes no aço SAE 1045, lubrificado com m-2HEAOL_BT_0.05. Na trilha formada no ensaio da formulação m-2HEAOL_BT_0.1, foram detectados principalmente craterações no filme de óxido, formados provavelmente por fadiga superficial.
- A presença de nitrito de sódio na formulação mostrou que o óxido formado, que mitigou o desgaste no aço SAE 1045, se formou por fenômenos ligados à tribocorrosão (reações triboquímicas). Esse efeito só foi gerado na presença de uma quantidade mínima de bentonita na formulação.

7.0 CONCLUSÕES

- As formulações propostas contendo m-2HEAOL, água deionizada e partículas se mostraram capazes de aumentar a lubricidade e diminuíram a resistência ao movimento relativo entre as esferas e as amostras de aço. Assim, o COF foi inferior ao COF dos ensaios sem lubrificação. O patamar foi similar ao das formulações contendo aditivo comercial.
- As partículas de talco e bentonita elevaram substancialmente a performance lubrificante das formulações contendo aditivo comercial, demonstrando o potencial dessas partículas em atuarem como lubrificantes. Porém, o filme adsorvido de PIL se mostrou mais eficiente que a lubricidade agregada pela adição das partículas. Portanto, a adição dessas partículas, nos percentuais estudados, não contribuiu na performance dessas formulações.
- O PIL e o aditivo comercial apresentaram capacidade de inibição a corrosão similares e diminuíram o efeito corrosivo por aeração diferencial do talco e a interação eletroquímica entre aço e bentonita.
- Ocorreram reações triboquímicas em todas as formulações propostas. Nos ensaios das formulações contendo PIL no aço SAE 1045 temperado e revenido, isso foi ainda mais evidenciado. A possível formação de hematita (Fe_2O_3) indica a lubricidade promovida pelo m-2HEAOL. Além disso, fenômenos eletroquímicos, que foram potencializados durante o ensaio de desgaste nos ensaios com bentonita, formaram um espesso filme protetor na trilha de desgaste.
- As formulações mostraram um grande potencial para futuras aplicações industriais. Porém, devido aos diferentes comportamentos encontrados nas partículas lubrificantes estudadas, o talco se mostrou um pouco mais adequado

para aplicações de manufatura, como em operações de conformação mecânica, assim como o PIL em lubrificantes à base de água. A partir desse estudo, abrem-se portas para testes da performance desses lubrificantes no ambiente industrial.

8.0 PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

- Análises das formulações propostas em ensaios visando aplicações em conformação mecânica, como por exemplo: dobramento sob tensão (DST), Ensaio do anel, entre outros;
- Análise tribológica e eletroquímica de diferentes partículas lubrificantes nas formulações;
- Ensaios das formulações em diferentes aplicações, como por exemplo: fluido de corte;
- Estudo tribológico e eletroquímico de diferentes moléculas de PIL.
- Análise de custos e de viabilidade mercadológica das formulações estudadas.
- Análises de tribocorrosão das formulações propostas.
- Realizar análise TGA, RMN e análises reológicas das formulações estudadas.

9.0 PUBLICAÇÕES

Submetido

WATER-BASED LUBRICANT CONTAINING PROTIC IONIC LIQUIDS AND TALC LUBRICANT PARTICLES: WEAR AND CORROSION ANALYSIS

Revista: Wear – Elsevier. Qualis: A1. Status: Under Review.

Depósito de Patente:

- Módulo e processo de captação de parâmetros para simulação eletroquímica e desgaste por erosão e/ou cavitação de uma ou mais amostras em meio aquoso. 2019, Brasil. Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

Noronha, L. C; CASTRO, V. V.; Ludwig, G. A.; Shroeder, R. M.; Malfatti, C. F.; Takimi, A. S

Depósito: 31/07/2019

Artigos

- Ti–Cp: eletrochemical behaviour under slurry erosion wear

Leandro Câmara Noronha, Victor Velho de Castro, Gustavo Alberto Ludwig, Roberto Moreira Schroeder, Célia de Fraga Malfatti

Journal of Bio-and Tribo-Corrosion 7 (1), 1-10

- Wear performance and osteogenic differentiation behavior of plasma electrolytic oxidation coatings on Ti-6Al-4V alloys: Potential application for bone tissue repairs

Pedro Bell Santos, Estela K Baldin, Daniel A Krieger, Victor Velho de Castro, Cesar Aguzzoli, José Carlos Fonseca, Miguel Rodrigues, Maria Ascensão Lopes, Célia de Fraga Malfatti

Surface and Coatings Technology 417, 127179 113

- Microstructure and Wear Properties of a Low Carbon Bainitic Steel on Plasma Nitriding at Different N₂-H₂ Gas Mixtures

Rafael Luciano Dalcin, Alexandre da Silva Rocha, Victor Velho de Castro, Julio Cesar Klein das Neves, Carlos Henrique da Silva, Ricardo Diego Torres, Rafael Menezes Nunes, Célia de Fraga Malfatti

Materials Research 25

- Wear Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Ti-6Al-4V Eli Alloy Processed by Additive Manufacturing

Pedro Bell Santos, Victor Velho de Castro, Estela Kerstner Baldin, Cesar Aguzzoli, Guilherme Arthur Longhitano, André Luiz Jardim, Éder Sócrates Najjar Lopes, Antonio Marcos Helgueira de Andrade, Célia de Fraga Malfatti.

Metals 12 (7), 1070

- Enhancing the corrosion protection of Ti-6Al-4V alloy through reactive sputtering niobium oxide thin films

João Pedro Lopes do Nascimento, Murilo Oliveira Alves Ferreira, Rogério Valentim Gelamo, Jair Scarmínio, Teresa Tromm Steffen, Brunela Pereira da Silva, Idalina Vieira Aoki, Adilar Gonçalves dos Santos Jr, Victor Velho de Castro, Célia de Fraga Malfatti, Jeferson Aparecido Moreto

Surface and Coatings Technology 428, 127854

- Influence of plasma nitriding with a nitrogen rich gas composition on the reciprocating sliding wear of a DIN 18MnCrSiMo6-4 steel

Rafael Luciano Dalcin, Alexandre da Silva Rocha, Victor Velho de Castro, Leonardo Fonseca Oliveira, Julio Cesar Klein das Neves, Carlos Henrique da Silva, Célia de Fraga Malfatti

Materials Research 24

- Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coated CP-Ti: Wear Performance on Reciprocating Mode and Chondrogenic–Osteogenic Differentiation

Estela Kerstner Baldin, Pedro Bell Santos, Victor Velho de Castro, Cesar Aguzzoli, Natasha Maurmann, Juliana Girón, Patricia Pranke, Célia de Fraga Malfatti

Journal of Bio-and Tribo-Corrosion 8 (1), 1-16

Capítulo de livro

Capítulo 5: Avanços recentes em anodização assistida por plasma (PEO) em ligas de alumínio: Uma revisão sobre estrutura, desempenho tribológico e resistência à corrosão. In: Sérgio Rodrigues Barra; Giuseppe Pintaude. (Org.). Materiais metálicos Composição, fabricação, propriedades e desempenho. 1ed.: REDE PDImat, 2022, v. 1, p. 75-93. Dorneles, T. T.; C. F. Malfatti.

Participação em congresso

- EUROCORR 2019: Sevilla - Espanha: Comercial pure titanium: corrosion under abrasive wear. 2019. (Congresso).

Noronha, L. C; **CASTRO, V. V.**; Ludwig, G. A.; Ferrari, V. Z; Shroeder, R. M; Malfatti, C. F.

REFERÊNCIAS

A. MAGAR, S.; GUO, H.; IGLESIAS, P. Ionic Liquid As Cutting Fluid Additive Using Minimum Quantity Lubricant (MQL) in Titanium-Ceramic Contact. *Em: ASME 2019 INTERNATIONAL MECHANICAL ENGINEERING CONGRESS AND EXPOSITION*, 2020. **Anais [...]**. [S. l.]: American Society of Mechanical Engineers Digital Collection, 2020. Disponível em: <https://asmedigitalcollection.asme.org/IMECE/proceedings/IMECE2019/59490/V012/T10A070/1073620>. Acesso em: 22 jun. 2020.

ABD EL HALEEM, S. M. et al. Factors affecting the corrosion behaviour of aluminium in acid solutions. I. Nitrogen and/or sulphur-containing organic compounds as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions. **Corrosion Science**, v. 68, p. 1–13, 2013.

AFTAB, A. et al. Influence of tailor-made TiO₂/API bentonite nanocomposite on drilling mud performance: Towards enhanced drilling operations. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 199, p. 105862, 2020.

AHMED, S.; GOODYER, C. E.; JIMACK, P. K. An adaptive finite element procedure for fully coupled point contact elastohydrodynamic lubrication problems. **Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering**, v. 282, p. 1–21, 2014.

AKBULUT, M. et al. Frictional Properties of Confined Nanorods. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 18, n. 19, p. 2589–2592, 2006.

AKBULUT, M. Nanoparticle-Based Lubrication Systems. **Journal of Powder Metallurgy and Mining**, [s. l.], v. 01, n. 01, 2012. Disponível em: <https://www.omicsonline.org/open-access/nanoparticle-based-lubrication-systems-2168-9806.1000e101.php?aid=3298>. Acesso em: 1 abr. 2020.

ALLEN, L. H. et al. New understanding of talc addition may help improve control of pitch. **Pulp and paper (USA)**, [s. l.], 1993. Disponível em: https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=New+understanding+of+talc+addition+may+help+improve+control+of+pitch&author=Allen%2C+L.H.&publication_year=1993. Acesso em: 20 out. 2021.

ÁLVAREZ, V. H. et al. Synthesis and thermophysical properties of two new protic long-chain ionic liquids with the oleate anion. **Fluid Phase Equilibria**, [s. l.], v. 299, n. 1, p. 42–50, 2010.

ÁLVAREZ, V. H. **Termodinâmica e Aplicações de Líquidos Iônicos**. Tese de Doutorado—Campinas, SP, Brasil: Universidade Estadual de Campinas, 2010.

ANDREASEN, J. L. *et al.* Bending Under Tension Test with Direct Friction Measurement. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture**, [s. l.], v. 220, n. 1, p. 73–80, 2006.

ANGELL, C. A.; ANSARI, Y.; ZHAO, Z. Ionic Liquids: Past, present and future. **Faraday Discussions**, [s. l.], v. 154, n. 0, p. 9–27, 2012.

ANGELL, C. A.; BYRNE, N.; BELIÈRES, J.-P. Parallel Developments in Aprotic and Protic Ionic Liquids: Physical Chemistry and Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, p. 1228–1236, 2007.

ANN BAZAR, J. *et al.* Talc Flotation—An Overview. **Minerals**, [s. l.], v. 11, n. 7, p. 662, 2021.

ANOUTI, M.; JACQUEMIN, J.; PORION, P. Transport Properties Investigation of Aqueous Protic Ionic Liquid Solutions through Conductivity, Viscosity, and NMR Self-Diffusion Measurements. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 14, p. 4228–4238, 12 2012.

ARCIFA, A. *et al.* Lubrication of Si-Based Tribopairs with a Hydrophobic Ionic Liquid: The Multiscale Influence of Water. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 122, n. 13, p. 7331–7343, 2018.

ARMAND, M. *et al.* Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. **Nature Materials**, v. 8, n. 8, p. 621–629, 2009.

ASM Internacional Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance. ASM Internacional. ASM Society: 2001.

ASM Internacional. ASM Metals Handbook – Friction, Lubrification and Wear Technology (Vol. 18). Estados Unidos. 1994.

ASSESSMENT, U. E. N. C. for E. **Finely disperse minerals as antiwear additives for lube oils**. [S. l.], 2009. WEB SITE. Disponível em: https://hero.epa.gov/hero/index.cfm/reference/details/reference_id/621422. Acesso em: 27 jul. 2022.

ASTM D4172, Wear Preventive Characteristics of Lubricating Fluid (Four-Ball Method). American Society for Testing and Materials. ASM Society: United States, 5 p., 2010.

ASTM G102 - 89(2015)e1 Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. American Society for Testing and Materials. ASM Society: United States, 2015.

ASTM G105, Standard Test Method for Conducting Wet Sand/Rubber Wheel Abrasion Tests. American Society for Testing and Materials. ASM Society: United States, 9 p., 2010.

ASTM G133. Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear. American Society for Testing and Materials. ASM Society: United States, 9 2016.

ASTM G32, Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus. American Society for Testing and Materials. ASM Society: United States, 14 p., 2010.

ASTM G65. Assessment of the erosion resistance of steels used for slurry handling and transport in mineral processing applications. American Society for Testing and Materials. ASM Society: United States, 9 2011.

ASTM G76, Standard Test Method for Conducting Erosion Tests by Solid Particle Impingement Using Gás Jets. American Society for Testing and Materials. ASM Society: United States, 6 p., 2004.

AVILÉS, M. D. *et al.* Diprotic Ammonium Succinate Ionic Liquid in Thin Film Aqueous Lubrication and in Graphene Nanolubricant. **Tribology Letters**, [s. l.], v. 67, n. 1, p. 26, 2019.

AVILÉS, M. D. *et al.* Protic ammonium bio-based ionic liquid crystal lubricants. **Tribology International**, [s. l.], v. 158, p. 106917, 2021.

AVILÉS, M.-D. *et al.* Fatty Acid-Derived Ionic Liquid Lubricant. Protic Ionic Liquid Crystals as Protic Ionic Liquid Additives. **Coatings**, [s. l.], v. 9, n. 11, p. 710, 2019.

BALDIN, Estela Kerstner *et al.* Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coated CP-Ti: Wear Performance on Reciprocating Mode and Chondrogenic–Osteogenic Differentiation. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 29, 2021.

BAPAT, A.P., *et al.* Lipophilic Polymethacrylate Ionic Liquids as Lubricant Additives. **European Polymer Journal**, 2018 (no preto).

BARUEL, A. F. *et al.* Organofilização e silanização de argila bentonita. **Química Nova**, [s. l.], v. 41, n. 2, p. 134–139, 2018.

BASILE, L. J. *et al.* The Raman Scattering of Actinide (VI) Ions in Carbonate Media. **Applied Spectroscopy**, [s. l.], v. 32, n. 6, p. 535–537, 1978.

BATCHELOR, A. W.; STACHOWIAK, G. W.; CAMERON, A. The relationship between oxide films and the wear of steels. **Wear**, [s. l.], v. 113, n. 2, p. 203–223, 1986.

BAYER, Raymond G; **Mechanical Wear: Fundamentals and Testing**. Marcel Dekker: New York, 395 p., 2004.

BERMÚDEZ, M. D. *et al.* Influence of sliding frequency on reciprocating wear of mold steel with different microstructures. **Wear**, [s. l.], v. 267, n. 11, ICAP 2008, p. 1784–1790, 2009.

BHUSHAN, Bharat; **Introduction to Tribology**. John Wiley & Sons: New York, 732 p. 2002.

BIASOLI, D. J. D.; DE MELLO; DRAGO, D. V. Desempenho tribológico de grafeno funcionalizado como aditivo em óleo lubrificante de baixa viscosidade. [s. l.], p. 80,

BISWAS, B. *et al.* Biocompatible functionalisation of nanoclays for improved environmental remediation. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 48, n. 14, p. 3740–3770, 2019.

BOISIER, G. *et al.* Corrosion protection of AA2024 sealed anodic layers using the hydrophobic properties of carboxylic acids. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 22, p. 3420–3426, 2009.

BOMBARD AJF, Gonçalves FR, Shahrivar K, Ortiz AL, de Vicente J. Tribological behavior of ionic liquid-based magnetorheological fluids in steel and polymeric point contacts. *Tribol Int* 2015; 81:309–20. doi:10.1016/j.triboint.2014.09.013.

BRESSAN, J, SHOPF, R. A.; Resistência ao Desgaste Abrasivo de Aços Ferramenta Avaliada por Meio do Ensaio Pino-Disco. **6º Brasileiro de Engenharia de Fabricação**. Caxias do Sul. 2011.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry. Principles, Methods and Applications**. New York: Oxford University Press, Inc., 1994.

BUCKLEY, Donald H; **Surface Effects in Adhesion, Friction and Lubrication**. Elsevier: Amsterdam, 623 p. 1981.

BUDINSKI, K.G **Surface Engineering for wear resistance**. Prentice Hall, New Jersey, 220p., 1988.

BURTON, G. *et al.* Use of vegetable oil in water emulsion achieved through ultrasonic atomization as cutting fluids in micro-milling. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 16, n. 3, p. 405–413, 2014.

ÇAHA, I. *et al.* Corrosion and tribocorrosion behaviour of titanium nitride thin films grown on titanium under different deposition times. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 374, p. 878–888, 2019.

CÂMARA NORONHA, L. *et al.* Ti–Cp: Eletrochemical Behaviour Under Slurry Erosion Wear. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 8, 2020.

CAVALCANTE, M. da S.; ANGÉLICA, R. S. **Organofilização de uma Mg-bentonita da bacia do Parnaíba-Sul do Maranhão e sua utilização em poli (metacrilato de metila)**. [S. l.: s. n.], 2014.

CLAUSS, F. J. **Solid Lubricants and Self-Lubricating Solids**. [S. l.]: Elsevier, 2012.

CLOVER, D. *et al.* The influence of microstructure on the corrosion rate of various carbon steels. **Journal of Applied Electrochemistry**, [s. l.], v. 35, n. 2, p. 139–149, 2005.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. de S.; SANTOS, H. de S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas - uma revisão. **Química Nova**, [s. l.], v. 30, p. 1282–1294, 2007.

COMBARIEU, G. de *et al.* Iron corrosion in Callovo-Oxfordian argillite. [s. l.], 2005. Disponível em: <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/20703100>. Acesso em: 1 jul. 2022.

CORROSION CONTROL - GALVANIC TABLES. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://l-36.com/corrosion.php>. Acesso em: 6 fev. 2022.

CROCKETT, R. M. *et al.* Wear and Electrical Resistance on Diesel Lubricated Surfaces Undergoing Reciprocating Sliding. **Tribology Letters**, [s. l.], v. 16, n. 3, p. 187–194, 2004.

CUI, W. G. *et al.* Quantitative measurements of sp³ content in DLC films with Raman spectroscopy. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 205, n. 7, p. 1995–1999, 2010.

CVJETKO BUBALO, M. *et al.* Cholinium-based deep eutectic solvents and ionic liquids for lipase-catalyzed synthesis of butyl acetate. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 122, p. 188–198, 2015.

DAI, L. *et al.* Anti-corrosion and wear properties of plasma electrolytic oxidation coating formed on high Si content Al alloy by sectionalized oxidation mode. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 167, p. 012063, 2017.

DALCIN, R. L. *et al.* Microstructure and Wear Properties of a Low Carbon Bainitic Steel on Plasma Nitriding at Different N₂-H₂ Gas Mixtures. **Materials Research**, [s. l.], v. 25, 2021. Disponível em: <http://www.scielo.br/j/mr/a/7d4g4hrM39ft43Kw8D4Fs7H/>. Acesso em: 14 dez. 2021.

DALCIN, R. L. *et al.* Response of a DIN 18MnCrSiMo6-4 Continuous Cooling Bainitic Steel to Plasma Nitriding with a Nitrogen Rich Gas Composition. **Materials Research**, [s. l.], v. 23, n. 2, p. e20200036, 2020.

DE CASTRO, V. V. *et al.* Lubricated sliding wear of SAE 1045 and SAE 52100 steel against alumina in the presence of biodiesel, diesel and a 50:50 blend of those fuels. **Wear**, [s. l.], v. 368–369, p. 267–277, 2016.

DE COMBARIEU, G.; BARBOUX, P.; MINET, Y. Iron corrosion in Callovo–Oxfordian argillite: From experiments to thermodynamic/kinetic modelling. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, [s. l.], v. 32, n. 1, Clay in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement - Part 1, p. 346–358, 2007.

DE FARIA, D. L. A.; VENÂNCIO SILVA, S.; DE OLIVEIRA, M. T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. **Journal of Raman Spectroscopy**, [s. l.], v. 28, n. 11, p. 873–878, 1997.

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

DESHPANDE, P. *et al.* Effect of Adding TiO₂ Nanoparticles to a Lubricant Containing MoDTC on the Tribological Behavior of Steel/Steel Contacts Under Boundary Lubrication Conditions. **Tribology Letters**, [s. l.], v. 68, n. 1, p. 39, 2020.

DEYAB, M. A. Corrosion inhibition of aluminum in biodiesel by ethanol extracts of Rosemary leaves. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 536–541, 2016.

DO NASCIMENTO, João Pedro Lopes *et al.* Enhancing the corrosion protection of Ti-6Al-4V alloy through reactive sputtering niobium oxide thin films. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 428, p. 127854, 2021.

DUBAR, L. *et al.* Analysis of fluid lubrication mechanisms in metal forming at mesoscopic scale. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v. 61, n. 1, p. 271–274, 2012.

DUBUS, M.; AUCOUTURIER, M.; MOIGNARD, B. **Atmospheric Corrosion Monitoring on Silver in Museums**. Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, 2003. Disponível em: http://www.iaq.dk/iap/iaq2003/2003_15.htm. Acesso em: 12 nov. 2021.

EGOROVA, K. S.; GORDEEV, E. G.; ANANIKOV, V. P. Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceuticals and Medicine. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 117, n. 10, p. 7132–7189, 2017.

ERCOLANI, J. B. Universidade federal do rio grande do sul escola de engenharia programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e de materiais – PPGE3. [s. l.], p. 77, 2018.

ESPINOSA, T. *et al.* Protic ammonium carboxylate ionic liquid lubricants of OFHC copper. **Wear**, [s. l.], v. 303, n. 1–2, p. 495–509, 2013.

ESPINOSA, T. *et al.* Ultra-Low Friction with a Protic Ionic Liquid Boundary Film at the Water-Lubricated Sapphire–Stainless Steel Interface. **Tribology Letters**, [s. l.], v. 53, n. 1, p. 1–9, 2014.

FANG, H. *et al.* The superior lubricating performance and unique mechanism of oil-soluble protic ionic liquids with short alkyl chains. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 623, p. 257–266, 2022.

FARBER, C. *et al.* Complementarity of Raman and Infrared Spectroscopy for Structural Characterization of Plant Epicuticular Waxes. **ACS Omega**, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 3700–3707, 2019.

FEI, J. *et al.* Synergistic effect of talc/carbon spheres composite as oil-based additive enhancing the lubricating properties for steel-steel contact. **Lubrication Science**, [s. l.], v. 32, n. 2, p. 80–89, 2020.

FINŠGAR, M.; JACKSON, J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. **Corrosion Science**, v. 86, p. 17–41, 2014.

G02 COMMITTEE. **Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear**. [S. l.]: ASTM International, 2016. Disponível em: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?G133-05R16>. Acesso em: 18 nov. 2019.

GALIŃSKI, M.; LEWANDOWSKI, A.; STĘPNIAK, I. Ionic liquids as electrolytes. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 51, n. 26, p. 5567–5580, 2006.

GARNICA, A. I. C. *et al.* EFEITOS DE SURFACTANTES NA ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONÍICAS PARA USO EM FLUIDOS DE PERFURAÇÃO DE BASE MICROEMULSIONADA. **HOLOS**, [s. l.], v. 4, p. 89–105, 2018.

GAUDIN, A. *et al.* Mineralogical reactions in the Tournemire argillite after in-situ interaction with steels. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 43, n. 2, p. 196–207, 2009.

GAVRILJUK, V.G.; BERNS, H., **High Nitrogen Steels**, Springer-Verlag, Berlin. p. 378. 1999.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3ra. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1996.

GOH, K.-H.; LIM, T.-T.; CHUI, P.-C. Evaluation of the effect of dosage, pH and contact time on high-dose phosphate inhibition for copper corrosion control using response surface methodology (RSM). **Corrosion Science**, [s. l.], v. 50, n. 4, p. 918–927, 2008.

GOLUBEV, S. V.; BAUER, A.; POKROVSKY, O. S. Effect of pH and organic ligands on the kinetics of smectite dissolution at 25°C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s. l.], v. 70, n. 17, p. 4436–4451, 2006.

GONÇALVES, E. ASTM G65 – Ensaio de abrasão usando Areia Seca em Roda de Borracha | CCDM. *Em*: 30 mar. 2021. Disponível em: <http://www.ccdm.ufscar.br/2021/03/30/astm-g65-ensaio-de-abrasao-usando-areia-seca-em-roda-de-borracha/>. Acesso em: 17 ago. 2022.

GREAVES, T. L.; DRUMMOND, C. J. Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 108, n. 1, p. 206–237, 2008.

GUILLAUME, D. **Etude expérimentale du système fer-smectite en présence de solution à 80°C et 300°C**. 2002. phdthesis - Université Henri Poincaré - Nancy 1, [s. l.], 2002. Disponível em: <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748183>. Acesso em: 1 jul. 2022.

GUO, H. *et al.* Imidazolium ionic liquid bearing urea moiety as a new corrosion inhibitor of mild steel. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 334, p. 116484, 2021.

GUO, H. *et al.* Linear alkyl-benzenesulfonate-based protic ionic liquids: Physicochemical properties and tribological performance as lubricant additives to a non-polar base oil. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 361, p. 119535, 2022.

GUO, H. *et al.* Lubricating Ability of Magnesium Silicate Hydroxide–Based Nanopowder as Lubricant Additive in Steel–Steel and Ceramic–Steel Contacts. **Tribology Transactions**, [s. l.], v. 0, n. 0, p. 1–12, 2020.

GUO, H. Influence of Hydrogen Bonding and Ionicity of Protic Ionic Liquids on Lubricating Steel–Steel and Steel–Aluminum Contacts: Potential Ecofriendly Lubricants and Additives. **Tribology Letters**, [s. l.], p. 10, 2020.

GUO, H.; IGLESIAS, P. Tribological behavior of ammonium-based protic ionic liquid as lubricant additive. **Friction**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 169–178, 2021.

GUO, H.; SMITH, T.; IGLESIAS, P. The study of hexanoate-based protic ionic liquids used as lubricants in steel-steel contact. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], p. 112208, 2019.

HAYYAN, M. *et al.* Utilizing of Sodium Nitrite as Inhibitor for Protection of Carbon Steel in Salt Solution. **Int. J. Electrochem. Sci.**, [s. l.], v. 7, p. 10, 2012.

HEGAZY, M. A. *et al.* Three novel di-quaternary ammonium salts as corrosion inhibitors for API X65 steel pipeline in acidic solution. Part I: Experimental results. **Corrosion Science**, v. 81, p. 54–64, 2014.

HEINZ, K.; GAHR, Z. **Microstructure and Wear of Materials - 1st Edition**. [S. l.: s. n.], 1987. *E-book*. Disponível em: <https://www.elsevier.com/books/microstructure-and-wear-of-materials/zum-gahr/978-0-444-42754-0>. Acesso em: 4 abr. 2022.

HSU, S. M.; ZHANG, J.; YIN, Z. The Nature and Origin of Tribochemistry. **Tribology Letters**, [s. l.], v. 13, n. 2, p. 131–139, 2002.

<https://www.omicsonline.org/open-access/nanoparticle-based-lubrication-systems-2168-9806.1000e101.php?aid=3298>. Acesso em: 1 abr. 2020.

HUANG, G. *et al.* Probing the lubricating mechanism of oil-soluble ionic liquids additives. **Tribology International**, [s. l.], v. 107, p. 152–162, 2017.

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

ILHAN-SUNGUR, E.; ÇOTUK, A. Microbial corrosion of galvanized steel in a simulated recirculating cooling tower system. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 52, n. 1, p. 161–171, 2010.

JEANNIN, M. *et al.* Role of a clay sediment deposit on the corrosion of carbon steel in 0.5molL⁻¹ NaCl solutions. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 52, n. 6, p. 2026–2034, 2010.

JENG, Y.-R. *et al.* Tribological Properties of Carbon Nanocapsule Particles as Lubricant Additive. **Journal of Tribology**, [s. l.], v. 136, n. 4, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1115/1.4027994>. Acesso em: 27 jul. 2022.

JHA, A. K. *et al.* Aluminium alloy-solid lubricant talc particle composites. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 21, n. 10, p. 3681–3685, 1986.

JIANG, C. *et al.* Synthesis and evaluation of a protic ionic liquid as a multifunctional lubricant additive. **Friction**, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 568–576, 2020.

JIMÉNEZ, A.-E.; BERMÚDEZ, M.-D. Imidazolium ionic liquids as additives of the synthetic ester propylene glycol dioleate in aluminium–steel lubrication. **Wear**, v. 265, n. 5–6, p. 787–798, 2008.

JOHNSON, K. E. What's an Ionic Liquid? **Interface**, The Electrochemical Society Series. v. 16, n. 1, p. 37–41, 2007.

KAMALI ARDAKANI, E.; KOWSARI, E.; EHSANI, A. Imidazolium-derived polymeric ionic liquid as a green inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M HCl: Experimental and computational study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 586, p. 124195, 2020.

KANEKO, K. *et al.* Lubrication by Adsorption Films of Hydrophilic Amine-based Protic Ionic Liquids: Effect of Anion Species. **Journal of Oleo Science**, [s. l.], v. 70, n. 11, p. 1615–1621, 2021.

KATIYAR, P. K.; MISRA, S.; MONDAL, K. Comparative Corrosion Behavior of Five Microstructures (Pearlite, Bainite, Spheroidized, Martensite, and Tempered Martensite) Made from a High Carbon Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, [s. l.], v. 50, n. 3, p. 1489–1501, 2019.

KATO, K. A, ADACHI, K., **Wear Mechanism: Modern Tribology Handbook**. vol. 1, s.l. Boca Raton. CRC Press, 291-301p. 2001.

KATO, Ryo; GMEHLING, Jürgen. Activity coefficients at infinite dilution of various solutes in the ionic liquids [MMIM]+[CH₃SO₄]⁻, [MMIM]+[CH₃OC₂H₄SO₄]⁻, [MMIM]+[(CH₃)₂PO₄]⁻, [C₅H₅NC₂H₅]+[(CF₃SO₂)₂N]⁻ and [C₅H₅NH]+[C₂H₅OC₂H₄OSO₃]⁻. **Fluid Phase Equilibria**, [s. l.], v. 226, p. 37–44, 2004.

KAVEHPOUR, H. P.; MCKINLEY, G. H. Tribo-Rheometry: From Gap-Dependent Rheology to Tribology. **Tribology Letters**, v. 17, n. 2, p. 327–335, 1 ago. 2004.

KAYABA, T. The Latest Investigations of Wear by the Microscopic Observations, **JSLE Transactions**, v.29, p. 9-14, 1984.

KESKIN, S. *et al.* A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 43, n. 1, p. 150–180, nov. 2007.

KHAN, A. *et al.* Fatty acids-derived protic ionic liquids as lubricant additive to synthetic lube base oil for enhancement of tribological properties. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 293, p. 111444, 2019.

KIM, Y. S.; JAIN, M. K.; METZGER, D. R. Determination of pressure-dependent friction coefficient from draw-bend test and its application to cup drawing. **International Journal of Machine Tools and Manufacture**, [s. l.], v. 56, p. 69–78, 2012.

KOBZAR, Y. L.; FATYEYEVA, K. Ionic liquids as green and sustainable steel corrosion inhibitors: Recent developments. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 425, p. 131480, 2021.

KONDO, H. Protic Ionic Liquids with Ammonium Salts as Lubricants for Magnetic Thin Film Media. **Tribology Letters**, [s. l.], v. 31, n. 3, p. 211–218, 2008.

KREIVAITIS, R. *et al.* Investigation of tribological properties of two protic ionic liquids as additives in water for steel–steel and alumina–steel contacts. **Wear**, [s. l.], v. 456–457, p. 203390, 2020.

KUANG, F. *et al.* Microencapsulation technology for thiourea corrosion inhibitor, **Journal of Solid-State Electrochemistry**, V. 13, n.11, pp 1729 – 1735, 2009.

KUMAR, N.; SAINI, V.; BIJWE, J. Exploration of Talc nanoparticles to enhance the performance of Lithium grease. **Tribology International**, [s. l.], v. 162, p. 107107, 2021.

KUMAR, S. H.; J., S. K.; K., S. A. Estimation of talc properties after milling. **AIP Conference Proceedings**, [s. l.], v. 1728, n. 1, p. 020139, 2016.

LAMANA, M. S.; PUKASIEWICZ, A. G. M.; SAMPATH, S. Influence of cobalt content and HVOF deposition process on the cavitation erosion resistance of WC-Co coatings. **Wear**, [s. l.], v. 398–399, p. 209–219, 2018.

LARKIN, P. **Infrared and Raman Spectroscopy - 1st Edition**. [S. l.], 2011. Disponível em: <https://www.elsevier.com/books/infrared-and-raman-spectroscopy/larkin/978-0-12-386984-5>. Acesso em: 4 jan. 2022.

LEE, C.-G. *et al.* A study on the tribological characteristics of graphite nano lubricants. **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 85–90, 2009.

Li J, Feng D, Liang Y, Xia Y, Liu W. Synthesis and tribological behavior of ionic liquid substituted fluoroalkoxycyclophosphazene derivatives in steel-steel contacts. *Ind Lubr Tribol* 2010; 62:161–7. doi:10.1108/00368791011034548.

LI, Y. *et al.* Corrosion fatigue behavior of additively manufactured biodegradable porous iron. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 156, p. 106–116, 2019.

LIGUORI, D. S. de A. Preparação e caracterização de organo-argila nanoestruturada. [s. l.], 2019. Disponível em: <https://repositorio.unb.br/handle/10482/38679>. Acesso em: 4 mar. 2022.

Liu W, Ye C, Gong Q, Wang H, Wang P. Tribological Performance of Room-Temperature Ionic Liquids as Lubricant. *Tribol Lett* 2002; 13:81–5. doi:10.1023/A:1020148514877.

LIU, G. *et al.* Enhancing AW/EP property of lubricant oil by adding nano Al/Sn particles. **Tribology Letters**, [s. l.], v. 18, n. 1, p. 85–90, 2005.

LIU, H.; YU, H. Ionic liquids for electrochemical energy storage devices applications. **Journal of Materials Science & Technology**, [s. l.], v. 35, n. 4, p. 674–686, 2019.

LIU, W. *et al.* Tribological Performance of Room-Temperature Ionic Liquids as Lubricant. **Tribology Letters**, v. 13, n. 2, p. 81–85, 2002.

LIU, X. *et al.* Tribological performance of phosphonium based ionic liquids for an aluminum-on-steel system and opinions on lubrication mechanism. **Wear**, [s. l.], v. 261, n. 10, p. 1174–1179, 2006.

LIU, Y. B. *et al.* Friction and wear of aluminium-graphite composites: the smearing process of graphite during sliding. **Wear**, [s. l.], v. 159, n. 2, p. 201–205, 1992.

LUZ, A. B; LINS, F. A. F. **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**. [S. l.]: CETEM/MCT, 2008. *E-book*. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/522>. Acesso em: 30 jun. 2022.

LYU, Y., Wear between Wheel and Rail: A Pin-on-Disc Study of Environmental Conditions and Iron Oxides; **Wear**, v. 328 -329, p. 277-285, 2015.

MACHADO, J. **Análise de Falhas em Martelos Oscilantes dos Desfibradores da Indústria Sucroalcooleira da Região Norte-Nordeste**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 13-25p. 2008.

MADANKAR, C. S.; PRADHAN, S.; NAIK, S. N. Parametric study of reactive extraction of castor seed (*Ricinus communis* L.) for methyl ester production and its potential use as bio lubricant. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 43, p. 283–290, 2013.

MAGALHÃES, D. *et al.* Hydrophobic ionic liquids at liquid and solid interfaces. **Tribology International**, 2018 (no preto).

MAHMOUD, O. *et al.* Using Ferric Oxide and Silica Nanoparticles To Develop Modified Calcium Bentonite Drilling Fluids. **SPE Drilling & Completion**, [s. l.], v. 33, n. 01, p. 12–26, 2017.

MALAYOGLU, Ugur *et al.* An investigation into the mechanical and tribological properties of plasma electrolytic oxidation and hard-anodized coatings on 6082 aluminum alloy. **Materials Science and Engineering: A**, [s. l.], v. 528, n. 24, p. 7451–7460, 2011.

MALAYOGLU, Ugur *et al.* An investigation into the mechanical and tribological properties of plasma electrolytic oxidation and hard-anodized coatings on 6082 aluminum alloy. **Materials Science and Engineering: A**, [s. l.], v. 528, n. 24, p. 7451–7460, 2011.

MÄNTYRANTA, A. *et al.* Tribocorrosion behaviour of two low-alloy steel grades in simulated waste solution. **Tribology International**, [s. l.], v. 138, p. 250–262, 2019.

MARSZALL, M. P.; KALISZAN, R. Application of ionic liquids in liquid chromatography. *Crit. Rev. Anal. Chem.* v.37, p.127. 2007.

MASSOUD, T. *et al.* Effect of ZDDP on lubrication mechanisms of linear fatty amines under boundary lubrication conditions. **Tribology International**, [s. l.], v. 141, p. 105954, 2020.

MASSOUD, T. *et al.* Effect of ZDDP on lubrication mechanisms of linear fatty amines under boundary lubrication conditions. **Tribology International**, [s. l.], v. 141, p. 105954, 2020.

MATTEDI, S. *et al.* High-pressure CO₂ solubility in N-methyl-2-hydroxyethylammonium protic ionic liquids. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 56, n. 3, p. 224–230, 2011.

METALLURGICAL ENGINEERING; MECHANICAL ENGINEERING. **Wear of some single-phase copper-base alloys**. v. 197, 17-37p. 1996.

MIYAJIMA, M.; MATSUMOTO, K.; KITAMURA, K. Characterization of Tribochemical Reactions on Steel Surfaces. [s. l.], n. 114, p. 7, 2017.

MOBASHER, A. *et al.* Effect of MWCNTs/Talc powder nanoparticles on the tribological and thermal conductivity performance of calcium grease. **Industrial Lubrication and Tribology**, [s. l.], v. 72, n. 1, p. 9–14, 2019.

MOLAIE, M. M.; AKBARI, J.; MOVAHHEDY, M. R. Ultrasonic assisted grinding process with minimum quantity lubrication using oil-based nanofluids. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, p. 212–222, 2016.

MONIKANDAN, V. V.; RAJENDRAKUMAR, P. K.; JOSEPH, M. A. High temperature tribological behaviors of aluminum matrix composites reinforced with solid lubricant particles. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, [s. l.], v. 30, n. 5, p. 1195–1210, 2020.

MOORE, M.A.; KING, F.S. Abrasive Wear of Brittle Solids. **Wear**, v.60, p.123-140,1980.

MORÓN, R. C. *et al.* Friction and Reciprocating Wear Behavior of Borided AISI H13 Steel Under Dry and Lubricated Conditions. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [s. l.], 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11665-020-04957-w>. Acesso em: 27 jul. 2020.

MORRIS, G. E.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. Polymer depressants at the talc-water interface: adsorption isotherm, microflotation and electrokinetic studies. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 67, n. 1, p. 211–227, 2002.

MÜLLER, B. *et al.* Atomic layer deposited TiO₂ protects porous ceramic foams from grain boundary corrosion. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 106, p. 35–42, 2016.

NAKAYAMA, K.; MARTIN, J.-M. Tribochemical reactions at and in the vicinity of a sliding contact. **Wear**, [s. l.], v. 261, n. 3, p. 235–240, 2006.

NAMLI, M.; GULER, E. Effect of Bentonite Slurry Pressure on Interface Friction of Pipe Jacking. **Journal of Pipeline Systems Engineering and Practice**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 04016016, 2017.

NATHAN, C. C. Corrosion Inhibitors. In: OLEN L. R. J. **Theoretical aspects of corrosion inhibitors and inhibition**. National Association of corrosion Engineers, 1973.

NETO, A.; DE, M. P. Hidrogéis de poliacrilamida e bentonita: síntese, caracterização e aplicação na agricultura. [s. l.], 2010. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/19098>. Acesso em: 30 jun. 2022.

NORTON, R. **Projeto de Máquinas**. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 409 – 428p. 2004

OLIVEIRA, T. R. C.; PAIVA, M. P. Technological characterization of talc ore from caçapava do sul, RS-Brazil for development of a process route. **Holos**, [s. l.], v. 6, p. 147–161, 2017.

ORTEGA VEGA, M. R. *et al.* Oleate-Based Protic Ionic Liquids As Lubricants for Aluminum 1100. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 57, n. 37, p. 12386–12396, 2018.

ORTEGA VEGA, M. R. *et al.* Toxicity of oleate-based amino protic ionic liquids towards *Escherichia coli*, *Danio rerio* embryos and human skin cells. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], p. 126896, 2021.

PAMIES, R. *et al.* Antiwear performance of ionic liquid+graphene dispersions with anomalous viscosity-temperature behavior. **Tribology International**, [s. l.], v. 122, p. 200–209, 2018.

PANG, H. *et al.* Characterization of diamond-like carbon films by SEM, XRD and Raman spectroscopy. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 256, n. 21, p. 6403–6407, 2010.

PAPAVINASAM, S. Corrosion Inhibitors. Ch. 71. In: **Uhlig's Corrosion Handbook, Third Edition**. Ed. R.W. Review ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, p. 1021–1032. 2011.

PATEL, A.; GUO, H.; IGLESIAS, P. Study of the Lubricating Ability of Protic Ionic Liquid on an Aluminum–Steel Contact. **Lubricants**, [s. l.], v. 6, n. 3, p. 66, 2018.

PEJAKOVIĆ, V.; KRONBERGER, M.; KALIN, M. Influence of temperature on tribological behaviour of ionic liquids as lubricants and lubricant additives. **Lubrication Science**, [s. l.], v. 26, n. 2, p. 107–115, 2014.

PIMENOV, S. M. *et al.* Femtosecond laser surface texturing of diamond-like nanocomposite films to improve tribological properties in lubricated sliding. **Diamond and Related Materials**, [s. l.], v. 93, p. 42–49, 2019.

PIMENOV, S. M. *et al.* Femtosecond laser surface texturing of diamond-like nanocomposite films to improve tribological properties in lubricated sliding. **Diamond and Related Materials**, [s. l.], v. 93, p. 42–49, 2019.

POGOSIAN, A. K.; MARTIROSYAN, T. R. Impact of Surfactant Structure on the Tribological Properties of Bentonite-Based Greases. **Journal of Tribology**, [s. l.], v. 129, n. 4, p. 920–922, 2007.

PONTES, I. V., A., S. L. Talco. *Em: ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS – CETEM/2005*, 2005, Rio de Janeiro - RJ. **Anais [...]**. Rio de Janeiro - RJ: [s. n.], 2005. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/1086>. Acesso em: 27 jul. 2022.

PRASAD, B. K. *et al.* Effects of Some Solid Lubricants Suspended in Oil Toward Controlling the Wear Performance of a Cast Iron. **Journal of Tribology**, [s. l.], v. 132, n. 4, 2010. Disponível em: <https://asmedigitalcollection.asme.org/tribology/article/132/4/041602/468702/Effects-of-Some-Solid-Lubricants-Suspended-in-Oil>. Acesso em: 30 mar. 2020.

PRASAD, B. K. Influence of Suspended Talc Particles in Oil and Nature of Material Microconstituents on Sliding Wear Characteristics of Cast Iron and Zinc-based Alloy. **Canadian Metallurgical Quarterly**, [s. l.], v. 48, n. 4, p. 455–464, 2009.

PROFITO, F. J. **Modelagem unidimensional do regime misto de lubrificação aplicada a superfícies texturizadas**. 2011. Mestrado em Engenharia de Controle e Automação Mecânica - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3152/tde-29112010-155407/>. Acesso em: 19 out. 2021.

QI, C. *et al.* Crystal structure and magnetic property of a metal-organic framework (MOF) containing double-stranded chain with metallomacrocycles and dinuclear Mn(II) subunits. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 1–3, n. 891, p. 357–363, 2008.

QU, J. *et al.* Ionic Liquids as Novel Lubricants and Additives for Diesel Engine Applications. **Tribology Letters**, [s. l.], v. 35, n. 3, p. 181–189, 2009.

QUINN, T. F. J. NASA Interdisciplinary Collaboration in Tribology. [s. l.], p. 118, 1983.

RAHMAN, M. H. *et al.* Water-Based Lubricants: Development, Properties, and Performances. **Lubricants**, [s. l.], v. 9, n. 8, p. 73, 2021.

RAJ, A. *et al.* IR, Raman and SERS spectra of 2-(methoxycarbonylmethylsulfanyl)-3,5-dinitrobenzene carboxylic acid. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 20, p. 549–559, 2009.

RAJA, P. B. *et al.* Indole Alkaloids of *Alstonia angustifolia* var. *latifolia* as Green Inhibitor for Mild Steel Corrosion in 1 M HCl Media, **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 22, n. 4, pp 1072-1078, 2013.

RANA, U. A. *et al.* Toward protic ionic liquid and organic ionic plastic crystal electrolytes for fuel cells. **Electrochimica Acta**, ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY State of the Art and Future Perspectives On the occasion of the International Year of Chemistry (2011). v. 84, p. 213–222, 2012.

REDDY, A. S. *et al.* Wear and seizure of binary Al–Si alloys. **Wear**, [s. l.], v. 171, n. 1, p. 115–127, 1994.

RIGNEY, D. A. *et al.* Wear processes in sliding systems. **Wear**, [s. l.], v. 100, n. 1, p. 195–219, 1984.

ROBERGE, P. R. **Handbook of Corrosion Engineering**. New York, NY: The McGraw-Hill Companies, Inc., 2000.

RODRIGUES, A. O.; ANGÉLICA, R. S.; PAZ, S. P. A. DIFERENCIAÇÃO CATIÔNICA DE BENTONITAS POR INFRAVERMELHO: UM ESTUDO DOS EFEITOS DA HIDRATAÇÃO DOS CÁTIONS TROCÁVEIS. **Química Nova**, [s. l.], v. 44, p. 272–277, 2021.

ROJAS-CAMPANUR, M. *et al.* Tribological Performance of Rosin Acid Additives in Water Based Lubricants. **Tribology Online**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 29–33, 2007.

ROTENBERG, B.; PATEL, A. J.; CHANDLER, D. Molecular Explanation for Why Talc Surfaces Can Be Both Hydrophilic and Hydrophobic. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 133, n. 50, p. 20521–20527, 2011.

RUDENKO, P.; BANDYOPADHYAY, A. Talc as friction reducing additive to lubricating oil. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 276, p. 383–389, 2013.

RUGGIERO, A. *et al.* Tribological characterization of vegetal lubricants: Comparative experimental investigation on *Jatropha curcas* L. oil, Rapeseed Methyl Ester oil, Hydrotreated Rapeseed oil. **Tribology International**, [s. l.], v. 109, p. 529–540, 2017.

SAINI, V. *et al.* Potential exploration of nano-talc particles for enhancing the anti-wear and extreme pressure performance of oil. **Tribology International**, [s. l.], v. 151, p. 106452, 2020.

SANES, J. *et al.* Synergy between graphene and ionic liquid lubricant additives. **Tribology International**, [s. l.], v. 116, p. 371–382, 2017.

SANTOS, Pedro Bell *et al.* Wear performance and osteogenic differentiation behavior of plasma electrolytic oxidation coatings on Ti-6Al-4V alloys: Potential application for bone tissue repairs. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 417, p. 127179, 2021.

SANTOS, Pedro Bell *et al.* Wear Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Ti-6Al-4V Eli Alloy Processed by Additive Manufacturing. **Metals**, [s. l.], v. 12, n. 7, p. 1070, 2022.

SANYAL, B.; **Organic Compounds as Corrosion Inhibitors in Different Environments** – a Review, *Progress in Organic Coatings*, v. 9 n. 2, pp 165 – 236, 1981.

SARAN, O. *et al.* Protic Ionic Liquids as Lubricant Additives. *Em: ASME 2021 INTERNATIONAL MECHANICAL ENGINEERING CONGRESS AND EXPOSITION, 2022. Anais [...]*. [S. l.]: American Society of Mechanical Engineers Digital Collection, 2022. Disponível em: <https://asmedigitalcollection.asme.org/IMECE/proceedings/IMECE2021/85574/V003T03A063/1132573>. Acesso em: 25 jul. 2022.

SAURÍN, N. *et al.* Carbon nanophases in ordered nanofluid lubricants. **Wear**, [s. l.], v. 376–377, p. 747–755, 2017.

SAURÍN, N. *et al.* Study of the effect of tribo-materials and surface finish on the lubricant performance of new halogen-free room temperature ionic liquids. **Applied Surface Science**, v. 366, p. 464–474, 2016.

SCHATZBERG, P. **Investigation of Sorbents for Removing Oil Spills from Waters**. [S. l.]: NAVAL SHIP RESEARCH AND DEVELOPMENT LAB ANNAPOLIS MD, 1971. Disponível em: <https://apps.dtic.mil/sti/citations/AD0742950>. Acesso em: 20 out. 2021.

SCHEMMEL, I, *et. al.* Microstrutural aspects determinig the adhesive wear of tool steels. **Wear**, v. 260, p.1028-1034. 2006.

SCHMITZHAUS, T. E. *et al.* An amino-based protic ionic liquid as a corrosion inhibitor of mild steel in aqueous chloride solutions. **Materials and Corrosion**, [s. l.], p. maco.201911347, 2020a.

SCHMITZHAUS, T. E. *et al.* Localized corrosion behavior studies by SVET of 1010 steel in different concentrations of sodium chloride containing [m-2HEA][OI] ionic liquid as corrosion inhibitor. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 419, p. 140385, 2022.

SCHMITZHAUS, T. E. *et al.* N-methyl-2-hydroxyethylammonium oleate ionic liquid performance as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid medium. **Materials and Corrosion**, [s. l.], v. 71, n. 11, p. 1885–1902, 2020b.

SCHMITZHAUS, T. E. Líquidos iônicos como inibidores de corrosão: desempenho e mecanismos de atuação. [s. l.], 2020. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/214549>. Acesso em: 26 jul. 2022.

SHI, Y.; LARSSON, R. Non-corrosive, and Biomaterials Protic Ionic Liquids with High Lubricating Performance. **Tribology Letters**, [s. l.], v. 63, n. 1, p. 1, 2016.

SHIGLEY, J. E.; MISCHKE C.R.; BUDYNAS, R. G. **Projeto de Engenharia Mecânica**. 7ª. ed. Porto Alegre. Bookman, 960 p. 2005.

SHUMALTZ, G. **Technische Oberfläche**. Beuth Verlag, Berlin, 1985.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, [s. l.], v. 3, n. 1, 2008. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/view/77>. Acesso em: 28 jul. 2022.

SINHA, M. K. et al. Application of eco-friendly nanofluids during grinding of Inconel 718 through small quantity lubrication. **Journal of Cleaner Production**, v. 141, p. 1359–1375, 2017.

SONG, H.-J.; LI, N. Frictional behavior of oxide graphene nanosheets as water-base lubricant additive. **Applied Physics A**, [s. l.], v. 105, n. 4, p. 827–832, 2011.

SOUZA, M. F., **Influência do Uso de Lubrificantes no Processo de Estampagem Profunda com Chapas Espessas de Aço**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas, 18-19p, 2007.

SPIKES, H. A. Film-forming additives - direct and indirect ways to reduce friction.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. **Engineering tribology**. 3rd eded. Amsterdam; Boston: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.

STEMMER, P.; FISCHER, A. Pathways of Dissipation of Frictional Energy under Boundary Lubricated Sliding Wear of Martensitic Materials. **Lubricants**, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 34, 2018.

STOLTE, S. et al. Ionic liquids as lubricants or lubrication additives: An ecotoxicity and biodegradability assessment. **Chemosphere**, v. 89, n. 9, p. 1135–1141, 2012.

STRIECK CURVES IN RECIPROCATING TEST. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/test-and-measurement/tribometers-and-mechanical-testers/striebek-curves-in-reciprocating-test.html>. Acesso em: 20 maio 2022.

SU, Y.; GONG, L.; CHEN, D. An investigation on tribological properties and lubrication mechanism of graphite nanoparticles as vegetable-based oil additive. **Journal of Nanomaterials**, [s. l.], v. 16, n. 1, p. 203:203, 2015.

SWAIN, M.V. Microscopic Observations of Abrasive Wear of Polycrystalline Alumina, **Wear**, v.35, p.185-189, 1975.

TAGHAVIKISH, M. *et al.* Polymeric Ionic Liquid Nanoparticle Emulsions as a Corrosion Inhibitor in Anticorrosion Coatings. **ACS Omega**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 29–40, 2016.

TANG, Z.; LI, S. A review of recent developments of friction modifiers for liquid lubricants (2007–present). **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, [s. l.], v. 18, n. 3, p. 119–139, 2014.

TEDESCO, N. Caracterização do Comportamento de Desgaste de Cerâmicas de Alumina Densa: Efeitos de Parâmetros do Ensaio do Tipo Pino no Disco. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, 2010. 18-74p.

TOMALA, A. *et al.* Tribological properties of additives for water-based lubricants. **Wear**, [s. l.], v. 269, n. 11, p. 804–810, 2010.

TOMANIK, E., **Modelamento do Desgaste por Deslizamento em Anéis de Pistão de Motores de Combustão Interna**. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Politécnica de São Paulo, 3-21p. 2000.

TOSIN, M. C. *et al.* Deposition of diamond and diamond-like carbon nuclei by electrolysis of alcohol solutions. **Applied Surface Science**, [s. l.], n. 144–145, p. 260–264, 1999.

TUKTAROV, A. R. *et al.* Synthesis and Tribological Properties of Sulfur-Containing Methanofullerenes. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, [s. l.], v. 22, n. 4, p. 397–403, 2014.

VASIĆ, B. *et al.* Two-dimensional talc as a van der Waals material for solid lubrication at the nanoscale. **Nanotechnology**, [s. l.], v. 32, n. 26, p. 265701, 2021.

VATAVUK, J. **Mecanismos de Desgaste em Anéis de Pistão e Cilindros de Motores de Combustão Interna**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Escola Politécnica, USP, São Paulo, 1994. 10-31p.

VEGA, Maria Rita Ortega *et al.* Protic Ionic Liquids Used as Metal-Forming Green Lubricants for Aluminum: Effect of Anion Chain Length. **Materials Research**, [s. l.], v. 20, n. 3, p. 675–687, 2017.

VEKARIYA, R. L. A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 227, p. 44–60, 2017.

VERDI, J. **Dispositivo Pino-Sobre-Disco para Análise de Desgaste na Presença de Diesel e Biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2011. 64-73p.

VINGSBO, O.; HOGMARK, S. Wear of Steels. **ASM Materials Science Seminar on Fundamentals of Friction and Wear of Materials**. 1980, Pittsburg, Pennsylvania, Metals Park, 1981. 373-408p.

VRAČAR, L. M.; DRAŽIĆ, D. M. Adsorption and corrosion inhibitive properties of some organic molecules on iron electrode in sulfuric acid. **Corrosion Science**, v. 44, n. 8, p. 1669–1680, 2002.

WACHTER, A. Sodium Nitrite as Corrosion Inhibitor for Water. **Industrial & Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 37, n. 8, p. 749–751, 1945.

WALLQVIST, V. *et al.* Influence of Wetting and Dispersing Agents on the Interaction between Talc and Hydrophobic Particles. **Langmuir**, [s. l.], v. 25, n. 12, p. 6909–6915, 2009.

WATANABE, M. *et al.* Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 117, n. 10, p. 7190–7239, 2017.

WU, J. *et al.* Poly (ionic liquid)s as lubricant additives with insight into adsorption-lubrication relationship. **Tribology International**, [s. l.], v. 165, p. 107278, 2022.

XHANARI, K. *et al.* Green corrosion inhibitors for aluminium and its alloys: a review. **RSC Advances**, v. 7, n. 44, p. 27299–27330, 2017.

XIAO, H. *et al.* Film Thickness of Ionic Liquids Under High Contact Pressures as a Function of Alkyl Chain Length. **Tribology Letters**, [s. l.], v. 41, n. 2, p. 471–477, 2011.

XIE, H. *et al.* Lubrication performance of MoS₂ and SiO₂ nanoparticles as lubricant additives in magnesium alloy-steel contacts. **Tribology International**, [s. l.], v. 93, p. 63–70, 2016.

XIE, H. *et al.* Tribological properties of carbon nanotube/SiO₂ combinations as water-based lubricant additives for magnesium alloy. **Journal of Materials Research and Technology**, [s. l.], 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2238785421002052>. Acesso em: 2 mar. 2021.

XING, S. *et al.* Effect of cerium on abrasive wear behaviour of hardfacing alloy. **Journal of Rare Earths**, [s. l.], v. 30, n. 1, p. 69–73, 2012.

YASUDA, T.; WATANABE, M. Protic ionic liquids: Fuel cell applications. **MRS Bulletin**, v. 38, n. 07, p. 560–566, 2013.

ZADAKA-AMIR, D.; BLEIMAN, N.; MISHAEL, Y. G. Sepiolite as an effective natural porous adsorbent for surface oil-spill. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 169, p. 153–159, 2013.

ZAREH-DESARI, B.; DAVOODI, B. Assessing the lubrication performance of vegetable oil-based nano-lubricants for environmentally conscious metal forming processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 135, p. 1198–1209, 2016.

ZHAN, Y. Z.; ZHANG, G. Mechanical Mixing and Wear-Debris Formation in the Dry Sliding Wear of Copper Matrix Composite. **Tribology Letters**, [s. l.], v. 17, n. 3, p. 581–592, 2004.

ZHANG, L. *et al.* Frictional dependence of graphene and carbon nanotube in diamond-like carbon/ionic liquids hybrid films in vacuum. **Carbon**, [s. l.], v. 80, p. 734–745, 2014.

ZHANG, Q.; HUA, Y. Corrosion inhibition of aluminum in hydrochloric acid solution by alkylimidazolium ionic liquids. **Materials Chemistry and Physics**, v. 119, n. 1–2, p. 57–64, 2010.

ZHANG, Z. J.; SIMIONESIE, D.; SCHASCHKE, C. Graphite and Hybrid Nanomaterials as Lubricant Additives. **Lubricants**, [s. l.], v. 2, n. 2, p. 44–65, 2014.

ZHAO, J. *et al.* Using Green, Economical, Efficient Two-Dimensional (2D) Talc Nanosheets as Lubricant Additives under Harsh Conditions. **Nanomaterials**, [s. l.], v. 12, n. 10, p. 1666, 2022.

ZHENG, D.; JU, C.; SU, T. An Amino Acid Functionalized Ionic Liquid as A Multifunctional Lubricant Additive in Water-Glycerol. **Journal of Oleo Science**, [s. l.], v. 70, n. 11, p. 1623–1630, 2021.

ZHENG, D.; SU, T.; JU, C. Influence of ecofriendly protic ionic liquids on the corrosion and lubricating properties of water-glycol. **Tribology International**, [s. l.], v. 165, p. 107283, 2022.

ZUIN, A. *et al.* Lipophilic magnetite nanoparticles coated with stearic acid: A potential green and low-cost way to improve thermal stability and tribological properties of fully formulated low viscosity engine oils. **Tribology International**, [s. l.], v. 146, p. 106209, 2020.

VEGA, Maria Rita Ortega *et al.* Protic Ionic Liquids Used as Metal-Forming Green Lubricants for Aluminum: Effect of Anion Chain Length. **Materials Research**, [s. l.], v. 20, n. 3, p. 675–687, 2017.

APÊNDICE A – ENSAIOS COMPLEMENTARES

Ensaio Iniciais para seleção do PIL estudado.

Inicialmente, foram realizados ensaios com diferentes moléculas de PIL:

- B-2HEAOL;
- m-2HEAOL;
- 2HEAOL.

Os ensaios foram realizados utilizando a metodologia apresentada anteriormente, nas concentrações de 1 % em peso e 3% em peso. Conforme demonstrado pela Figura 43, os ensaios na concentração de 3% no m-2HEAOL apresentaram o menor volume desgastado, ou seja, a melhor performance. Assim essa molécula e essa concentração foram as escolhidas para os demais ensaios.

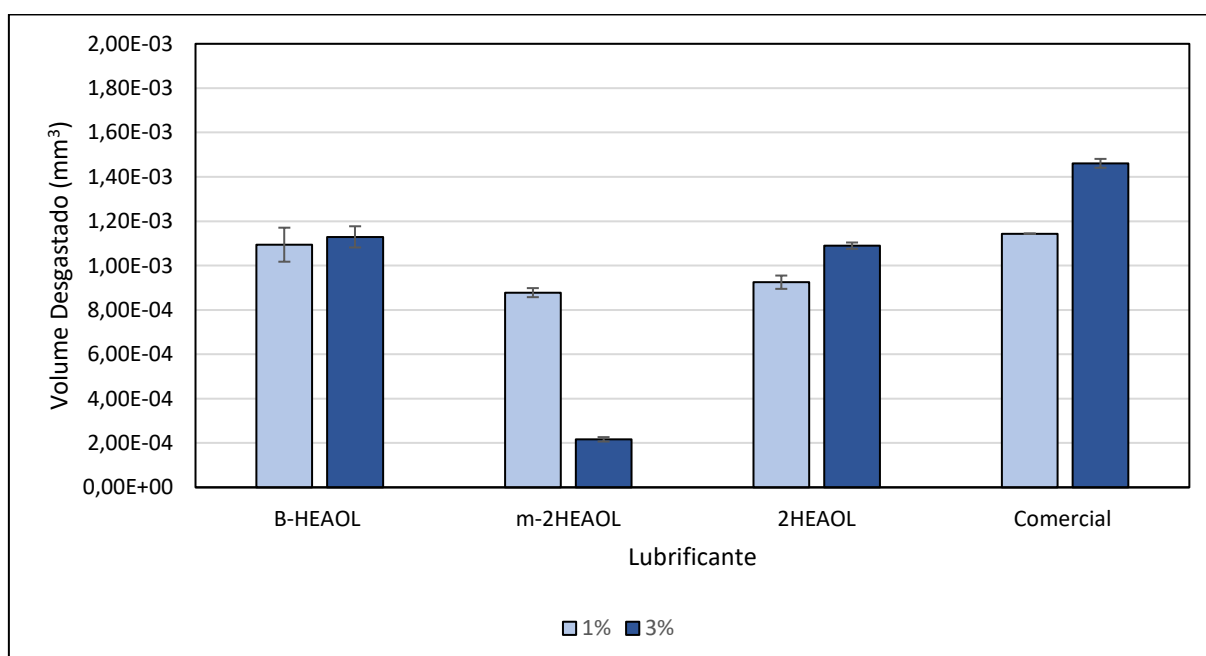


Figura 43: Ensaio de desgaste iniciais.

Formulações contendo o aditivo comercial e bentonita

Realizaram-se ensaios lubrificadores com formulações contendo aditivo comercial e partículas de bentonita, nas concentrações propostas no item 5.2.

De maneira similar aos resultados encontrados para o talco (Figura 22), essas partículas promoveram a diminuição do volume desgastado. Porém, esse aumento de performance não foi incorporado às formulações contendo m-2HEAOL. Possivelmente o mecanismo seja similar ao descrito no item 4.2.3.

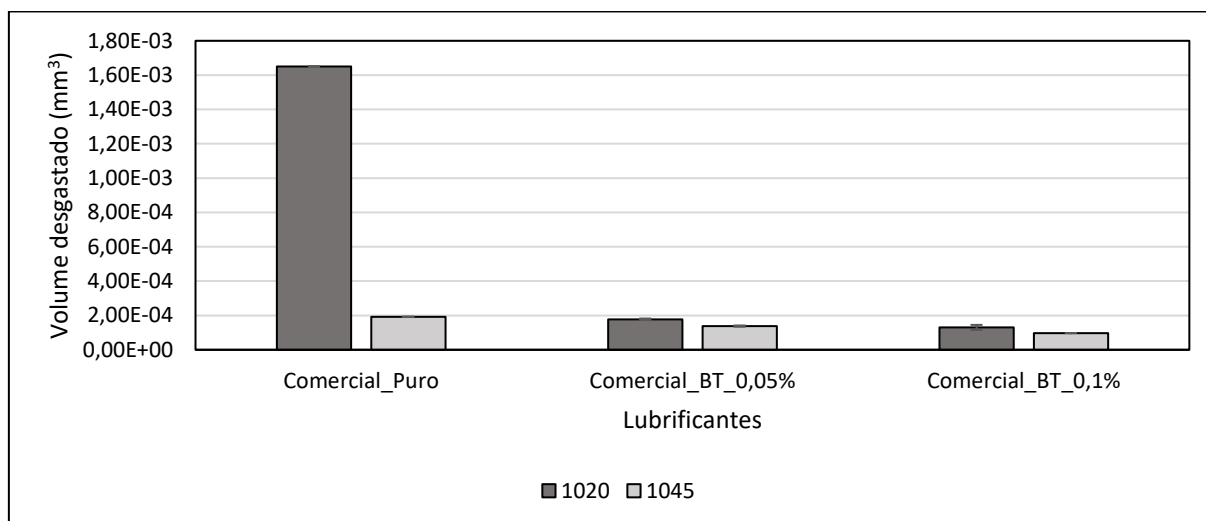


Figura 44: Volume desgastado dos ensaios lubrificadores com aditivo comercial e bentonita.