

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS -  
PPGCEM

AVALIAÇÃO TRIBOLÓGICA DE ÓLEO VEGETAL DE PALMA COM  
NANOPARTÍCULAS DE COBRE E NANOTUBOS DE CARBONO

JAMISDEAN SALES DOS SANTOS

MANAUS – AM

2024

JAMISDEAN SALES DOS SANTOS

AVALIAÇÃO TRIBOLÓGICA DE ÓLEO VEGETAL DE PALMA COM  
NANOPARTÍCULAS DE COBRE E NANOTUBOS DE CARBONO

Dissertação de Mestrado apresentado  
como um dos requisitos para o  
cumprimento das exigências para  
obtenção do título de Mestre em Ciência  
e Engenharia de Materiais pela  
Universidade Federal do Amazonas.

Orientador: Dr. José Costa De Macêdo Neto

MANAUS - AM

2024

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

S237a Santos, Jamisdean Sales  
Avaliação Tribológica de Óleo Vegetal de Palma com  
Nanopartículas de Cobre e Nanotubos de Carbono / Jamisdean  
Sales Santos . 2024  
88 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: José Costa De Macêdo Neto  
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -  
Universidade Federal do Amazonas.

1. óleo de palma. 2. biolubrificante. 3. nanopartículas. 4.  
mecanismos de desgaste. I. Macêdo Neto, José Costa De. II.  
Universidade Federal do Amazonas III. Título

## **AGRADECIMENTOS**

Toda honra e toda gloria ao Senhor nosso Deus, pois muito sem ele não é nada.

À minha mãe, Marcia Cristina da Mota Sales e à minha avó, Rosa da Mota Sales, que desde o berço me guardou, me cuidou e me ensinou o caminho correto a percorrer, tudo é para elas e por elas.

Aos meus orientadores, professor doutor José Costa de Macedo Neto, professor doutor Marcos Dantas e o pesquisador doutor Flávio Freitas que caminharam junto para o desenvolvimento desse projeto.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Amazonas – FAPEAM, por meio do projeto PÓSGRAD que fomentou o desenvolvimento desse trabalho.

E a todos aqueles que de forma direta e indireta impulsionaram e nos ajudaram com o desenvolvimento e conclusão de mais uma etapa na escola da vida.

## RESUMO

Este trabalho buscou investigar biolubrificantes com potencial aplicação como óleo lubrificante e como redutor de atrito e desgaste. Sua composição possui nanopartículas de nanotubos de carbono (NTC) e nanopartículas de cobre (NCu) em concentração de 0,5% suspensas em óleo vegetal de palma (dendê) modificados quimicamente via amidação e esterificação. Para avaliação da modificação química do óleo foi realizada a espectroscopia de absorvância de infravermelho por transformada de Fourier - FTIR. Para a caracterização das temperaturas iniciais e finais de degradação térmica foi realizada a análise termogravimétrica – TGA/DTG. Para medição do coeficiente de atrito foi usado um tribômetro SRV-4® com condições e parâmetros controladas. A remoção de material e mecanismos de desgastes da superfície foram determinados por microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS) e perfilometria óptica 3D sem contato. Com a modificação química houve uma redução nos valores das temperaturas iniciais de degradação das amostras de base butil e amida, apenas a amostra de base metil apresentou maior estabilidade térmica que a amostra bruta. O menor coeficiente de atrito (COF) obtido foi o da amostra metílica sem nanopartículas. O maior COF obtido foi o da amostra amida com NPCu. O MEV identificou que os principais mecanismos de desgaste nos corpos foram por meio da abrasão, adesão e deformação plástica. Na perfilometria foi visto que a amostra de base metil sem nanopartículas propiciou uma redução em mais de 55% no volume removido do corpo em comparação com as demais amostras.

**Palavras chave:** óleo de palma; biolubrificante; nanopartículas; mecanismos de desgaste.

## ABSTRACT

This study aimed to investigate biolubricants with potential application as lubricating oil and as a friction and wear reducer. Its composition contains carbon nanotube nanoparticles (CNT) and copper nanoparticles (NCu) at a concentration of 0.5% suspended in palm vegetable oil (dendê) chemically modified via amidation and esterification. Fourier transform infrared absorbance spectroscopy - FTIR was performed to evaluate the chemical modification of the oil. Thermogravimetric analysis - TGA/DTG was performed to characterize the initial and final temperatures of thermal degradation. An SRV-4® tribometer with controlled conditions and parameters was used to measure the coefficient of friction. Material removal and surface wear mechanisms were determined by scanning electron microscopy (SEM/EDS) and non-contact 3D optical profilometry. With the chemical modification, there was a reduction in the values of the initial degradation temperatures of the butyl and amide-based samples, with only the methyl-based sample showing greater thermal stability than the raw sample. The lowest coefficient of friction (COF) obtained was that of the methyl sample without nanoparticles. The highest COF obtained was that of the amide sample with NPCu. The SEM identified that the main wear mechanisms in the bodies were through abrasion, adhesion and plastic deformation. In the profilometry, it was seen that the methyl-based sample without nanoparticles provided a reduction of more than 55% in the volume removed from the body compared to the other samples.

**Keywords:** palm oil; biolubricants; nanoparticles, wear mechanisms.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	1
<b>2. OBJETIVOS</b>	6
2.1 OBJETIVO GERAL	6
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
<b>3. QUESTÕES A SEREM RESPONDIDAS COM A DISSERTAÇÃO</b>	7
<b>4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	8
4.1 ÓLEO DE PALMA	8
4.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO LUBRIFICANTE VEGETAL	13
4.3 ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS	17
4.3.1 EFEITOS DAS NANOPARTÍCULAS NOS ÓLEOS	17
4.4 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DE ÓLEOS VEGETAIS	19
4.4.1 INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	20
4.4.2 TERMOGRAVIMETRIA E DERIVADA (TGA/DTG)	21
4.4.3 VISCOSIDADE	23
4.5 TRIBOLOGIA	24
4.5.1 TIPOS DE LUBRIFICAÇÃO	26
4.5.2 TIPOS DE DESGASTE	28
4.5.3 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS	31
4.6 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE	34
4.6.1 PERFILOMETRIA	34
<b>5. METODOLOGIA</b>	36
5.1 FLUXOGRAMA PROPOSTO PARA COMPREENSÃO DO ESTUDO	36
5.2 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE PALMA	37
5.3 NANOPARTÍCULAS	38
5.3.1 DISPERSÃO DAS NANOPARTÍCULAS NO LUBRIFICANTE	39
5.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	40
5.5 VISCOSIDADE	40
5.6 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS DOS BIOLUBRIFICANTES	40
5.7 CARACTERIZAÇÃO DO DESGASTE E TOPOGRAFIA DAS SUPERFÍCIES DOS CORPOS DE PROVA	42
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	43

6.1	MODIFICAÇÃO QUÍMICA .....	43
6.1.1	FTIR .....	43
6.1.2	TGA/DTG.....	47
6.1.3	VISCOSIDADE .....	50
6.1.4	DISPERSÃO DAS NANOPARTÍCULAS NO ÓLEO.....	52
6.2	ENSAIOS TRIBOLÓGICOS .....	56
6.2.1	COEFICIENTE DE ATRITO .....	56
6.2.2	SUPERFÍCIES DE DESGASTE.....	62
6.2.2.1	MEV/EDS.....	62
6.2.2.2	PERFILOMETRIA.....	70
7.	<b>CONCLUSÕES</b> .....	78
8.	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	81

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição da palma de óleo na África e sua dispersão pelo mundo. Fonte: (RIOS et al., 2012) .....	8
Figura 2 - Planta de dendezeiro, inflorescência e frutos. Fonte: (CANAVIEIRA, 2018).....	9
Figura 3 - Prensas (a) hidráulica e (b) Contínua; para extração mecânica de óleo. Fonte: (FAVARO et al., 2022) .....	11
Figura 4 - Esquema demonstrativo dos equipamentos usados na extração do óleo. Fonte: Adaptado de (FAVARO et al., 2022) .....	12
Figura 5 - Estruturas, componentes químicos e locais de reação de um óleo vegetal. Fonte: Adaptado de (HONARY; RICHTER, 2011).....	13
Figura 6 - Estrutura química do glicerol. Fonte: (HONARY; RICHTER, 2011) .....	14
Figura 7 - Várias rotas de modificação química para matérias primas com base de óleo vegetal. Fonte: Adaptado de (SHARMA; BIRESAW, 2017).....	15
Figura 8 - Transesterificação com metanol. Fonte: (ALMEIDA, 2016).....	16
Figura 9 - Exemplos de polióis usados para transesterificação de óleos vegetais. Fonte: Adaptado de (BIROVA; PAVLOCICOVA; CVENGROS, 2002) .....	16
Figura 10 - Diagrama esquemático dos efeitos das nanopartículas no lubrificante entre as superfícies de contato. Fonte: (GULZAR et al., 2016) .....	19
Figura 11 - Representação esquemática as regiões de radiação eletromagnéticas. Fonte: WEB. ....	20
Figura 12 - Representação esquemática dos componentes de um equipamento de TGA. Fonte: Adaptado de (AKASH; REHMAN, 2019).....	23
Figura 13 - Curva de Stribeck apresenta as diferentes zonas de evolução do coeficiente de atrito em função do parâmetro de lubrificação. Fonte: (JUSTE, 2012).....	26
Figura 14 - Ilustração esquemática dos regimes de lubrificação em relação às respectivas espessuras típicas de filmes lubrificantes (h), sendo (a) hidrodinâmico, (b) misto e (c) limítrofe. Fonte: (JUNIOR, 2022) .....	27
Figura 15 - Exemplos de superfícies conformantes e não conformantes. Fonte: (WIGGERS, 2021).....	28
Figura 16 - Diferentes configurações de tribômetros com carga e movimento indicados; (a) bola sobre disco, (b) pino sobre plano alternativo, (c) quatro esferas, (d) bloco sobre roda, (e) plano sobre plano, (f) pino em V. Fonte: (MENEZES et al., 2013).....	31

Figura 17 - Desenho esquemático do tribômetro layout pino sobre disco. Fonte: (MENEZES et al., 2013).....	33
Figura 18 - Diagrama esquemático um perfilômetro óptico. Fonte: (MENEZES et al., 2013)	35
Figura 19 - Fluxograma proposto com três etapas de Produção, Análises e Resultados. Fonte: (AUTOR, 2023).....	36
Figura 20 - Modelo esquemático de produção do biolubrificante. Fonte: (AUTOR, 2023) ....	37
Figura 21 – MEV das nanopartículas: (a) NTC, e (b) NCu; utilizadas. Fonte: (AUTOR, 2023) .....	38
Figura 22 - Tribômetro SRV-4® de movimento alternativo. Fonte: (DURANGO, 2016) .....	41
Figura 23 - Gráfico de FTIR do óleo vegetal de palma sem modificação química. Fonte: (AUTOR, 2023).....	44
Figura 24 - Gráficos de FTIR das amostras: (a) OPMQSNP - Metílico, (b) OPMQSNP - Butílico, e (c) OPMQSNP - Amida; sem nanopartículas. Fonte: (AUTOR, 2023) .....	45
Figura 25 - Gráficos de FTIR das amostras: (a) OPMQNPCu0,5% - Metílico, e (b) OPMQNTC0,5% - Metílico. Fonte: (AUTOR, 2023).....	46
Figura 26 - TGA/DTG do óleo vegetal de palma sem modificação química. Fonte: (AUTOR, 2023).....	48
Figura 27 - TGA/DTG das amostras: (a) OPMQSNP - Metílico, (b) OPMQSNP - Butílico, e (c) OPMQSNP - Amida. Fonte: (AUTOR, 2023).....	49
Figura 28 - TGA/DTG das amostras: (a) OPMQNPCu0,5% - Metílico, e (b) OPMQNTC0,5% - Metílico. Fonte: (AUTOR, 2023).....	50
Figura 29 - Comparativo de viscosidade dinâmica das amostras metílicas com e sem nanopartículas. Fonte: (AUTOR, 2023) .....	51
Figura 30 - Micrografias da amostra OPMQNCu0,5 – Metílico em momentos estacionários: (a) 0 hora, (d) 1 hora, (g) 2 horas e (j) 3 horas. Aumento de 100x. Fonte: (AUTOR, 2023) .....	53
Figura 31 - Micrografias da amostra OPMQNTC0,5 – Metílico em momentos estacionários: (a) 0 hora, (d) 1 hora, (g) 2 horas e (j) 3 horas. Fonte: (AUTOR, 2023) .....	54
Figura 32 - Gráfico de COF das amostras: (a) OPMQSNP - Amida, (b) OPMQSNP - Butílico, (c) OPMQSNP - Metílico, e (d) sem biolubrificante. Fonte: (AUTOR, 2023).....	57
Figura 33 - Gráfico de COF das amostras: (a) OPMQNPCu0,5% - Amida, (b) OPMQNTC0,5% - Amida, (c) OPMQNPCu0,5% - Butílico, (d) OPMQNTC0,5% - Butílico, (e) OPMQNPCu0,5% - Metílico, e (f) OPMQNTC0,5% - Metílico. Fonte: (AUTOR, 2023) .....	60
Figura 34 - Gráfico comparativo dos coeficientes de atrito obtidos. Fonte: (AUTOR, 2023) .	62

Figura 35 - MEV/EDS da trilha de desgaste da amostra OPMQSNP – Amida. Fonte: (AUTOR, 2023).....	63
Figura 36 - MEV/EDS da trilha de desgaste da amostra OPMQSNP – Butílico. Fonte: (AUTOR, 2023).....	64
Figura 37 - MEV/EDS da trilha de desgaste da amostra OPMQSNP – Metílico. Fonte: (AUTOR, 2023).....	65
Figura 38 - MEV/EDS da trilha de desgaste da amostra OPMQNPCu0,5% - Amida. Fonte: (AUTOR, 2023).....	66
Figura 39 - MEV/EDS da trilha de desgaste da amostra OPMQNTC0,5% - Amida. Fonte: (AUTOR, 2023).....	67
Figura 40 - MEV/EDS da trilha de desgaste da amostra OPMQNPCu0,5% - Butílico. Fonte: (AUTOR, 2023).....	68
Figura 41 - MEV/EDS da trilha de desgaste da amostra OPMQNTC0,5% - Butílico. Fonte: (AUTOR, 2023).....	68
Figura 42 - MEV/EDS da trilha de desgaste da amostra OPMQNPCu0,5% - Metílico. Fonte: (AUTOR, 2023).....	69
Figura 43 - MEV/EDS da trilha de desgaste da amostra OPMQNTC0,5% - Metílico. Fonte: (AUTOR, 2023).....	70
Figura 44 - Perfilometria 3D da área desgastada no disco com a amostra OPMQSNP – Amida. Fonte: (AUTOR. 2023) .....	71
Figura 45 - Perfilometria 3D da área desgastada no disco com a amostra OPMQSNP – Butílico. Fonte: (AUTOR. 2023) .....	72
Figura 46 - Perfilometria 3D da área desgastada no disco com a amostra OPMQSNP – Metílico. Fonte: (AUTOR. 2023) .....	72
Figura 47 - Perfilometria 3D da área desgastada no disco com a amostra OPMQNPCu0,5% - Amida. Fonte: (AUTOR. 2023).....	73
Figura 48 - Perfilometria 3D da área desgastada no disco com a amostra OPMQNTC0,5% - Amida. Fonte: (AUTOR. 2023).....	74
Figura 49 - Perfilometria 3D da área desgastada no disco com a amostra OPMQNPCu0,5% - Butílico. Fonte: (AUTOR. 2023).....	75
Figura 50 - Perfilometria 3D da área desgastada no disco com a amostra OPMQNTC0,5% - Butílico. Fonte: (AUTOR. 2023).....	75

Figura 51 - Perfilometria 3D da área desgastada no disco com a amostra OPMQNPCu0,5% - Metflico. Fonte: (AUTOR. 2023).....	76
Figura 52 - Perfilometria 3D da área desgastada no disco com a amostra OPMQNTC0,5% - Metflico. Fonte: (AUTOR. 2023).....	77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Regiões do infravermelho e seus alcances. ....	21
Tabela 2 - Diferentes tipos de mecanismos, definições e características de desgastes. ....	30
Tabela 3 - Diferentes normas adotadas para diferentes tipos de ensaios.....	32
Tabela 4 - Amostras produzidas por modificação química do óleo de palma.....	38
Tabela 5 - Propriedades das nanopartículas utilizadas. ....	38
Tabela 6 – Amostras produzidas. ....	39
Tabela 7 – Parâmetros e condições dos testes tribológicos. ....	41
Tabela 8 – Áreas de desgaste destacados na perfilometria.....	77

## LISTA DE ABREVIATURAS

- EUA – Estados Unidos da América
- AGRICE - Agricultura para Produtos Químicos e Energia
- CENPES - Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello
- UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
- ZnO – Óxido de Zinco
- HFRR - *High Frequency Reciprocating Rig* (Equipamento Alternativo de Alta Frequência)
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
- PI - Propriedade Intelectual
- TT - Transferência de Tecnologia
- hBN – Nitrato de Boro Hexagonal
- TiO<sub>2</sub> – Óxido de Titânio
- NP – Nanopartículas
- CMPO - *Chemical Modified Palm Oil* (Óleo de Palma Modificado Quimicamente)
- AW – *Antiwear* (Antidesgaste)
- EP – *Extreme Pressure* (Pressão Extrema)
- CuO – Óxido de Cobre
- MoS<sub>2</sub> – Sulfato de Molibdênio
- TPM - Trimetilolpropano
- WSD - *Wear Scar Diameter* (Diâmetro da Marca Desgastada)
- NTC – Nanotubo de Carbono
- FTIR – *Fourier Transformed Infrared* (Espectometria de Absorbância de Infravermelho por Transformada de Fourier)
- TGA - Termogravimetria
- DTG – Derivada da Termogravimetria
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- EDS – *Electronic Dispersive Scan* (Detector de Energia Dispersiva)
- POME – *Palm Oil Metil Ester* (Éster Metílico de Óleo de Palma)
- C - Carbono
- H<sub>2</sub>O - Água
- H – Hidrogênio

B - Boro  
PE - Pentaeritritol  
NPG - Neopentilglicol  
N&N – Nanociência e Nanotecnologia  
LaB<sub>6</sub> – Borato de Lantânio  
B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Trióxido de Boro  
FeB – Borato de Ferro  
CuNPs – *Copper Nanoparticles* (Nanopartículas de Cobre)  
SiC – Carboneto de Silício  
MPa/s - Mega Pascal por Segundo  
IR – *Infrared* (Infravermelho)  
EMR - Radiação Eletromagnética  
cm<sup>-1</sup> - Comprimento de onda  
E - Energia  
v - Frequência  
μm - Micrometro  
η - Viscosidade Absoluta  
ν - Viscosidade Cinemática  
ρ - Massa Específica  
μ - Coeficiente de Atrito  
COF – *Coefficient of Friction* (Coeficiente de Atrito)  
F ou Ft - Força Tangencial  
W ou Fn - Força Normal  
PA - Pensilvânia  
HD - Hidrodinâmico  
EHD - Elastohidrodinâmico  
V - Volume do Desgaste  
k - Coeficiente de Desgaste  
N - Carga Normal  
x - Distância de Deslizamento  
p - Tensão de Escoamento  
ASTM - *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana de Materiais e Testes)

DIN - *Deutsches Institut für Normung* (Instituto Alemão de Normas)

IP - *Ingress Protection* (Proteção de Entrada)

nm - Nanômetro

CCD - *Charge-Coupled Device* (Dispositivo de Carga Acoplada)

OP - Óleo de Palma

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Ácido Sulfúrico

h - Hora

NaCl - Cloreto de Sódio

OPMQSNP - Óleo de Palma Modificado Quimicamente Sem Nanopartículas

NCu - Nanopartículas de Cobre

CTNano/UFMG - Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da Universidade Federal de Minas Gerais

OPMQNTC - Óleo de Palma Modificado Quimicamente Com Nanotubos de Carbono

OPMQNPCu - Óleo de Palma Modificado Quimicamente Com Nanopartículas de Cobre

rpm - Rotação por Minuto

°C - Grau Celsius

n° - Numero

AISI - *American Iron and Steel Institute* (Instituto Americano do Ferro e do Aço)

Cu - Cobre

Be - Berílio

SAE - *Society of Automotive Engineers International* (Sociedade Internacional de Engenheiros Automotivos)

SRV - *Schwingung Reibung Verschleiß* (Oscilação Fricção e Desgaste)

CCI - *Coherence Correlation Interferometry* (Interferometria de Correlação e Coerência)

cP - CentiPoise

N - Newtons

## 1. INTRODUÇÃO

O esgotamento das reservas de petróleo bruto e o aumento nos preços do petróleo levaram a uma busca global inovadora pelo desenvolvimento e uso de lubrificantes alternativos para proteger a deterioração ambiental causada pelos óleos lubrificantes e seu derramamento descontrolado (RUGGIERO et al., 2017).

Apesar dos óleos minerais serem muito úteis na lubrificação de automóveis e máquinas, há uma preocupação mundial por causa dos efetivos riscos associados com lubrificantes de origem mineral, pois degradam-se lentamente e são tóxicos para a saúde, além de serem não renováveis e o seu descarte inadequado pode prejudicar a natureza a longo prazo (SYAHIR et al., 2017).

Então uma alternativa possível ao combustível fóssil é a utilização de óleos vegetais que são ambientalmente aceitáveis, altamente biodegradáveis e terem baixa toxicidade ecológica assim, no mundo todo, a atenção sobre a biodegradabilidade levou muitos fabricantes de lubrificantes para reconsiderar óleos vegetais como matéria-prima (CHEENKACHORN; FUNGTAMMASAN, 2010).

Alguns países, principalmente do continente asiático, como Índia, Malásia, Indonésia e a China têm gerado pesquisas e patentes sobre lubrificantes a partir de óleos vegetais comestíveis e não comestíveis com nanopartículas para aplicações em motores de automóveis e motocicletas, óleo de corte e processos de conformação.

A necessidade de lubrificantes biodegradáveis e não tóxicos em áreas ambientalmente sensíveis foi reconhecido na Europa e pelo governo dos Estados Unidos da América - EUA. Regulamentos foram adotados em alguns países europeus, e ambos os lubrificantes sintéticos e de óleos vegetais foram desenvolvidos como substituto para os óleos minerais. Nos Estados Unidos, a Ordem Executiva Federal 13010 (que estabeleceu uma meta de 25% de todas as compras do governo tenham base biológica), a *Farm Bill* e Programas biopreferenciados motivaram as empresas a fazer uso de recursos de base renováveis e biodegradáveis, em vez de matéria-prima baseada em petróleo. Por exemplo, a *Shell* e a *British Petroleum* colaboraram com as Ferrovias Nacionais Francesas no desenvolvimento de graxa biodegradável na trilha ferroviária. A Mobil Chemicals implementou um lubrificante limpo na linha de produção como parte do Programa de Agricultura para Produtos Químicos e Energia - AGRICE, segundo (SHARMA; BIRESAW, 2017).

No Brasil, as pesquisas e aplicações de óleos vegetais como lubrificantes podem ser encontradas em núcleo específico da Petrobrás (Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello - CENPES), onde foi desenvolvido patentes (PI09052003, BR1020120097273, BR1020130335827, BR1020130221767, BR1020140192735, BR1020150155328, BR10201702258) por seus pesquisadores com biolubrificantes a partir do óleo vegetal de mamona. Também pode-se destacar outra pesquisa na Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN de um biolubrificante desenvolvido a partir de óleo de girassol que foi suspenso em nanopartículas de ZnO utilizando a técnica de *sputtering* com aplicação em sistemas de transmissão para turbina eólica, estudado por TRAJANO, (2017). Foi investigado também o efeito da adição de nanopartículas de CuO e ZnO em lubrificantes à base de óleos de soja e girassol utilizando-se um tribômetro de teste recíproco de alta frequência (High Frequency Reciprocating Rig - HFRR) por ALVES et al., (2013).

Por outro lado, a criação do programa Pró-álcool e Pró-óleo (Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos), foi uma estratégia para fazer frente à importação brasileira de petróleo que, na década de 70, representava 80% do consumo interno (CÉSAR; BATALHA, 2010). Já atualmente consolidada esta política de biodiesel no Brasil em 2016, por iniciativa do Congresso Nacional foi aprovado a lei 13.263/2016 na qual prevê o aumento de mistura de biodiesel /diesel de B9 (9%) até março de 2018 e B (10%) até março de 2019. Contudo a mistura B10 foi antecipada para março de 2018. Neste cenário é importante apontar o papel da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, que além de desenvolver pesquisas no sentido do cultivo e aprimoramento genético de plantas oleaginosas, tem realizado o zoneamento agroecológico, produção e manejo destas culturas, além de desenvolver ações de Propriedade Intelectual (PI) e Transferência de Tecnologia (TT) nas áreas agrícola, agroindustrial e de gestão e governança na cadeia produtiva.

Dentre as plantas oleaginosas, o óleo vegetal de palma da planta *Elaeis Guineensis*, é o preferido devido sua produção em alta escala (um hectare é suficiente para produzir quase dez vezes mais óleo em comparação com outras plantações), sendo líder mundial em comércio e consumo entre as opções de óleos comestíveis. A produção mundial cresceu mais de 300% em 20 anos e cerca de 80% está concentrada em dois países do sudeste asiático, Malásia e Indonésia ((RIOS et al., 2012)

O óleo de palma geralmente ocorre em regiões tropicais úmidas, onde reúnem as condições climáticas ideais para a cultura, contudo estas áreas abrigam, geralmente, ecossistemas sensíveis do ponto de vista ambiental. No Brasil, a cultura passou por um ciclo de

expansão, a área cultivada de pouco mais de 103 mil ha em 2009 foi ampliada para 236 mil ha em 2016. Em 2015, as oito principais empresas brasileiras movimentaram um capital da ordem de 1,2 bilhões de reais, empregaram mais de 20 mil pessoas e arrecadaram R\$170 milhões em tributos federais, estaduais e municipais de acordo com BRASIL, (2018). Deve-se destacar que a expansão seguiu rígidos critérios ambientais. Assim, o óleo de palma é uma alternativa de recomposição da cobertura vegetal que captura gases de efeito estufa e gera emprego e renda. O desenvolvimento de pesquisas para aprimorar o manejo da cultura e aumentar a sua produtividade é realizado e deve ser mantido, de forma a melhorar ainda mais os benefícios ambientais da atividade.

O Quadro 1, apresenta alguns trabalhos referentes ao uso do óleo de palma com ou sem modificação química como possível substituto para lubrificantes minerais.

Quadro 1 – Artigos de cunho similar ao apresentado nessa dissertação.

AUTORES	PROCESSAMENTO	BIODEGRADAÇÃO	NP's	RESULTADOS
(SANI et al., 2017)	Oleína de palma quimicamente modificada para éster de trimetilolpropano contendo vários aditivos, foram testados quanto às suas características tribológicas.	Não analisado pelo autor.	Nanopartículas hexagonais de nitreto de boro (hBN) como lubrificantes sólidos e líquido iônico à base de fosfônio como um líquido miscível em óleo	O líquido iônico apresentou melhor antifricção e capacidade antidesgaste do que o lubrificante sólido hBN, reduzindo o coeficiente de atrito e o desgaste do óleo de palma. A adição de ambos os aditivos em quantidades aumentou ainda mais a capacidade antidesgaste do óleo com bom desempenho antifricção em comparação com o éster sintético convencional.
(SHAARI et al., 2015)	Modificação de óleo de palma com a adição de nanopartículas para utilização como biolubrificante e análise de suas	Sim.	Óxido de Titânio (TiO <sub>2</sub> ) em 0.05, 0.1 e 0.2%	Nanopartículas de TiO <sub>2</sub> como aditivos melhoraram ligeiramente as propriedades lubrificantes do

	propriedades tribológicas.			biolubrificante de óleo de palma. A amostra com 0.1% de NP produziu o ótimo desempenho tribológico e menor coeficiente de atrito em comparação com as demais amostras.
(GULZAR et al., 2015)	Esterificação e transesterificação do óleo de palma para obtenção do óleo modificado (CMPO) e adição de nanopartículas (NP) para melhoramento do antidesgaste (AW) e extrema pressão (EP)	Não analisado pelo autor.	Oxido de cobre (CuO) e dissulfato de molibdênio (MoS <sub>2</sub> ) em 1%.	As NP de CuO e MoS <sub>2</sub> foram aditivos eficazes para incorporação no CMPO; eles melhoraram as propriedades de AW/EP em 1,5 vezes. Os nanolubrificantes enriquecidos com MoS <sub>2</sub> permitiram uma dispersão mais uniforme e características AW/EP superiores às obtidas com CuO.
(ZULKIFLI et al., 2013)	Éster trimetilolpropano (TMP) obtido por meio da esterificação e transesterificação do óleo de palma para análise de suas propriedades tribológicas com a adição de nanopartículas.	Não analisado pelo autor.	Óxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) em 1%.	Para todas as cargas, o éster TMP adicionado com NP's reduziu o coeficiente de atrito em até 15% em alta carga. As NP'S também melhoraram o WSD dos ésteres de TMP, especialmente em baixa carga (40kg), criando uma camada protetora adicional.

Fonte: (AUTOR, 2023)

A observação a partir do Quadro1 indica que lubrificantes de base biológica quimicamente modificados com aditivos de nanopartículas podem exibir propriedades tribológicas melhoradas. Dito isso, ampliar ainda mais o leque de utilização do óleo de palma no segmento dos lubrificantes se torna cada vez mais necessário, seja por meio de modificação de química ou adição das mais variadas nanopartículas.

Por meio do Quadro 1 também é observado que dois ou mais processos sequenciais de modificação química nos óleos de palma e geralmente com a adição de uma mesma molécula de TMP, buscando melhor estabilidade oxidativa e resposta tribológica, o que demanda gasto e tempo a mais de processamento para obter sutis variações.

Nota-se também a falta de nanopartículas de nanotubos de carbono, que poderiam melhorar ainda mais as questões voltadas a tribologia, seja pela possível redução de atrito, pela sua alta resistência mecânica, seja redução do desgaste térmico, devido a sua capacidade de condução/dissipação térmica (ABDULLAH et al., 2013).

Neste contexto, avaliou-se nesta dissertação o comportamento tribológico (atrito, desgaste e degradação) que tenha como composição nanopartículas de nanotubos de carbono (NTC) e nanocobre (NCu) suspensas em óleo vegetal de palma (dendê) modificado quimicamente, visando possível aplicação como biolubrificante antidesgaste (AW) e antifricção, considerando suas propriedades específicas e desempenho após os diferentes tipos de tratamentos e beneficiamentos químicos.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar os efeitos tribológicos do óleo vegetal de palma (dendê) modificado quimicamente com a adição de 0,5% de nanotubos de carbono e nanopartículas de cobre visando o uso como biolubrificante redutor de atrito e desgaste.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Realizar a modificação química inserindo uma base amida, éster butílico e éster metílico no óleo de palma (dendê);
- ✓ Adicionar 0,5% em peso de nanopartículas de cobre e nanotubos de carbono nos biolubrificantes produzidos;
- ✓ Realizar a análise química de Espectroscopia de Absorção do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) nos óleos modificados quimicamente com e sem a presença de nanopartículas;
- ✓ Avaliar a variação mássica dos óleos modificados quimicamente com e sem a presença de nanopartículas pela análise Termogravimétrica e sua derivada (TGA/DTG);
- ✓ Realizar a análise viscosimétrica dos biolubrificantes com e sem nanopartículas para identificação da Viscosidade Dinâmica;
- ✓ Obter o coeficiente de fricção lubrificada dos biolubrificantes com e sem a presença das nanopartículas em um tribômetro de movimento alternado;
- ✓ Analisar, por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS), as regiões desgastadas dos discos após os testes tribológicos;
- ✓ Realizar a Perfilometria Óptica 3D da superfície das amostras dos discos após os testes tribológicos.

### **3. QUESTÕES A SEREM RESPONDIDAS COM A DISSERTAÇÃO**

A fim de melhorar as propriedades físico-químicas do óleo de palma e avaliar sua aplicação como possível biolubrificante, também considerando o que foi relatado na introdução e objetivos, esta dissertação se destina a responder os seguintes questionamentos:

1. Qual tipo de óleo de palma modificado quimicamente apresentou melhor resultado físico-químico?
2. Foi possível realizar a distribuição homogênea das nanopartículas no óleo modificado quimicamente?
3. Qual amostra de biolubrificante com e sem nanopartículas apresentou melhor comportamento tribológico com teste em tribômetro de movimento alternado?
4. Qual amostra de biolubrificante com e sem nanopartículas apresentou menor quantidade de volume removido após teste em tribômetro de movimento alternado?

## 4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesse item, foram expostos assuntos base para realização desse projeto de dissertação, relacionando os principais conteúdos acerca do óleo de palma (dendê), métodos convencionais de produção, etapas de modificação química, nanopartículas e projetos similares, bem como análises que foram realizadas e outros tópicos relacionados a atrito e desgaste.

### 4.1 ÓLEO DE PALMA

O dendezeiro (*Elaeis Guineensis*), espécie de origem africana, registra sua primeira utilização pelos egípcios há mais de 5 mil anos. É uma palmeira oleaginosa e pertencente à família *Arecaceae* (*Palmaceae*). Foi introduzido no Brasil, no estado da Bahia, no século XVI, trazido nos navios que chegavam com os escravos africanos, na Amazônia o dendezeiro chegou apenas no início da década de 1950 e também no Pará, hoje maior produtor nacional, com 85% da produção brasileira (BRAZILIO et al., 2012; CHIA et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2017; SANTOS, 2008).

Existe na forma selvagem e semisselvagem e é cultivada em três principais áreas do trópico equatorial: África, sudeste da Ásia e América (Central e Sul). Evidências históricas mostram que a dispersão da espécie ocorreu em função da sua domesticação pelo homem, Figura 1.

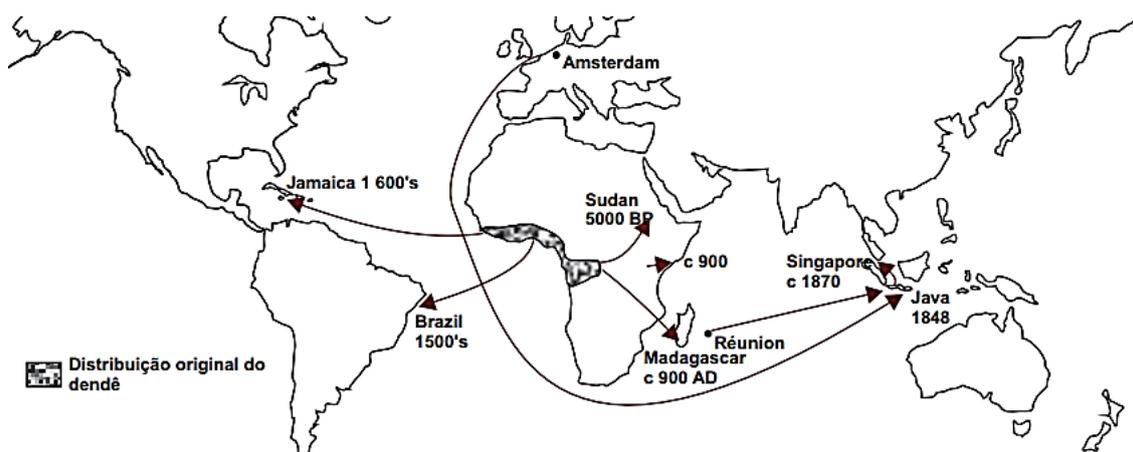


Figura 1 - Distribuição da palma de óleo na África e sua dispersão pelo mundo. Fonte: (RIOS et al., 2012)

O dendezeiro é uma palmeira monocaule que pode atingir de 15 a 30 m de altura, na base, assemelha-se a uma coluna cônica e a partir de 1 m de altura o diâmetro torna-se quase constante. Na parte superior, possui uma coroa de folhas formadas pelo meristema ou gema apical. Uma planta adulta possui entre 30 e 45 folhas funcionais. É uma planta monoica, produz flores masculinas e femininas separadas na mesma planta, mas alternadamente, ou seja, em ciclos sexuais, a Figura 2 apresenta a disposição dos frutos em seu cacho e sua disposição na arvore. Essa palmeira se desenvolve normalmente em regiões de clima tropical úmido e apresenta como principal produto o óleo de dendê extraído do mesocarpo do fruto, conhecido internacionalmente como *palm oil* ou óleo de palma, e outro ainda, o óleo de palmiste (*kernel oil*), extraído da amêndoa (BRASIL, 2018; BRAZILIO et al., 2012; CHIA et al., 2009; RIOS et al., 2012).



Figura 2 - Planta de dendezeiro, inflorescência e frutos. Fonte: (CANAVIEIRA, 2018)

A cultura do dendê destaca-se entre as demais espécies oleaginosas por sua alta capacidade de produção de óleo por unidade de área. O rendimento médio do dendê alcança níveis que variam de 3.500 a 5.000 kg de óleo/ha/ano, isto para o óleo de palma, o seu principal produto, além de 200 a 350 kg/ha/ano de óleo de palmiste que é obtido a partir do processamento da amêndoa (CHIA et al., 2009; VENTURIERI et al., 2009).

Malásia e Indonésia representam mais de 80% da produção mundial, e exportam grandes quantidades de óleo para os mercados mundiais, especialmente para a comunidade europeia, os Estados Unidos, a Índia e a China (BRASIL, 2018).

Em 2014, a produção nacional foi de 500 mil toneladas, obtidas a partir da utilização de apenas 207 mil hectares (2,5 toneladas/hectare). “Em todo o planeta, utilizamos 8% das terras dedicadas ao cultivo de oleaginosas. Compare a área necessária para outras culturas e entenderá nosso potencial produtivo. Nós nos apoiamos no fato de que produzimos dez vezes mais que outras oleaginosas”, completa ALVETTI; MANSO, (2019).

Entre os 17 óleos vegetais mais comercializados no mercado internacional, o óleo de palma é líder mundial em comércio e consumo entre as opções comestíveis. Estima-se que 72% do óleo de palma produzido no mundo sejam aplicados em alimentação. No Brasil a margem destinada à alimentação é ainda maior, em torno de 97% (BRASIL, 2018).

De fato, o óleo extraído do fruto da palma é hoje o mais utilizado pela indústria alimentícia em todo o mundo por ser o melhor substituto da gordura hidrogenada, além de ser livre gordura trans e rico em vitaminas A e E. O óleo também é recomendado como complemento nutricional para populações de baixa renda. Entre as aplicações industriais estão itens de higiene e limpeza, lubrificantes e também na produção de biocombustível. Em outros termos, o óleo pode ser usado como ingrediente para produtos alimentares, e insumo de produtos químicos industriais, cosméticos e farmacêuticos, além da produção de biodiesel (BRASIL, 2018; PARENTE; JÚNIOR; COSTA, 2003).

A extração de óleos vegetais pode ser feita por diversos métodos, extração por solvente, prensagem mecânica a frio, artesanal (fervura), prensagem hidráulica mecânica (hidráulica e contínua), por fluídos supercríticos, por ultrassom, entre outros, porém o mais utilizado em escala industrial é o método por prensagem e, em alguns casos, a prensagem seguida da extração por solvente (BRAGANTE, 2009; FAVARO et al., 2022; MIRANDA; MOURA, 2003).

A extração mecânica por prensagem, muito usada na indústria alimentícia, é uma operação unitária de separação líquido-sólido, por meio da utilização de forças de compressão. Geralmente, é necessário o uso de procedimentos de despulpamento, diminuição de tamanho e aquecimento, antes da extração para elevar o rendimento. A prensagem hidráulica, Figura 3 (a), é o método de extração mais antigo e consiste em um sistema em batelada em que o pistão, hidráulicamente acionado, comprime o material, e o óleo é extraído. Ao longo dos anos, seu uso foi substituído gradativamente pela prensa do tipo *expeller* ou contínua, Figura 3 (b). Na prensa do tipo *expeller*, ocorre alimentação contínua de frutos ou sementes, em parafusos tipo rosca sem fim, onde eles são comprimidos e o óleo liberado. Esse tipo de maquinário apresenta vantagens quando comparado à extração por solvente orgânico, uma vez que é um

procedimento simples, adaptável a diferentes tipos de oleaginosas, contínuo e que demanda pouco tempo de processo. Em contrapartida, a extração não é muito eficiente, deixando cerca de 8% a 14% de óleo nas tortas residuais (BRAGANTE, 2009; FAVARO et al., 2022).

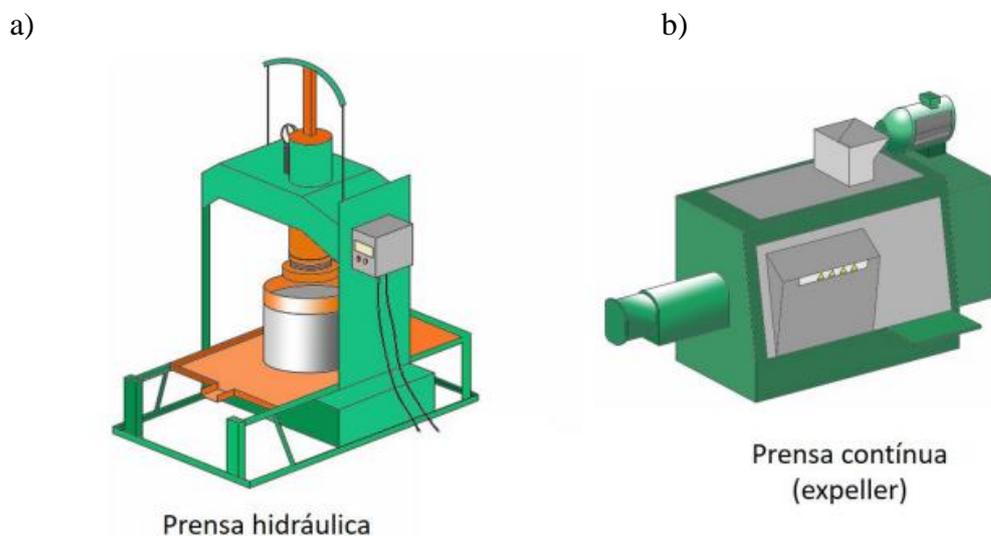


Figura 3 - Prensas (a) hidráulica e (b) Contínua; para extração mecânica de óleo. Fonte: (FAVARO et al., 2022)

O processo de obtenção de óleo de palma exige uma considerável disponibilidade de matéria-prima e, por se tratar de fruto úmido, para conservação da qualidade do óleo e manutenção da acidez do óleo o mais baixo possível, as plantações de palma estão próximas das áreas de processamento (BRAGANTE, 2009; FAVARO et al., 2022; SOUZA et al., 2015).

Como os frutos da palma de óleo são indeiscentes, ou seja, não caem do cacho, a colheita é feita retirando o cacho inteiro dando início a primeira etapa do processamento, que consiste na esterilização do cacho. A esterilização acontece a uma pressão de vapor de, aproximadamente,  $3 \text{ kg/cm}^2$  ( $143 \text{ }^\circ\text{C}$ ) por 60 minutos com o intuito de inativar as enzimas que provocam o aumento de ácidos graxos livres; condicionar a polpa, o que facilita a liberação dos glóbulos de óleo; desidratar os frutos, que ajuda a extração do óleo da polpa no processo de prensagem; e auxiliar a próxima etapa de debulha (FAVARO et al., 2022).

Na debulha, que é o processo de retirada dos frutos esterilizados dos cachos, utiliza-se um debulhador e um longo tambor rotativo com paredes vazadas, que permitem a passagem dos frutos soltos, e impedindo a passagem dos cachos vazios. A próxima etapa é a digestão, que tem como finalidade romper as membranas e paredes celulares para a liberação dos glóbulos de

óleo. Normalmente, o digestor (cozinhador) utilizado é um equipamento cilíndrico com uma camisa de vapor acoplada, que possibilita aquecimento com braços radiais no eixo central, proporcionando a digestão, isto é, a maceração da polpa. As condições ótimas de operação são alcançadas com a mistura dos frutos a uma temperatura de 95 °C a 100 °C por cerca de 20 minutos (FAVARO et al., 2022)

A seguir, ocorre a extração do óleo por prensagem. Nessa etapa, separam-se o óleo bruto – que é uma mistura de óleo, água e sólidos – da torta residual, que contém fibras e as amêndoas dos frutos. As prensas utilizadas são as contínuas, que regulam a pressão por meio da abertura ou fechamento de um cone em sua saída. Pressões muito elevadas podem provocar a oxidação do óleo, diminuindo sua qualidade. O óleo bruto de palma é então submetido à clarificação para remover impurezas. O óleo bruto percorre um caminho através de uma tela vibratória para retirada de sólidos finos e grossos até um *decanter* de duas ou três fases (*tridecanter*), que é uma centrífuga horizontal contínua que apresenta um segmento cilíndrico para a separação do óleo e dos resíduos (FAVARO et al., 2022).

O resíduo, chamado de *POME*, sigla em inglês de *Palm Oil Mill Effluent*, é conduzido ao tratamento de efluentes, e os sólidos recuperados são incorporados à torta residual da prensagem. Já o óleo clarificado é purificado com o auxílio de uma centrífuga, seguido de secagem em secador a vácuo para a retirada da água residual e por fim, o óleo de palma seco é encaminhado aos tanques de armazenamento, que mantêm uma temperatura entre 32 °C e 40 °C para evitar danos ao produto. Todo esse processo está esquematizado na Figura 4. Esse óleo pode ser distribuído ou refinado com os processos de degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização (FAVARO et al., 2022).

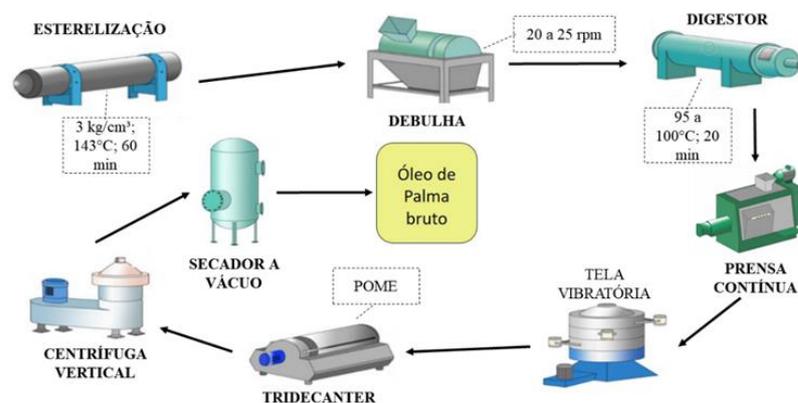


Figura 4 - Esquema demonstrativo dos equipamentos usados na extração do óleo. Fonte: Adaptado de (FAVARO et al., 2022)

## 4.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO LUBRIFICANTE VEGETAL

O principal componente dos óleos vegetais são os triacilgliceróis (98%) bem como uma variedade de moléculas de ácidos graxos ligados a uma única estrutura de glicerol. Os componentes secundários dos óleos vegetais são digliceróis (0,5%), ácidos graxos livres (0,1%), esteróis (0,3%) e tocoferóis (0,1%) (RUDNICK, 2013). A estrutura de triglicérides consiste em três grupos de hidroxila esterificados com grupos de carboxila de ácidos graxos, como mostrado na Figura 5 (a). A estrutura triacilglicerol forma a espinha dorsal da maioria dos óleos vegetais e estes estão associados com diferentes cadeias de ácidos graxos. É, portanto, uma associação complexa de diferentes moléculas de ácidos graxos ligados a uma única molécula de glicerol que constitui a matriz de óleo vegetal. A presença de insaturação na molécula de triacilglicerol devido a C = C das moléculas de ácido oleico, linoleico e linolênico funciona como os locais ativos para várias reações de oxidação, Figura 5 (b) (HONARY; RICHTER, 2011).

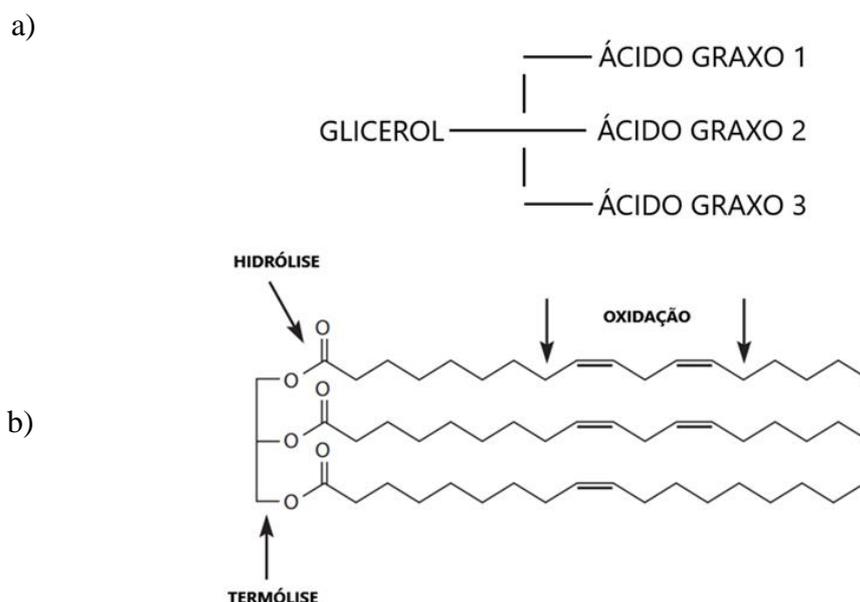


Figura 5 - Estruturas, componentes químicos e locais de reação de um óleo vegetal. Fonte: Adaptado de (HONARY; RICHTER, 2011)

A estrutura básica das gorduras e óleos é um éster entre o glicerol e três ácidos graxos. Dependendo do comprimento da cadeia de carbono que compõe o ácido graxo, a gordura resultante pode ser líquida (óleo) ou sólida (gordura ou manteiga). Como o glicerol é capaz de se ligar às três moléculas de ácido graxo, o resultado é chamado de triglicerídeo (HONARY; RICHTER, 2011).

O glicerol, Figura 6, é um álcool tri-hídrico (contendo três grupos hidroxila -OH) que pode combinar com até três ácidos graxos. Ácidos graxos podem combinar com qualquer um dos três grupos hidroxila criar uma ampla diversidade de compostos. Monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos são classificados como ésteres, que são compostos criados pela reação entre ácidos graxos e álcoois (glicerol) que liberam água (H<sub>2</sub>O) como subproduto.

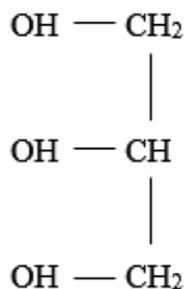


Figura 6 - Estrutura química do glicerol. Fonte: (HONARY; RICHTER, 2011)

Os ácidos graxos contêm uma cadeia de átomos de carbono combinada com hidrogênio (formando hidrocarbonetos). Eles terminam em um grupo carboxila. Se os três ácidos graxos são iguais, a molécula é um triglicerídeo simples; se eles são diferentes, é um triglicerídeo misto. O ácido graxo é saturado se não houver ligação dupla ou tripla de átomos de carbono na cadeia. Se uma cadeia de ácido graxo contém, pelo menos, uma ligação dupla ou tripla, entre carbonos, ela é insaturada. A insaturação está inversamente relacionada à liquidez do óleo ou ao seu ponto de fusão e relacionadas à sua solubilidade e reatividade química (SHARMA; BIRESAW, 2017).

Com um aumento na insaturação, o ponto de fusão decresce (maior liquidez) enquanto solubilidade em certos solventes e reatividade química aumenta. Isso geralmente resulta em oxidação e polimerização térmica. Óleos saturados tipicamente mostram mais estabilidade oxidativa, mas possuem altos pontos de fusão (menor liquidez). Um exemplo é óleo de palma, que tem uma elevada estabilidade à oxidação, mas é sólido à temperatura ambiente, limitando seu uso para aplicações de lubrificantes líquidos, a menos que modificado (SHARMA; BIRESAW, 2017).

Óleos vegetais podem ser modificados por várias vias de reação química, como transesterificação direta, hidrogenação, epoxidação seguido pela abertura do anel de ligações

não saturadas, e oligomerização do ácido graxo para formar estólides, como mostrado na Figura 7.

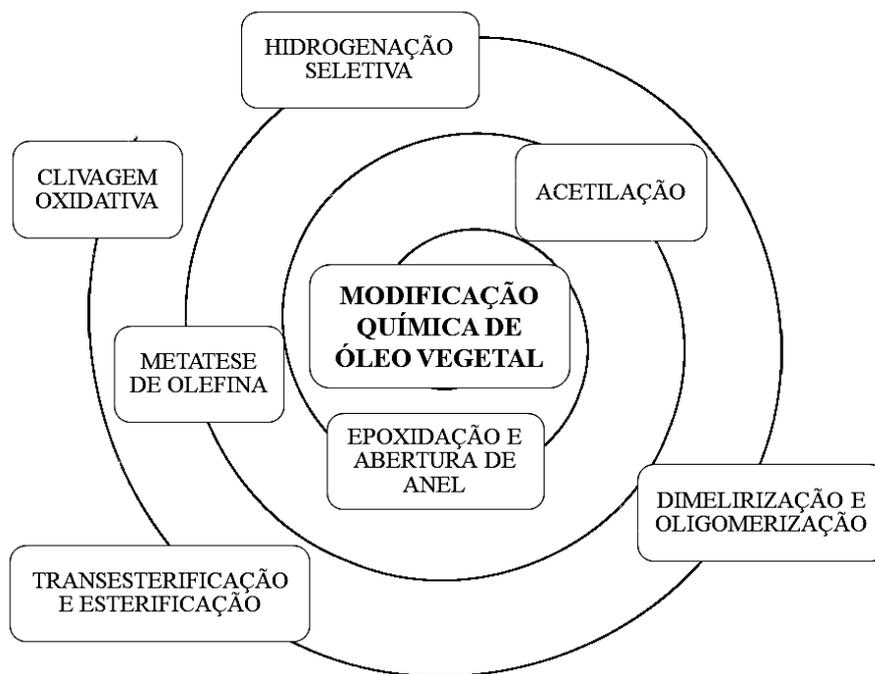


Figura 7 - Várias rotas de modificação química para matérias primas com base de óleo vegetal. Fonte: Adaptado de (SHARMA; BIRESAW, 2017)

Óleos vegetais puros apresentam alguns problemas que são atribuídos a alta viscosidade, baixa volatilidade e suas insaturações. Esses problemas são substancialmente reduzidos submetendo os óleos vegetais ao processo de transesterificação. Dentre todas essas alternativas, a transesterificação pode ser considerada como a melhor escolha, pois esse processo é relativamente simples e as características físico-químicas dos ésteres de ácidos graxos são muito semelhantes às do óleo diesel (RUDNICK, 2013), criando assim o biodiesel.

A transesterificação é o processo de uso de álcool (por exemplo, metanol ou etanol) na presença de um catalisador, como hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio e ainda ácido sulfúrico que, quimicamente, quebra a molécula do óleo vegetal bruto em seu metil ou etil ésteres com glicerol como subproduto (ALMEIDA, 2016; HOYDONCHX et al., 2004; RUDNICK, 2013), onde a Figura 8 mostra a transesterificação por álcalis catalisado de óleo vegetal com metanol para obter ácidos graxos de éster metílico e glicerol.

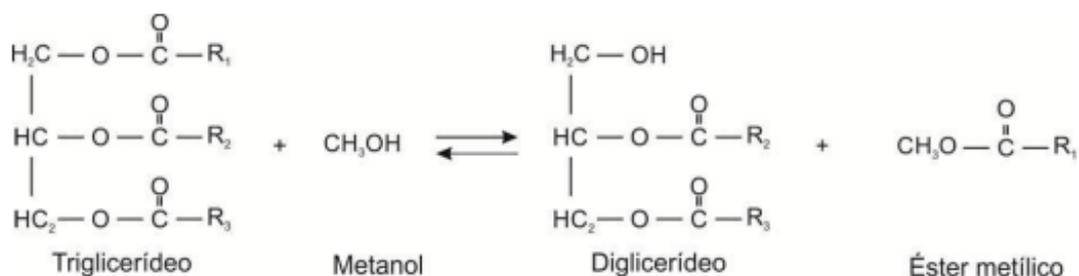


Figura 8 - Transesterificação com metanol. Fonte: (ALMEIDA, 2016)

O glicerol não é desejado na estrutura triacilglicerol por causa da presença de um átomo de H ligado ao carbono na posição beta ( $\beta$ ) do grupo éster, que torna os ésteres mais suscetíveis à reação, levando à degradação subsequente da molécula. A baixa estabilidade do  $\beta$ -carbono do glicerol pode ser eliminada por transesterificação usando álcoois poli-hídricos mais resistentes com uma estrutura de neopentil sem hidrogênio no  $\beta$ -carbono, como isosorbitol ou neopentilpolióis, incluindo Pentaeritritol (PE), Trimetilolpropano (TMP) ou Neopentilglicol (NPG) (BIROVA; PAVLOCICOVA; CVENGROS, 2002). Na Figura 9, observa-se as estruturas dos produtos usados para transesterificação e produção do lubrificante.

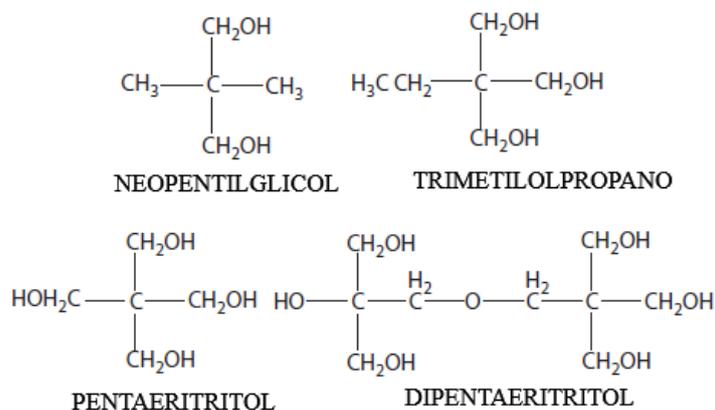


Figura 9 - Exemplos de polióis usados para transesterificação de óleos vegetais. Fonte: Adaptado de (BIROVA; PAVLOCICOVA; CVENGROS, 2002)

Outro tipo de processo de modificação química envolve a conversão de ésteres metílicos derivados de óleos vegetais a ésteres de Trimetilolpropano (TMP) na qual YUNUS et al., (2004) e QIAO et al., (2017) mostraram que a estabilidade da oxidação térmica do TMP

derivado de ácidos graxos é melhor do que a do óleo vegetal, além de ter características de resistência ao desgaste e baixa fricção.

#### 4.3 ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS

A última década do século XX foi marcada pela consolidação e crescimento vertiginoso de uma nova área do conhecimento, que trouxe no seu bojo a promessa de uma verdadeira revolução científica e tecnológica, derrubando antigos paradigmas, abrindo novos horizontes e rompendo fronteiras estabelecidas entre disciplinas: a Nanociência e Nanotecnologia (N&N) (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

De maneira bastante simplificada, o princípio básico que suporta a N&N se baseia no fato de que propriedades da matéria dependem não só da sua composição e estrutura, como também de seu tamanho e formato. Abaixo de um determinado tamanho crítico, sempre na ordem de alguns nanômetros, as propriedades de um determinado material se tornam diferenciadas daquelas observadas para o mesmo material em escala macroscópica. Desta forma, novos materiais com propriedades diferenciadas passaram a ser preparados somente pelo controle de tamanho e forma de materiais já conhecidos, ampliando significativamente o leque de oportunidades (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Pesquisas mostram que a eficiência das nanopartículas como aditivos de lubrificantes depende de vários fatores, como: seus tamanhos e morfologias, bem como suas concentrações, carregamento, distribuição de agregados na interface do contato, rugosidade das superfícies, distâncias entre as superfícies lubrificadas, regimes de lubrificação, condições de contorno e do tempo de mistura durante a funcionalização de nanopartículas no óleo (MOSHKOVITH et al., 2006; PEÑA-PARÁS et al., 2015). Geralmente são três componentes em um nanolubrificante; o lubrificante/solvente (base de óleo), as nanopartículas que atuam como antidesgaste/extrema pressão/modificador de fricção, e o surfactante que habita a área de interface entre o óleo lubrificante e as partículas.

##### 4.3.1 EFEITOS DAS NANOPARTÍCULAS NOS ÓLEOS

Nos últimos anos, muitos estudos têm sido realizados sobre aplicações de nanopartículas na área de lubrificação. A redução de atrito e desgaste são dependentes das características das nanopartículas, como tamanho, forma e concentração.

HU et al., (2000) utilizou nanopartículas de borato de lantânio amorfo ( $\text{LaB}_6$ ) com um tamanho entre 20-40 nm, que foram adicionados ao óleo base mineral. Os resultados mostraram

a formação de trióxido de diboro ( $B_2O_3$ ) foi formado pela decomposição do borato de lantânio devido ao efeito de cisalhamento e efeito de extrema pressão, e a formação do borato de ferro (FeB) que foi produzido por uma reação triboquímica adicional entre o trióxido de diboro e o ferro do substrato. Ambos os subprodutos formados na superfície desgastada, proporcionaram uma boa resistência ao desgaste.

Nanopartículas com tamanho de 20 a 60 nm foram preparadas, e sua superfície foi modificada para evitar agregação. As excelentes propriedades antidesgaste e de redução do atrito das nanopartículas de cobre foram explicadas pela formação de um filme protetor de depósito de cobre metálico na superfície do aço (ALVES et al., 2013). E devido ao seu pequeno tamanho e capacidade de liberar íons em condições ácidas, CuNPs têm propriedades antimicrobianas e têm sido propostos como aditivos para o tratamento tradicional de águas residuais, aplicações em dispositivos médicos e alimentos processados. Estudos demonstraram o potencial antimicrobiano *in situ* do cobre contra bactérias patogênicas como *Staphylococcus Aureus*, fungos como *Candida Albicans* e vírus como influenza (AMEH; SAYES, 2019).

Utilizando também nanopartículas de cobre, com dureza mohrs de 3, Carbetto de Silício (SiC), de dureza mohrs de 9.5, e diamantes, com dureza mohrs de 10, para a formação de nanofluidos em óleos de diferentes bases vegetais: canola, com viscosidade dinâmica de 63.8 MPa/s; soja, com viscosidade dinâmica de 50.6 MPa/s; e o óleo natural77, com viscosidade dinâmica de 93.4 MPa/s; onde por meio da análise da força de corte e rugosidade de superfície, os nanofluidos preparados por óleo vegetal com alta viscosidade e nanopartículas com alta dureza obtém bons resultados de usinagem (natural77 - nanofluidos de diamante). Em algumas circunstâncias, a combinação de fluidos de base com baixa viscosidade e nanopartículas com baixa dureza também é satisfatório (óleo de soja - nanofluidos de cobre) (YUAN et al., 2018).

Os nanomateriais se destacam justamente por possuírem dimensões nanométricas que permitem a eles atuar diretamente na área do contato. Cada qual com sua forma geométrica particular vem desempenhando reduções significativas nos parâmetros tribológicos de sistemas sob diversas configurações (ABDULLAH et al., 2013; GULZAR et al., 2016; JUSTE, 2012).

Os Nanotubos de Carbono (NTC) possuem diversas propriedades, tais como alta resistência, flexibilidade, transparência e elevada capacidade de conduzir eletricidade e calor, características que possibilitam o seu uso na indústria automobilística, na produção de celulares e eletrônicos, em painéis solares e até na dessalinização de água do mar. Além disso, possui a capacidade de lubrificar em um longo intervalo de temperaturas uma vez que seu coeficiente

de atrito é mantido até 400°C, enquanto outros lubrificantes sólidos, como o dissulfeto de molibdênio e grafite queimam em temperaturas mais baixas (ABDULLAH et al., 2013).

Segundo WANG et al., (2022), o uso de nanopartículas duras esféricas ou quase esféricas na superfície de contato podem formar um efeito semelhante a uma bola na superfície de atrito. No entanto, uma quantidade excessiva de nanopartículas pode induzir desgaste adicional. O deslizamento entre os pares de atrito transforma-se em rolamento, sugerindo grande redução do coeficiente de atrito podendo levar à formação de superfícies relativamente lisas e densas, filmes de fricção nas superfícies trabalhadas. O atrito e o desgaste são então reduzidos, o que é também conhecido como o mecanismo de formação de filme de nanofluidos.

WANG et al., (2022) ainda completa que, com uma alta temperatura durante o deslizamento, as nanopartículas derretem, reparando a superfície danificada. Além disso, algumas nanopartículas de alta dureza, podem atuar como materiais polidos de precisão como exemplificado na Figura 10. Após o polimento, a rugosidade dos pares de fricção é reduzida e a área de contato é aumentada, reduzindo assim o atrito coeficiente.

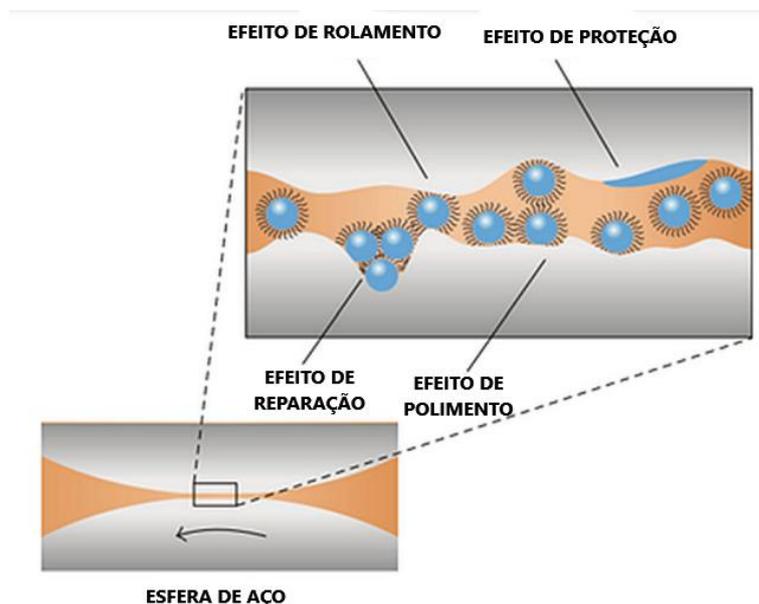


Figura 10 - Diagrama esquemático dos efeitos das nanopartículas no lubrificante entre as superfícies de contato. Fonte: (GULZAR et al., 2016)

#### 4.4 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DE ÓLEOS VEGETAIS

Em geral, os óleos vegetais possuem baixa toxicidade, alta biodegradabilidade, alta lubrificidade, alto ponto de fulgor e bom índice de viscosidade, bem como características de baixo atrito e desgaste comparado aos óleos minerais. Embora os óleos vegetais tenham muitas

vantagens em comparação a óleos minerais, eles também têm algumas desvantagens, como baixo ponto de fluidez e baixa estabilidade à oxidação, sendo fundamental o conhecimento e medição destas propriedades físico-químicas dos óleos biolubrificantes (ZAINAL et al., 2018). O desenvolvimento de lubrificantes e graxas de base biológica requer que as propriedades dos materiais de partida sejam documentadas. Esta informação é uma exigência porque determina as modificações necessárias para produzir um lubrificante adequado para seu uso pretendido (HONARY; RICHTER, 2011).

#### 4.4.1 INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia infravermelha é usada para determinar a absorbância de determinada amostra dentro da região do Infravermelho (IR) imposta pelas Radiações Eletromagnéticas (EMR). O comprimento de onda da radiação IR é mais longo do que o visível, mas menor do que as micro-ondas. No entanto, a frequência da radiação IR é menor do que o visível, mas maior do que as micro-ondas. IR é um tipo de EMR que tem região de comprimento de onda mais longa que a luz visível, mas mais curta que a onda de rádio. Diferentes regiões de EMR foram mostradas na Figura 11 (AKASH; REHMAN, 2019).

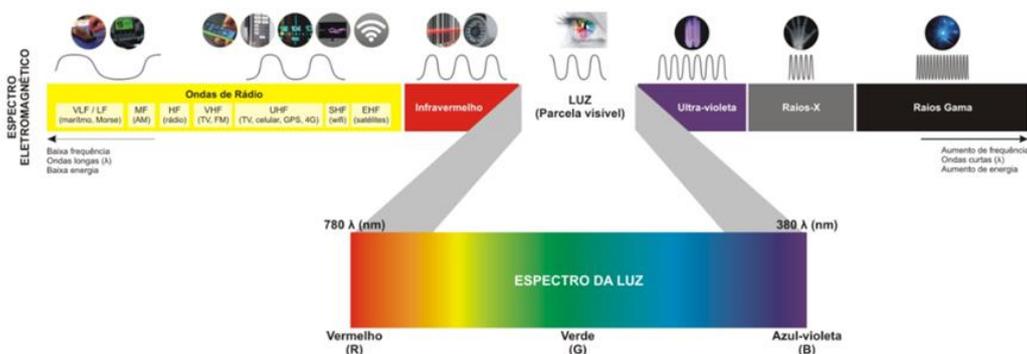


Figura 11 - Representação esquemática as regiões de radiação eletromagnéticas. Fonte: WEB.

As moléculas consistem em átomos que estão ligados por diferentes ligações químicas. O movimento dos átomos e suas ligações químicas associadas se assemelha ao sistema de molas e esferas. Este movimento característico é conhecido como frequência natural de vibração. A frequência IR aplicada é igual à frequência natural de vibração. Devido ao movimento vibracional, há uma mudança no momento dipolar da molécula. A oscilação da ligação

covalente resulta na oscilação do dipolo da molécula produzindo um campo eletromagnético. Quanto mais o momento dipolo mudar devido ao movimento vibratório, maior é o campo eletromagnético produzido. Basicamente, a espectroscopia de infravermelho é a medição da reflexão, absorção e emissão do espectro de infravermelho (AKASH; REHMAN, 2019; PETIT; PUSKAR, 2018).

Existem três tipos de regiões IR que foram descritos na Tabela 1. A unidade comumente usada é o número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), ou seja,  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . O número de onda é proporcional à energia (E) e à frequência ( $\nu$ ), mas recíproco ao comprimento de onda.

Tabela 1 - Regiões do infravermelho e seus alcances.

REGIÕES DO INFRAVERMELHO	FAIXA
Próxima	0.8–2.5 $\mu\text{m}$ ( $12,500\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ )
Central	2.5–15 $\mu\text{m}$ ( $4000\text{--}667 \text{ cm}^{-1}$ )
Distante	15–200 $\mu\text{m}$ ( $667\text{--}100 \text{ cm}^{-1}$ )

Fonte: (AKASH; REHMAN, 2019)

A Espectrometria de Absorbância de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma das técnicas analíticas importantes para pesquisadores. Este tipo de análise pode ser usado para caracterizar amostras nas formas de líquidos, soluções, pastas, pós, filmes, fibras e gases. Essa análise também é possível para analisar o material nas superfícies de substrato (NANDIYANTO; OKTIANI; RAHADHITA, 2019).

A técnica de FTIR também é muito útil no estudo de fibras vegetais. A análise permite identificar os tipos de ligações existentes no material com base nos modos vibracionais das mesmas, sendo um importante instrumento de caracterização de materiais, considerando que cada material apresenta um diagrama espectral no infravermelho bem específico, correlacionado com os tipos de ligação presentes, constituindo-se quase que a “impressão digital” deste material (SENIUK, 2008).

#### 4.4.2 TERMOGRAVIMETRIA e DERIVADA (TGA/DTG)

A Termogravimetria (TGA), é descrita como uma técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a um programa de temperatura controlada. Esta técnica é estudada sob análise térmica e é usada para estimar aqueles materiais que sofrem a mudança de massa quando submetidos a eventos térmicos como decomposição, redução e oxidação. É muito importante considerar os fatores

que afetam a mudança na massa de uma amostra. A termobalança é usada no TGA. Os resultados são obtidos traçando um gráfico entre a variação de massa e a temperatura. O instrumento mais usado para TGA é conhecido como “termoequilíbrio”. Os dados obtidos da TGA são registrados na forma de curva conhecida como “termograma.” O forno é usado para elevar a temperatura até 1000 C e é construído em quartzo (AKASH; REHMAN, 2019; BALME et al., 2018; DUSEK et al., 2019).

A TGA determina a quantidade e a taxa de variação da massa de uma substância em relação à temperatura ou ao tempo em condições controladas. TGA é uma técnica na qual uma mudança no peso de uma substância é registrada em função da temperatura ou do tempo. A mudança na temperatura afeta a amostra, alterando a massa de a amostra. A cristalização, dessorção, sublimação, evaporação, oxidação, redução e decomposição trazem mudanças drásticas na massa da amostra.

Existem três tipos de TGA:

TGA DINÂMICO - Nesta, o aumento da temperatura é linear e contínuo com relação ao tempo;

TGA ISOTÉRMICA - Nesta, a temperatura da amostra é mantida constante por um período de tempo e a mudança no peso é medida;

TGA QUASE ESTÁTICA - Nesta, a amostra é aquecida até que o peso constante seja obtido quando temperatura está aumentando em uma série.

O funcionamento do equipamento consiste em carregar a amostra na microbalança com a ajuda do amostrador automático. O termopar é colocado logo acima da amostra. A temperatura do forno é aumentada lentamente. Em seguida, a mudança na massa correspondente à temperatura é medida. O termopar é usado para medir a temperatura da amostra e a mudança no peso é medida encontrando a deflexão do feixe. Durante todo o experimento, evita-se o contato direto da amostra com o termopar enquanto a amostra é colocada na panela de platina sob uma atmosfera altamente controlada e muitas das vezes inerte (AKASH; REHMAN, 2019). A Figura 12 faz alusão sobre a técnica.

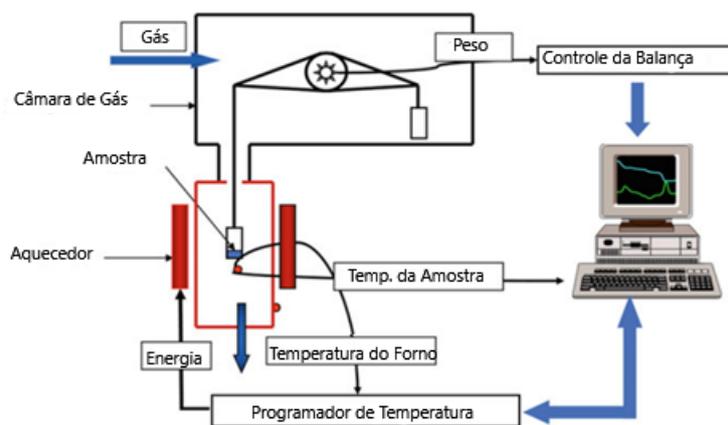


Figura 12 - Representação esquemática dos componentes de um equipamento de TGA. Fonte: Adaptado de (AKASH; REHMAN, 2019)

Estudos de TGA foram realizados por autores como MARTINS et al., (2008) e SILVA et al., (2000) para determinação de temperaturas de transição térmica dos componentes, alterações nas capacidades caloríficas, determinação da estabilidade térmica e das temperaturas de degradação dos diferentes constituintes (D'ALMEIDA; AQUINO; MONTEIRO, 2005).

#### 4.4.3 VISCOSIDADE

A viscosidade é uma medida da resistência de um fluido ao cisalhamento. Ela varia inversamente com a temperatura e diretamente com a pressão, ambos de maneira não linear. Isto significa que à medida que a temperatura do óleo aumenta, ele se torna menos viscoso, com a diminuição da temperatura, o óleo torna-se mais espesso, ou mais viscoso (FIGUEIREO, 2020; SILVA et al., 2019). Ela pode ser expressa tanto como uma viscosidade absoluta ( $\eta$ ) quanto como uma viscosidade cinemática ( $\nu$ ). Podem ser relacionadas pela massa específica ( $\rho$ ), como expressa na Equação 1:

$$\eta = \nu \rho \quad (1)$$

Existem quatro principais ensaios realizados em óleos lubrificantes acabados, viscosidade cinemática a 40°C e 100°C, índice de viscosidade, viscosidade dinâmica à baixa temperatura, viscosidade a alta temperatura e alto cisalhamento. Juntos, eles são fundamentais na garantia do bom funcionamento do equipamento em trabalhos nas diferentes faixas de temperatura e pressão (FIGUEIREO, 2020).

O lubrificante deve ser suficientemente viscoso para manter uma película protetora entre as peças em movimento relativo e também, não ser tão viscoso que ofereça resistência excessiva ao movimento entre as peças, portanto a viscosidade é uma das propriedades mais importantes na escolha do lubrificante (SILVA et al., 2019). Outras propriedades também ditam suas aplicações e aspectos dos lubrificantes de bases biológicas e devem ser levados em consideração na hora de sua produção, modificação ou utilização, principalmente para os ésteres lubrificantes. Propriedades como número total de acidez, que remete a estabilidade hidrolítica (ligações entre os hidrogênios presentes na estrutura), estabilidade térmica e desgaste, número de hidroxilas (prevê a formação de depósitos ou acúmulos superficiais), volatilidade do fluido, formação de espumas, ponto de fulgor, índice de iodo (que indica a estabilidade de cor), fluxo, teor de água, resíduos do processo (catalisadores, neutralizantes, agentes) e pureza (RUDNICK, 2013).

#### 4.5 TRIBOLOGIA

A palavra tribologia é derivada da palavra grega *tribos*, que significa fricção. A tribologia é definida como a ciência e a tecnologia de superfícies interativas em movimento relativo. Compreende o estudo do atrito, desgaste e lubrificação. Sempre que dois sólidos se tocam - forças de ação e reação são acionadas - ocorre uma interação de superfície. Além disso, a estrutura da superfície muda durante a interação. Pedacos de matéria podem ser transferidos de uma superfície para outra ou se desprender e cair da região de contato (ELLWANGER, 2021; FILHO; SOUZA; MOREIRA, 2018; JUSTE, 2012; MENEZES et al., 2013).

A tribologia abrange o estudo do atrito e do desgaste quando dois materiais deslizam um sobre o outro. Atrito é a resistência ao movimento relativo de dois corpos que estão em contato. Visto dessa forma abstrata, este, logo, é composto por dois corpos – o corpo e o contracorpo – submetidos a movimentos um em relação ao outro, com ou sem um meio intermediário criando dessa forma um sistema tribológico ou o chamado tribossistema que consiste de quatro elementos: o parceiro de contato, o parceiro de contato oposto (par material), a interface entre os dois (meio na interface) e o ambiente. Nos rolamentos lubrificados, o lubrificante está localizado nesta folga (MANG; BOBZIN; BARTELS, 2011; MANG; DRESEL, 2007).

Segundo MANG; BOBZIN; BARTELS, (2011), pode ser feita ainda uma distinção entre sistemas tribológicos abertos e fechados:

Os tribossistemas fechados referem-se a sistemas tribológicos nos quais os elementos do sistema são partes permanentes do sistema além da duração do carregamento e participam constantemente dos processos tribológicos. Os processos de desgaste de todos os elementos participantes do sistema devem, portanto, ser levados em consideração em relação à operabilidade. Exemplos disso são rolamentos com lubrificação vitalícia.

Os tribossistemas abertos, por outro lado, são caracterizados por terem um ou mais elementos que são movidos através do sistema e não estão continuamente em contato tribológico. Este é, por exemplo, o caso de produtos precursores fluidos ou contra corpos, como um acionamento por corrente. O processamento de materiais ocorre em ambiente aberto, nos quais novos materiais são constantemente alimentados para processamento. Com tribossistemas abertos, apenas os processos de desgaste dos elementos permanentemente instalados no tribossistema, por exemplo, a ferramenta para processamento de material ou a correia transportadora de um sistema de material a granel, são considerados.

O atrito não é uma propriedade do material; é uma propriedade do sistema tribológico que consiste em pelo menos dois corpos em contato, juntamente com o ambiente circundante e a interface. Existem dois tipos de atrito comumente encontrados: atrito seco e atrito fluido. O atrito seco também é chamado de atrito “Coulomb” (MENEZES et al., 2013). Atrito seco ocorre durante o contato em condições secas, enquanto o atrito fluido ocorre durante o contato sob condições lubrificadas. Se duas superfícies sólidas são lisas e limpas sem películas químicas e adsorvatos, o atrito costuma ser alto. Contaminantes de superfície ou filmes finos afetam o atrito. Com superfícies bem lubrificadas, baixa fricção é geralmente observada (MANG; BOBZIN; BARTELS, 2011; MANG; DRESEL, 2007).

O atrito pode frequentemente ser descrito por um parâmetro quantitativo chamado coeficiente de atrito,  $\mu$ . Sabe-se por experimentos que a força de atrito é muitas vezes linearmente proporcional à força de carga normal aplicada ao corpo. O coeficiente de atrito (COF), é um valor escalar adimensional definido como a razão entre a força de atrito tangencial ( $F$  ou  $F_t$ ) e a força de carga normal ( $W$  ou  $F_n$ ), como descrito na Equação 2 (BOOSER, 2000).

$$\mu = F/W \quad \text{ou} \quad \mu = F_t/F_n \quad (2)$$

#### 4.5.1 TIPOS DE LUBRIFICAÇÃO

Os lubrificantes originalmente consistiam em óleos e gorduras naturais derivados de matérias-primas vegetais e animais que datam de 1400 a.C. O mercado moderno de lubrificação se desenvolveu depois que o primeiro poço de petróleo foi perfurado em 1859 em Titusville, PA. Desde então, os lubrificantes evoluíram de óleos minerais para óleos sintéticos modificados petroquimicamente, chegando na década de 1960 aos atuais lubrificantes de base biológica colhidos de matérias-primas derivadas da indústria oleoquímica (MENEZES et al., 2013).

Define-se como lubrificante qualquer substância que reduz o atrito e desgaste e promove movimentos suaves entre superfícies de contato e um período de vida satisfatório para os componentes envolvidos (SILVA et al., 2019). Eles podem ser classificados de acordo com seu estado físico: lubrificantes líquidos são os mais empregados e possuem propriedades de baixa resistência ao cisalhamento e alta resistência a compressão, como por exemplo óleos derivados do petróleo, no qual é essencialmente incompressível aos níveis de tensão de compressão, porém cisalha com facilidade, tornando o material mais fraco na interface. Sua baixa resistência ao cisalhamento reduz o coeficiente de atrito (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2000).

Os regimes de lubrificação hidrodinâmico (HD), elastohidrodinâmico (EHD), misto e limite ou limítrofe são distinguidos pela curva de Stribeck na Figura 13 (ELLWANGER, 2021).

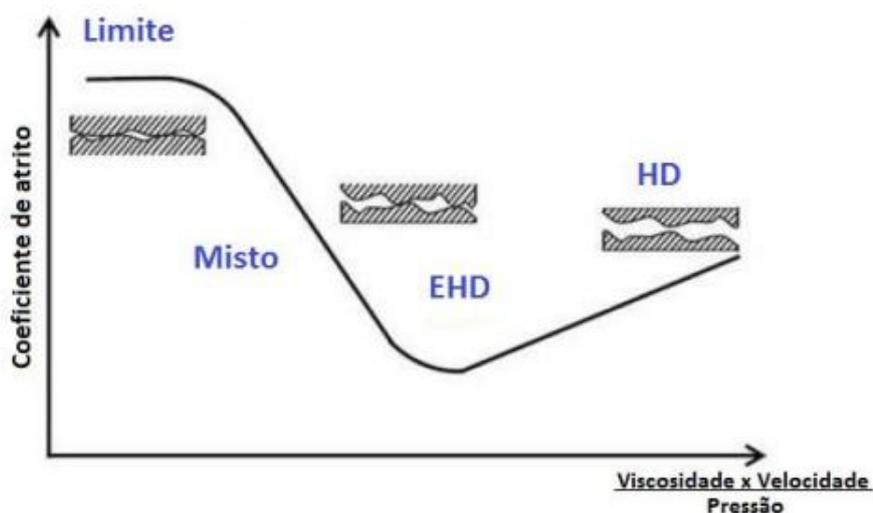


Figura 13 - Curva de Stribeck apresenta as diferentes zonas de evolução do coeficiente de atrito em função do parâmetro de lubrificação. Fonte: (JUSTE, 2012)

Os regimes de lubrificação são classificados na literatura como limítrofe, misto, hidrodinâmico e elastohidrodinâmico. Descreve-se o regime limítrofe como a situação na qual o filme lubrificante não possui espessura significativa, não sendo capaz de afastar as superfícies. Isso ocasiona um contato severo entre as asperezas, de forma que as propriedades viscosas dos lubrificantes são desprezíveis, e a capacidade de lubrificação é dependente exclusivamente das propriedades químicas do mesmo. Esse regime é caracterizado por atrito e desgaste elevados (JUNIOR, 2022; MENEZES et al., 2013; WIGGERS, 2021).

Em uma condição de transição, onde há o início da formação de um filme lubrificante entre as superfícies, temos o regime misto. Neste regime, a espessura do filme é da ordem de grandeza da rugosidade da superfície, fazendo com que o contato entre as asperezas seja reduzido. Sendo assim, se caracteriza por ter atrito e desgaste reduzidos comparado ao regime limítrofe. A Figura 14 mostra a relação aos diferentes regimes de lubrificação e suas espessuras quanto aos filmes lubrificantes produzidos por elas (BOOSER, 2000; JUNIOR, 2022; MENEZES et al., 2013; WIGGERS, 2021).

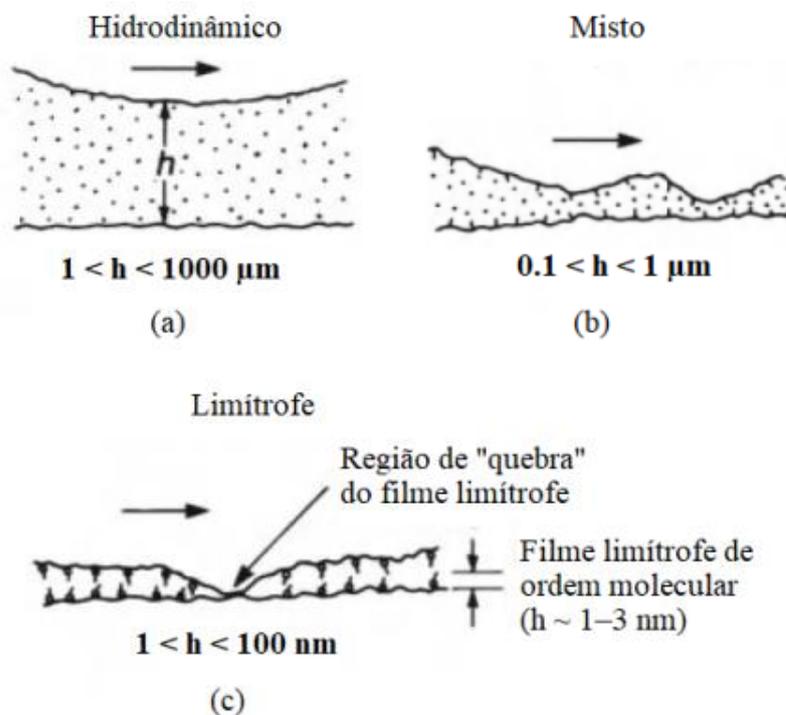


Figura 14 - Ilustração esquemática dos regimes de lubrificação em relação às respectivas espessuras típicas de filmes lubrificantes (h), sendo (a) hidrodinâmico, (b) misto e (c) limítrofe. Fonte: (JUNIOR, 2022)

O regime hidrodinâmico ocorre em superfícies conformantes, e consiste na formação de uma camada de lubrificante espessa o suficiente a ponto de separar completamente as asperezas, de forma que o atrito seja puramente viscoso. Este é o regime que proporciona o menor desgaste nas superfícies. Por fim, o regime elastohidrodinâmico ocorre quando não há conformidade entre as superfícies, o que acarreta em uma pressão elevada no ponto de contato entre as mesmas. Essa pressão elevada ocasiona uma pequena deformação elástica local na região de contato, gerando assim uma conformidade localizada. Nessa região de conformidade localizada, um filme se forma, semelhante ao regime hidrodinâmico, sendo a propriedade da piezoviscosidade (aumento da viscosidade com a pressão) do lubrificante a responsável por garantir que o mesmo exerça a sua função. Porém, no regime elastohidrodinâmico o desgaste tende a ser por fadiga superficial (BOOSER, 2000; JUNIOR, 2022; MENEZES et al., 2013; WIGGERS, 2021).

Leva-se em consideração ainda as superfícies conformantes (aquelas com alto grau de conformidade geométrica) e não conformantes, pois seus comportamentos variam de acordo com as solicitações termomecânicas, a variedade de suas formas e compatibilidade das peças, implicando assim diferentes regimes de lubrificação. Portanto, superfícies conformantes tendem a facilitar a formação de uma camada de lubrificante (ou filme), enquanto que nas superfícies não conformantes a formação de um filme lubrificante é mais difícil. Isso ocorre devido as altas pressões geradas na região de contato de superfícies não conformantes, que tendem a expulsar o lubrificante (WIGGERS, 2021). A Figura 15 (a) e (b) esquematizam esses tipos de superfícies.

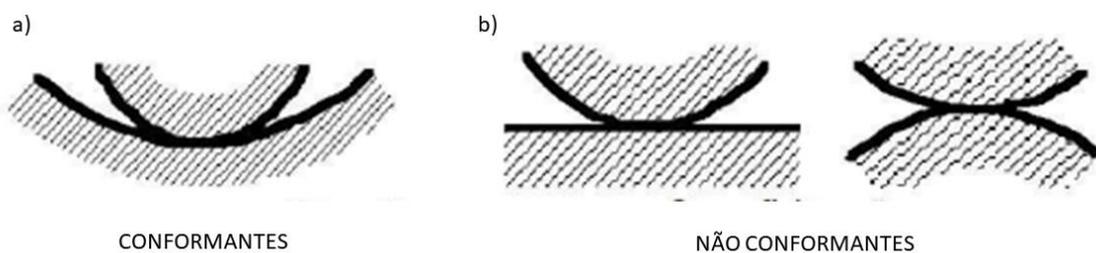


Figura 15 - Exemplos de superfícies conformantes e não conformantes. Fonte: (WIGGERS, 2021)

#### 4.5.2 TIPOS DE DESGASTE

Assim como o atrito, o desgaste também não é uma propriedade do material, mas uma resposta do tribossistema. Este fenômeno pode ser definido como o dano à superfície ou a

remoção de material, de uma ou de ambas as superfícies sólidas, em movimento relativo de deslizamento, rolamento ou impacto (BOOSER, 1994; FRANCO, 2015).

De forma genérica, existem quatro tipos de desgaste: abrasivo, adesivo ou por deslizamento, por fadiga e químico ou oxidativo. Além destes, alguns autores incluem ainda o desgaste erosivo e o desgaste causado por *fretting* (isto é, o dano decorrente do movimento relativo que combina alta frequência e pequenas amplitudes) (BHUSHAN, 2013; BOOSER, 1994). Na prática, nem sempre é possível isolar a ocorrência dos diferentes tipos de desgaste – tampouco os mecanismos associados aos mesmos. Isto ocorre, pois, variadas formas de desgaste geralmente atuam, de forma simultânea, em um mesmo tribossistema (BOOSER, 1994).

Os principais tipos de desgaste nos contatos deslizantes são o desgaste adesivo, abrasivo e corrosivo. O desgaste por fadiga ocorre em contatos concentrados (rolamentos de esferas e rolos, engrenagens, cames e elevadores de válvulas automotivos) sob a combinação de deslizamento e rolamento.

A Equação 3, de ARCHARD, (1953), fornece uma relação quantitativa simples para prever a taxa de desgaste adesivo:

$$V = kNx/p \quad (3)$$

Onde V é volume de desgaste, k é o coeficiente de desgaste, N a carga normal, x distância de deslizamento, p tensão de escoamento ou dureza de endentação. Os valores de k para várias combinações de materiais não lubrificados são tabelados.

Desgaste adesivo é o material separado ou transferido durante o cisalhamento dos contatos de aspereza. Essas partículas de desgaste e outros contaminantes de superfície particulados que são duros o suficiente para danificar a superfície, causam desgaste abrasivo. O desgaste abrasivo é a remoção de material por aração, corte ou arranhão. Sua taxa geralmente obedece à equação 3 e os coeficientes de desgaste tendem a ser maiores que os coeficientes de aderência. O desgaste corrosivo é o desgaste dos produtos da corrosão galvânica ou química da superfície. Não existe uma equação simples que caracterize esse tipo de desgaste (ARCHARD, 1953; BOOSER, 2000; LUDEMA, 1996).

A Tabela 2 traz alguns outros tipos, mecanismos e características de desgastes que são identificados no tribossistema e tendem a influenciar o coeficiente de atrito.

Tabela 2 - Diferentes tipos de mecanismos, definições e características de desgastes.

MECANISMOS	DEFINIÇÃO	CARACTERÍSTICAS
Adesão	Desgaste devido à transferência de material de uma superfície para outra superfície por cisalhamento de junções sólidas soldadas de asperezas	Ligação adesiva, cisalhamento e transferência de material
Abrasão	Desgaste devido a partículas duras ou protuberâncias deslizando ao longo de uma suave superfície sólida	Arar, enfiar e cortar
Delaminação	Desgaste causado por delaminação de finos folhas de material abaixo da interface na subsuperfície	Deformação plástica, nucleação de trincas, e propagação
Erosão	Desgaste devido à interação mecânica entre uma superfície sólida e um fluido, ou impingindo partículas líquidas ou sólidas	Ângulo de incidência, deformação subsuperficial em larga escala, iniciação de trincas e propagação
Corrosão por Atrito ( <i>Fretting</i> )	Desgaste devido a oscilação de pequena amplitude movimento tangencial entre duas superfícies	Amplitude de deslocamento relativo e aprisionamento de partículas de desgaste
Fadiga	Desgaste causado por fratura decorrente de fadiga superficial	Carga cíclica e trinca por fadiga propagação
Corrosão – Desgaste por Oxidação	O desgaste ocorre quando o deslizamento ocorre em ambiente corrosivo/oxidativo	Formação de fracos, mecanicamente camada corrosiva/óxido incompatível

Fonte: (MENEZES et al., 2013)

### 4.5.3 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS

A instrumentação e o equipamento para testes de tribologia de materiais podem ser adquiridos comercialmente ou construídos para atender a uma aplicação específica ou a uma condição particular de serviço que deve ser simulada. Em muitos casos, uma máquina comercialmente disponível pode ser adaptada com relativa facilidade a várias condições ambientais (ou seja, submersão de amostras líquidas, aquecimento à temperatura corporal) (MENEZES et al., 2013).

Algumas configurações de teste de tribômetro mais comuns são mostradas na Figura 16, que evoluíram da necessidade de poder simular condições específicas em serviço.

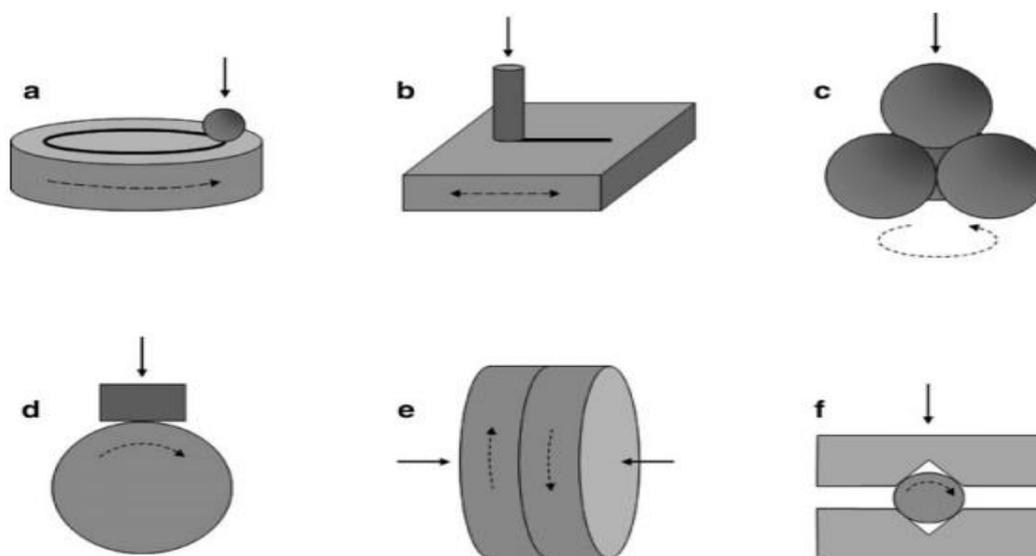


Figura 16 - Diferentes configurações de tribômetros com carga e movimento indicados; (a) bola sobre disco, (b) pino sobre plano alternativo, (c) quatro esferas, (d) bloco sobre roda, (e) plano sobre plano, (f) pino em V. Fonte: (MENEZES et al., 2013)

Os tribômetros são geralmente projetados para condições específicas de desgaste (por exemplo, deslizamento alternativo) ou mecanismos de desgaste (por exemplo, desgaste abrasivo) e geralmente são inadequados para condições experimentais que estão fora de sua faixa operacional pretendida (MENEZES et al., 2013).

Invariavelmente, um tribômetro consistirá em dois ou mais parceiros de desgaste, onde um é geralmente estático e o(s) outro(s) é(são) deslizante(s). A carga aplicada entre o parceiro estático e o parceiro dinâmico geralmente será aplicada por pesos mortos ou por alguma forma de atuação de carga, e ambos os sistemas têm vantagens e desvantagens. Por exemplo, um sistema de peso morto fornecerá com precisão uma carga específica sem qualquer desvio ou

variação, enquanto um atuador de carga pode utilizar um loop de realimentação de força que permite uma aplicação de carga constante mesmo quando a contraface é áspera ou tem baixa planicidade. Um atuador de carga geralmente é vantajoso ao usar altas velocidades e pequenas amplitudes (comumente conhecido como um aparelho de desgaste por atrito), pois pode controlar melhor a carga em ciclos curtos e reversíveis (MENEZES et al., 2013).

A configuração mais comumente usada para testar materiais é o método pino-no-disco em modos de rotação ou recíproco linear. As normas parametrizadas que definem as variações dos testes tribológicos estão dispostas na Tabela 3.

Tabela 3 - Diferentes normas adotadas para diferentes tipos de ensaios.

<b>TESTES ABRASIVOS</b>	
<b>NORMAS</b>	<b>MÉTODOS</b>
ASTM G-65	Teste De Abrasão De Esfera De Areia Seca/Borracha.
ASTM G105	Teste De Abrasão De Esfera De Areia Molhada/Borracha
ASTM G132	Teste De Abrasão Por Pino
ASTM G75	Teste De Abrasividade Com Pasta
<b>TESTES EROSIVOS</b>	
<b>NORMAS</b>	<b>MÉTODOS</b>
ASTM G76	Testador De Erosão Por Jato De Ar
ASTM G-73	Teste De Erosão Por Líquido Impactante
ASTM G134	Teste De Erosão De Cavitação Por Jato Líquido
ASTM G32	Erosão De Cavitação Por Vibração
<b>TESTE CORROSIVO</b>	
<b>NORMAS</b>	<b>MÉTODOS</b>
ASTM G119	Teste Para Estudar A Sinergia De Desgaste E Corrosão
<b>TESTE COM CORPO / CONTRACORPO E LUBRIFICANTE</b>	
<b>NORMAS</b>	<b>MÉTODOS</b>
ASTM D2266, DIN 51350/5, IP 239	Teste De Desgaste Com Quatro Esferas

ASTM G98	Teste De Resistência À Corrosão De Materiais
ASTM G133	Desgaste De Esfera Em Plano De Movimento Alternado
ASTM D5707	Medindo As Propriedades De Fricção E Desgaste De Graxa Lubrificante Usando O Teste SRV
ASTM D5706	Determinando As Propriedades De Extrema Pressão De Graxas Lubrificantes Usando O Teste SRV
ASTM G-99	Teste De Pino E Disco
ASTM D2670, D3233	Testador De Pinos E Blocos Em V

Fonte: (TRIBONET, 2016)

O princípio básico do funcionamento de um tribômetro é mostrado esquematicamente na Figura 17 e compreende uma amostra montada em um mandril que é girado por um motor. Este é o parceiro dinâmico do par de materiais a ser testado.

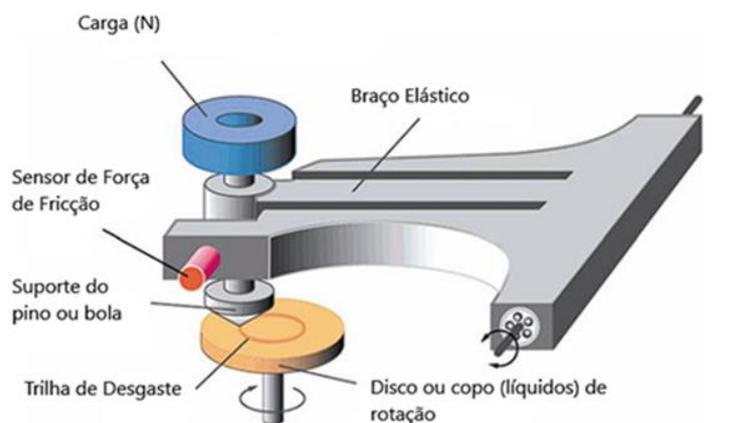


Figura 17 - Desenho esquemático do tribômetro layout pino sobre disco. Fonte: (MENEZES et al., 2013)

O parceiro estático é colocado em contato com a amostra por meio de um braço elástico e um peso morto ou célula de carga é usado para aplicar uma carga conhecida ao contato. Um sensor de força tangencial (às vezes referido como força de atrito) registra o atrito entre os parceiros estáticos e dinâmicos. O parceiro estático pode ter qualquer forma apropriada, mas geralmente é um pino de ponta plana ou uma bola, dependendo da configuração de contato desejada. O pino montado verticalmente tem a vantagem de uma área de contato constante durante todo o ensaio, mas tem a desvantagem de tender a se desviar do alinhamento perfeito ao eixo normal sob a força tangencial produzida durante o ensaio. A bola tem a vantagem de

uma forma perfeitamente esférica que pode ser girada muitas vezes para que uma área nova seja sempre usada para testes subsequentes, mas tem a desvantagem de que a área de contato aumentará à medida que o teste avança (MENEZES et al., 2013).

## 4.6 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE

### 4.6.1 PERFILOMETRIA

Em geral, a rugosidade da superfície é medida usando perfilômetros. Existem dois tipos de perfilômetros: (a) de contato e (b) tipo sem contato (óptico).

Perfilômetro de tipo de contato: O método mais comum de estudar características de textura de superfície é o perfilômetro com ponta de contato. Uma ponta fina é levemente carregada e arrastado suavemente a uma velocidade constante pela superfície sob análise. A posição da altura da caneta gera um sinal analógico que é convertido em um sinal digital que é armazenado, analisado e exibido, e a saída fornece uma visão ampliada do perfil original. A representação gráfica difere do perfil real da superfície devido às diferenças nas ampliações empregadas nas direções vertical e horizontal. O raio da ponta da caneta varia de 20 nm a 25  $\mu\text{m}$  para uma caneta de diamante (MENEZES et al., 2013).

Perfilômetro sem contato (perfilômetro óptico): Nesse caso, o feixe expandido que sai de uma fonte de luz é dividido por um separador de feixe em dois feixes, um para o espelho de referência e outro para a amostra. Os dois feixes (refletidos do espelho de referência e da amostra) são recombinados pelo separador de feixe para interferir, como ilustrado na Figura 18. As franjas de interferência são então registradas usando uma câmera CCD. Assim, uma imagem da superfície é produzida e analisada. Em perfilômetros ópticos, a profundidade de campo alcançável é de até 5  $\mu\text{m}$ . O sucesso dos métodos depende da propriedade reflexiva do material, o que pode limitar sua gama de aplicações. Os perfilômetros ópticos não tocam a superfície e, portanto, não podem ser danificados pelo desgaste da superfície ou operação descuidada (MENEZES et al., 2013).

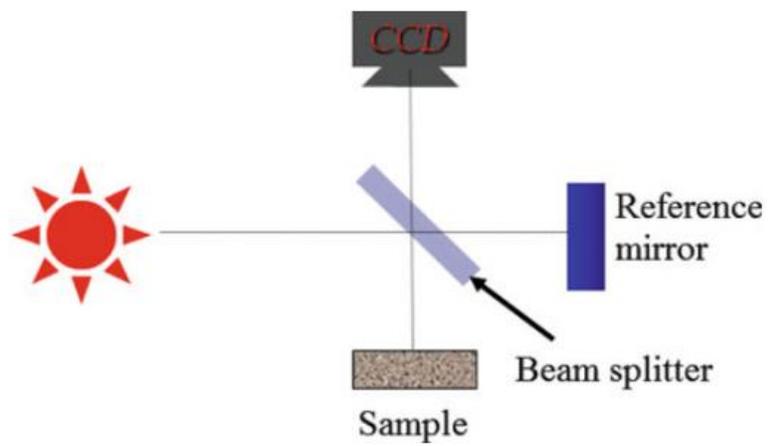


Figura 18 - Diagrama esquemático um perfilômetro óptico. Fonte: (MENEZES et al., 2013)

## 5. METODOLOGIA

### 5.1 FLUXOGRAMA PROPOSTO PARA COMPREENSÃO DO ESTUDO

Essa dissertação foi dividida em 3 etapas distintas como especificado na Figura 19. A primeira etapa, produção, consistiu-se na obtenção do óleo vegetal já extraído e refinado encontrado nos grandes supermercados. Seguido por sua modificação química, disposta e explicada no item 5.2, e finalizando essa etapa com a adição das nanopartículas no biolubrificante.

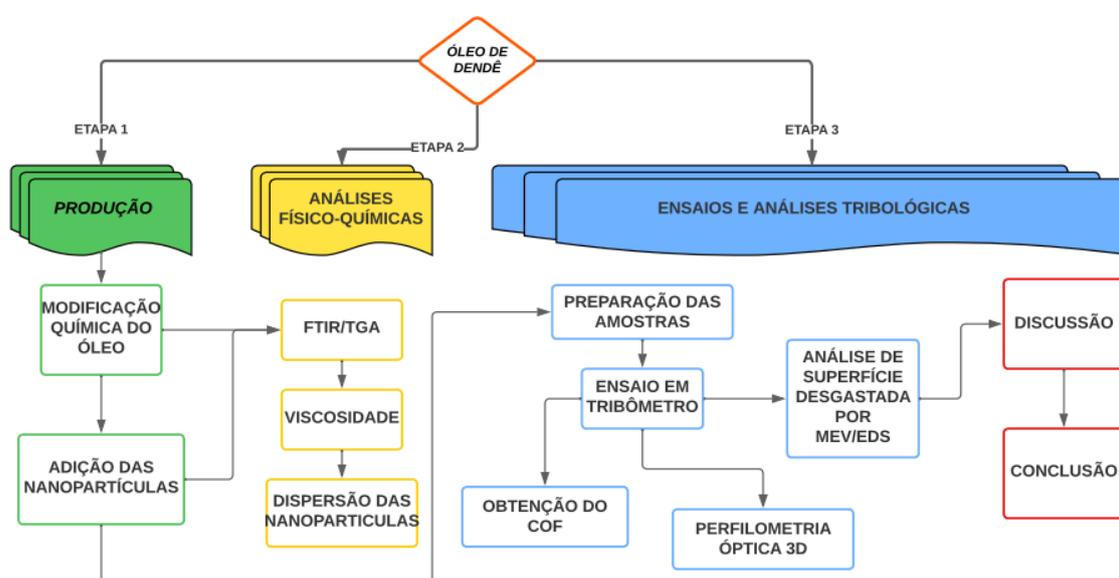


Figura 19 - Fluxograma proposto com três etapas de Produção, Análises e Resultados. Fonte: (AUTOR, 2023)

A segunda etapa do projeto, análises, foi desenvolvida a fim de avaliar as propriedades químicas e físicas do biolubrificante por meio das variações de massa obtidas por TGA/DTG, viscosidade e avaliação do processo de modificação química do óleo de palma por meio do FTIR. Foi utilizado também de uma análise visual em microscópio ótico para verificar a distribuição das nanopartículas nos óleos produzidos, afim de verificar processos de aglomeração, decantação ou precipitação que venham a ocorrer com a adição das nanopartículas nos biolubrificantes.

Na etapa 3, realizou-se os ensaios tribológicos para obtenção do coeficiente atrito, perfilometria óptica 3D e análise por MEV/EDS para identificação dos mecanismos de

desgastes e áreas/volumes removidos da superfície das amostras. E por fim, finaliza-se a etapa 3 com a discussão dos resultados e a conclusão do trabalho.

## 5.2 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE PALMA

Para a modificação química do Óleo de Palma (OP), foi determinado a inserção de três diferentes grupos funcionais: a amida, o éster metílico e o éster butílico.

A síntese dos ésteres, tanto metílico quanto butílico, foram obtidas por esterificação, também chamada de metanólise, ilustrado na Figura 20. Foi adicionado a um balão o óleo de palma (agente 1) e álcool metílico (agente 2), adicionados na proporção molar óleo álcool de 1:10, e 2% de catalisador de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). O sistema foi aquecido a  $80^\circ C$  e mantido em refluxo, por 4 h. O meio reacional resultante foi purificado por extração solvente-solvente (hexano com 10% em peso de solução de NaCl) e a fase orgânica foi tratada com  $H_2SO_4$  anidro e evaporada a pressão reduzida. De forma semelhante foi realizado com o álcool butílico, utilizando a mesma proporção, mesmo catalisador e sistema de evaporação e filtragem.

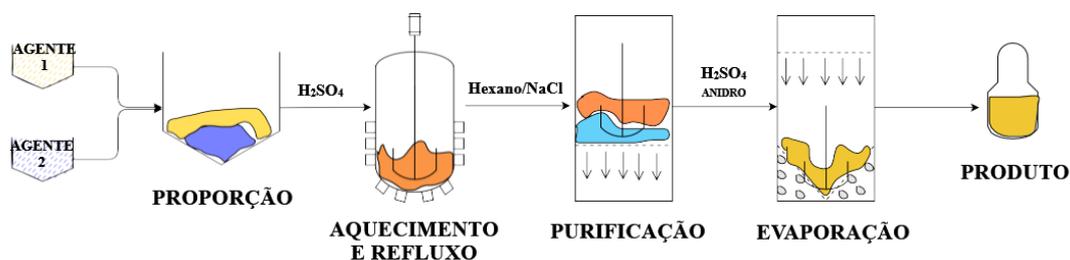


Figura 20 - Modelo esquemático de produção do biolubrificante. Fonte: (AUTOR, 2023)

A produção da dietanolamida foi feita em duas partes. Primeiro, produziu-se o éster metílico graxo (agente 1) pela reação do ácido graxo do óleo de palma com o álcool metílico da mesma forma como citado anteriormente, e só então ocorreu a transesterificação ou alcoólise ou para esse caso também chamado de amidação. Consiste na reação entre um éster, no caso o éster metílico graxo produzido; e um álcool, a dietanolamina (agente 2); reagindo para formação da dietanolamida ou amida de ácido graxo. A proporção de amina éster foi de 3:1, e seguiu com os mesmos catalisadores e solventes das etapas citadas no parágrafo anterior. (FREITAS et al., 2019; HOYDONCHX et al., 2004; LEE et al., 2007; MENEGHETTI; MENEGHETTI; BRITO, 2013). As amostras produzidas estão dispostas na Tabela 4.

Tabela 4 - Amostras produzidas por modificação química do óleo de palma.

AMOSTRAS	ÓLEOS
1	OPMQSNP - Metílico
2	OPMQSNP - Butílico
3	OPMQSNP - Amida

OPMQSNP = Óleo de palma modificado quimicamente sem nanopartículas

Fonte: (AUTOR, 2023)

### 5.3 NANOPARTÍCULAS

Para esse estudo foram definidas duas nanopartículas distintas, nanotubos de Carbono (NTC) e nanopartículas de Cobre (NCu), adquiridas diretamente do Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da Universidade Federal de Minas Gerais (CTNano/UFMG) e Hongwu International Group Ltd, respectivamente. A Figura 21 apresenta as micrografias eletrônicas das nanopartículas adquiridas para confirmação dos seus respectivos tamanhos nanométricos. A Tabela 5 apresenta as propriedades das nanopartículas segundo os fornecedores.

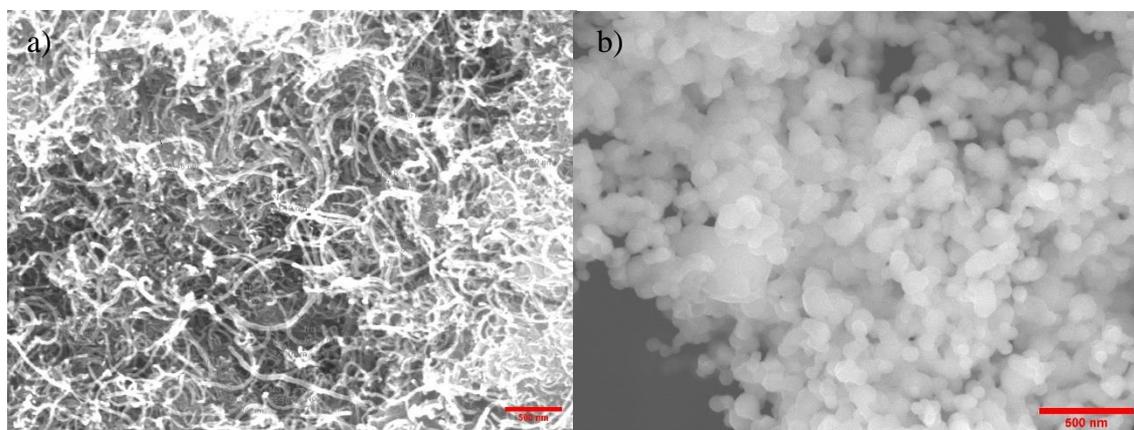


Figura 21 – MEV das nanopartículas: (a) NTC, e (b) NCu; utilizadas. Fonte: (AUTOR, 2023)

Tabela 5 - Propriedades das nanopartículas utilizadas.

PARTÍCULAS	PUREZA	DIÂMETRO MÉDIO	COMPRIMENTO MÉDIO	GRAU DE OXIDAÇÃO
NTC	>90%	40-55 nm	-	~9% em massa
NANO COBRE	>=99,9%	45 nm	-	-

Fonte: (CTNano; HWNano)

Ambas as nanopartículas foram usadas em porcentagem igual a 0,5% em massa. Para obter maior estabilidade dispersiva das nanopartículas nos biolubrificantes, o método selecionado para suspensão das mesmas é um dos parâmetros principais, após a seleção do lubrificante e da nanopartícula. Após a seleção do método de dispersão, o tempo de duração da dispersão é também um parâmetro chave para controlar a tendência das aglomerações e consequentemente afeta a performance de lubrificação (GULZAR et al., 2016).

Neste contexto, foi empregado um agitador vórtex da marca Quimis, modelo Q220 com 30W de potência, para que as nanopartículas, fiquem suspensas e distribuídas homoganeamente nas amostras produzidas. A duração da agitação foi de 10 min contínuos. A Tabela 6 identifica todas as amostras produzidas.

Tabela 6 – Amostras produzidas.

AMOSTRAS	ÓLEOS
1	OPMQSNP - Metílico
2	OPMQNTC0,5% - Metílico
3	OPMQNPCu0,5% - Metílico
4	OPMQSNP - Butílico
5	OPMQNTC0,5% - Butílico
6	OPMQNPCu0,5% - Butílico
7	OPMQSNP - Amida
8	OPMQNTC0,5% - Amida
9	OPMQNPCu0,5% - Amida

OPMQSNP - Óleo de palma modificado quimicamente sem nanopartícula;  
 OPMQNTC - Óleo de palma modificado quimicamente com nanotubos de carbono;  
 OPMQNPCu - Óleo de palma modificado quimicamente com nanopartículas de cobre.

Fonte: (AUTOR, 2023)

### 5.3.1 DISPERSÃO DAS NANOPARTÍCULAS NO LUBRIFICANTE

Para análise da dispersão e distribuição das nanopartículas no óleo modificado foi utilizado uma variante do método de sedimentação com os sedimentos e aglomerações observados em uma única gota de lubrificante usando o microscópio óptico OLIMPUS CX31. Uma única gota das amostras OPMQNTC0,5% - Metílico e OPMQNPCu0,5% - Metílico foram despejadas em uma lâmina de vidro e deixada a temperatura ambiente. Após um total de 4 horas em estado de inércia, as amostras foram visualizadas em intervalos de 1 em 1 hora no

microscópio para observar possíveis aglomerações de nanopartículas em cada amostra (GULZAR et al., 2016), e ao final avaliada pelo software ImageJ pra obtenção dos dados quantitativos.

#### 5.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

As amostras OPMQSNP – Metílico, OPMQNTC0,5% - Metílico, OPMQNPCu0,5% - Metílico, OPMQSNP – Butílico, OPMQSNP – Amida e a amostra sem modificação química e sem nanopartículas foram submetidas à análise Termogravimétrica (TGA/DTG), SHIMADZU modelo DTG-60, buscando identificar suas temperaturas iniciais e finais de degradação bem como qualquer outra reação exotérmica, utilizando um meio não reativo de argônio com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto finalizando em uma temperatura final de 800°C; e de Espectroscopia de Absorbância de Energia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), SHIMADZU modelo IRtracer-100, visando avaliar se o processo de modificação química foi aceitável por meio das identificações das bandas de ligações. O FTIR partirá de um comprimento de onda inicial de 500 cm<sup>-1</sup> até 4000 cm<sup>-1</sup>.

#### 5.5 VISCOSIDADE

Apenas as amostras OPMQSNP – Metílico, OPMQNTC0,5% - Metílico e OPMQNPCu0,5% - Metílico foram analisadas utilizando o método Viscosidade Dinâmica baseado na norma ASTM D2196 – 05, que consiste em determinar a viscosidade de revestimentos e materiais relacionados medindo o torque em um fuso girando a uma velocidade constante de 150 rpm no material em temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C. O equipamento que foi utilizado é da marca BROOKFIELD, modelo DV-II+ Pro com *spindle* n° 63.

#### 5.6 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS DOS BIOLUBRIFICANTES

Para investigar a performance tribológica dos nanotubos de carbono e de nanopartículas cobre como aditivo em óleo de palma modificado quimicamente, será necessário:

- Esferas de aço AISI 52100 (10 mm  $\phi$ );
- Discos de liga Cu-Be SAE C17200 (8 mm x 24 mm  $\phi$ );
- Tribômetro SRV-4® de movimento alternativo, Figura 22, usando a configuração esfera sobre disco ou equivalente com e sem lubrificante entre as duas superfícies.

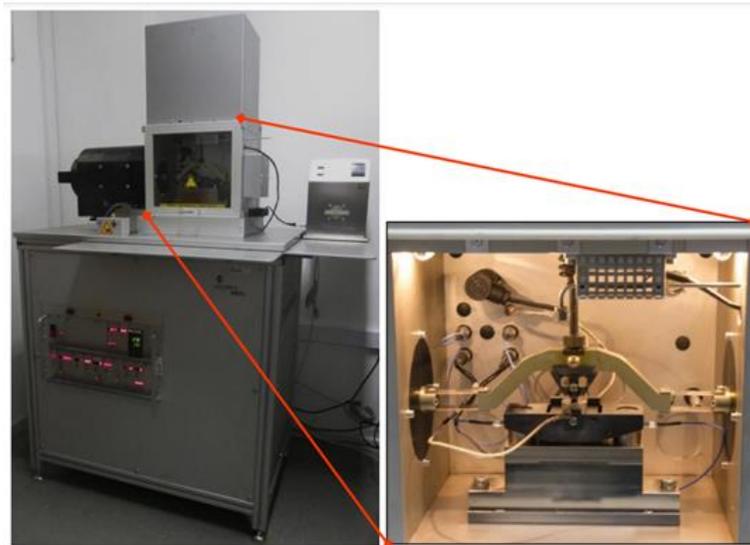


Figura 22 - Tribômetro SRV-4® de movimento alternativo. Fonte: (DURANGO, 2016)

No tribômetro SRV-4® o óleo, os materiais do disco e esfera e os parâmetros de ensaios como frequência, carga, temperatura e *stroke* foram ajustados conforme a Tabela 7. O regime de lubrificação macroscópico foi definido como limítrofe para todas as condições de teste.

Tabela 7 – Parâmetros e condições dos testes tribológicos.

TESTE	AMOSTRA	CARGA (N)	TEMPERATURA (°C)	FREQUÊNCIA A (Hz)	STROKE KE (mm)	TEMPO (min)
1	OPMQSNP - Metálico	10/20	40 /100	10	3	20 + 20
2	OPMQNTC0,5 % - Metálico	10/20	40 /100	10	3	20 + 20
3	OPMQNPCu0,5 % - Metálico	10/20	40 /100	10	3	20 + 20
4	OPMQSNP - Butílico	10/20	40 /100	10	3	20 + 20
5	OPMQNTC0,5 % - Butílico	10/20	40 /100	10	3	20 + 20
6	OPMQNPCu0,5 % - Butílico	10/20	40 /100	10	3	20 + 20
7	OPMQSNP - Amida	10/20	40 /100	10	3	20 + 20

8	OPMQNTC0,5 % - Amida	10/20	40 /100	10	3	20 + 20
9	OPMQNPCu0,5 % - Amida	10/20	40 /100	10	3	20 + 20
10	Sem Lubrificante	10/20	40 /100	10	3	20 + 20

---

OPMQSNP - Óleo de palma modificado quimicamente sem nanopartícula;  
OPMQNTC - Óleo de palma modificado quimicamente com nanotubo de carbono;  
OPMQNPCu - Óleo de palma modificado quimicamente com nanopartícula de cobre.

Fonte: (AUTOR, 2023)

## 5.7 CARACTERIZAÇÃO DO DESGASTE E TOPOGRAFIA DAS SUPERFÍCIES DOS CORPOS DE PROVA

A avaliação posterior aos ensaios tribológicos é fundamental, não só para avaliar o desgaste, bem como seus mecanismos que permitiram esse desgaste. Essas análises sempre foram complementadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com complementação da Análise de Energia Dispersiva (EDS) e foi usado para caracterizar a topografia da superfície de desgaste e mapear os elementos presentes sobre a superfície, além da perfilometria 3D (CCI –Taylor Hobson) para medir a topografia da superfície.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 MODIFICAÇÃO QUÍMICA

#### 6.1.1 FTIR

No FTIR, mede-se as energias de ligação que os compostos absorvem e emitem para identificar quais elementos ou grupos funcionais estão presentes na amostra. Dessa maneira, podemos comparar as possíveis mudanças ocorridas nas amostras avaliando se o processo de modificação química foi eficiente.

Primeiramente, na Figura 23, amostra do óleo de palma bruto sem modificação química, para modelo de comparação e identificação de suas bandas ou espectros de ligação.

Como citado anteriormente no item 4.2 e corroborado por CLEGG; CROSFIELD, (1973), SENGPRACHA; AGUSTIN; PHUTDHAWONG, (2012) e JIANG; DAI; LI, (2014), o óleo de palma é constituído de porcentagens de ácidos graxos saturados e insaturados de quase 1 para 1, além de outros menores constituintes. Sendo assim temos os principais picos destacados como as ligações, primeiramente simples, entre carbono hidrogênio (-CH<sub>3</sub>) assimétricos, definidos na faixa de espectro de 2922 cm<sup>-1</sup>, e carbono hidrogênio (-CH<sub>2</sub>) simétricos, na faixa de 2853 cm<sup>-1</sup> com 60 e 70% de absorvância, sendo os mesmos resultados encontrados nos trabalhos de NASCIMENTO, (2016) e (ROHMAN; MAN, 2010).

Nas bandas próximas a 1742 cm<sup>-1</sup>, têm-se as ligações duplas. Para essa faixa, é vista a ligação carbono dupla carbono (C=C), indicando os componentes insaturados da amostra (THOMPSON, 2018). Na banda de 1160 cm<sup>-1</sup>, é visto o alongamento da ligação carbono oxigênio (C-O), pertencente aos grupos dos ésteres presentes na amostra. Os demais picos como em 1462 e 722 cm<sup>-1</sup> são referentes as demais ligações de carbono hidrogênio (-CH<sub>2</sub>) com um dobramento assimétrico, e uma outra vibração do metileno, característicos das amostras naturais formadas majoritariamente por ligações carbono carbono e carbono hidrogênio, vistos também nos trabalhos de SENIUK, (2008), PETIT; PUSKAR, (2018) e NANDIYANTO; OKTIANI; RAHADHITA, (2019).

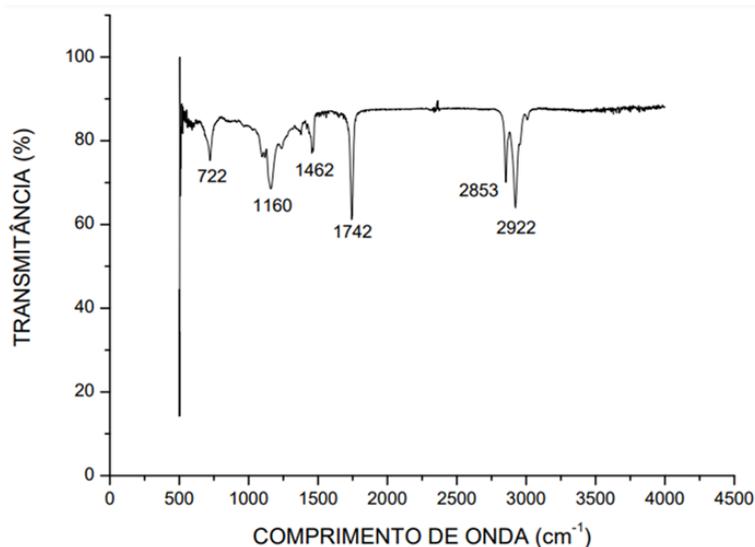


Figura 23 - Gráfico de FTIR do óleo vegetal de palma sem modificação química. Fonte: (AUTOR, 2023)

Na Figura 24, é apresentado o óleo de palma modificado quimicamente com a adição de um grupo funcional metil (-CH<sub>3</sub>) em (a), grupo butil (-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) em (b) e amida (O=C-N-) em (c); sem nanopartículas. De modo a realizar uma diferenciação entre os três compostos criados, serão analisadas as mudanças ocorridas na porcentagem de transmitância e nas bandas de cada pico conciliando com as ligações citadas na figura anterior, afim de identificar se o processo de modificação química de esterificação e transesterificação foi realizada assertivamente.

Em comparação com a amostra sem modificação química, foram percebidas alterações no percentual de transmitância. No contexto da Figura 23, a transmitância acerca do pico de 1742, referente a ligação carbono dupla carbono (C=C), ficava na faixa de 60%, enquanto que nesta Figura 24, nesta mesma faixa, está em cerca dos 50% para a amostra OPMQSNP - Metílico (a) e para a amostra OPMQSNP - Butílico (b). Para a amostra OPMQSNP - Amida (c), não se nota um pico nessa banda e sim um mais próximo, na faixa de 1615 cm<sup>-1</sup> referente a ligação carbono dupla oxigênio (C=O), um dos componentes para a formação da amida e só agora percebido devido a sua inserção, e uma das mudanças principais para amostra da Figura 24 (c).

Quanto aos picos nas bandas de 2852 à 2856 cm<sup>-1</sup> e de 2921 à 2923 cm<sup>-1</sup> nas Figura 24 (a), (b) e (c), que dizem respeito as ligações carbono hidrogênio simples assimétricos e simétricos, respectivamente para cada espectro de biolubrificante, não foram notadas modificações exceto, quanto aos seus valores de transmitância, aumentando algo em torno de 10% para a Figura 24 (a) e (b), o que está ligado a uma maior quantidade desse tipo de ligação

devido a inserção dos grupos funcionais de metil e butil nas amostras se comparadas com a amostra sem modificação química.

Uma outra mudança que caracterizou a adição do grupo amida, foi o estiramento de uma grande área do pico na faixa de  $3375\text{ cm}^{-1}$  na Figura 24 (c), referente ao alongamento da ligação nitrogênio hidrogênio (N-H), um outro composto chave para formação da amida com um valor de transmitância em torno de 60%, ou seja, demonstrando grande presença na cadeia.

Quanto aos picos de  $1161$  à  $1173\text{ cm}^{-1}$  e  $722$  à  $724\text{ cm}^{-1}$  da Figura 24 (a) e (b), que foram sobrepostos na Figura 24 (c) pelo pico centrado em  $500\text{ cm}^{-1}$ , ambos dizem respeito aos componentes que sofreram alongamento da ligação carbono oxigênio (C-O), pertencente aos grupos dos ésteres, e aos componentes da hidroxila (-OH), respectivamente. Nos picos de  $1458$  à  $1465\text{ cm}^{-1}$ , não houve mudanças para nenhuma das três amostras da Figura 24, e dizem respeito a ligações de carbono hidrogênio (-CH<sub>2</sub>) com um dobramento assimétrico (PETIT; PUSKAR, 2018) (NANDIYANTO; OKTIANI; RAHADHITA, 2019).

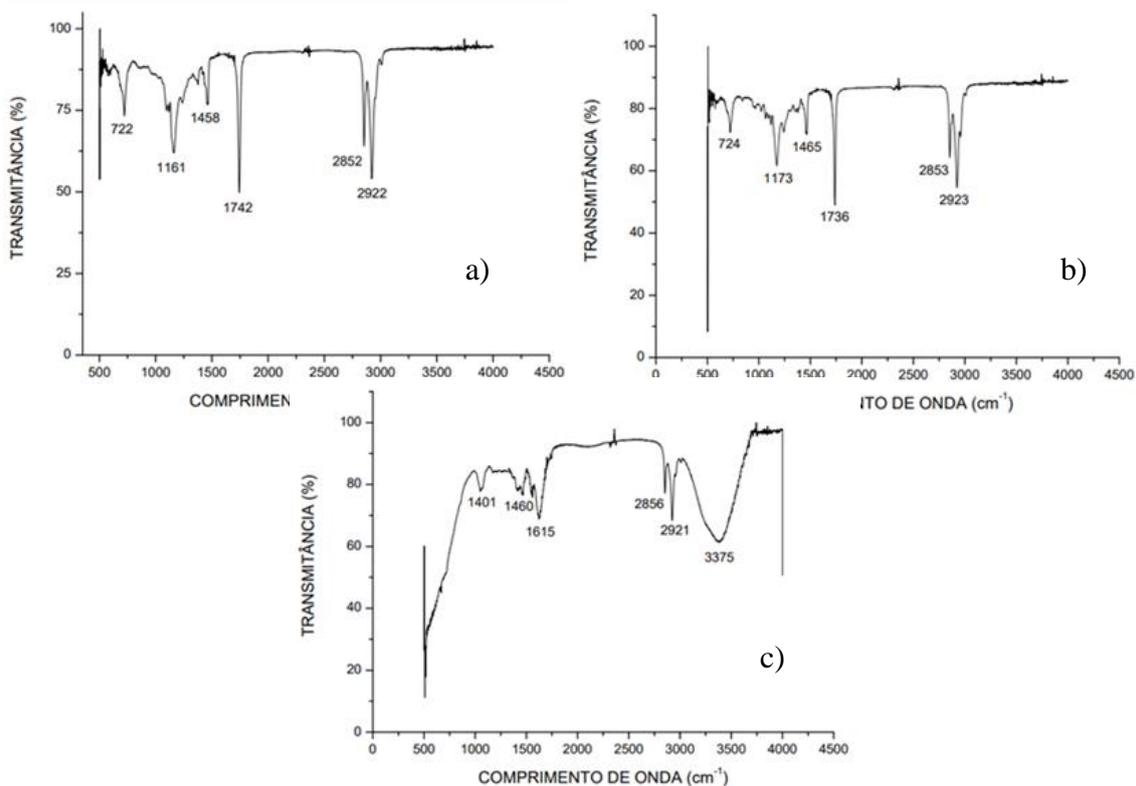


Figura 24 - Gráficos de FTIR das amostras: (a) OPMQSNP - Metílico, (b) OPMQSNP - Butílico, e (c) OPMQSNP - Amida; sem nanopartículas. Fonte: (AUTOR, 2023)

A amostra OPMQNPCu0,5% - Metílico, Figura 25 (a), e a amostra OPMQNTC0,5% - Metílico, Figura 25 (b), foram comparadas entre si. Buscou-se identificar possíveis mudanças que a adição de nanopartículas de cobre (NCu) e nanopartículas de nanotubos de carbono (NTC), poderiam fazer no óleo de palma modificado quimicamente com o grupo metil.

Nas Figura 25 (a) e (b) são evidenciados os principais picos já citados nas figuras anteriores. Têm-se então, as bandas 2922 e 2852  $\text{cm}^{-1}$  referentes as ligações carbono hidrogênio (-CH<sub>3</sub>) assimétricos e carbono hidrogênio (-CH<sub>2</sub>) simétricos, respectivamente. Na faixa de 1742  $\text{cm}^{-1}$  nota-se as ligações duplas carbono carbono (C=C). Para o pico próximo de 1160  $\text{cm}^{-1}$  é visto o alongamento da ligação carbono oxigênio (C-O) e para os demais picos de 1460 e 722  $\text{cm}^{-1}$  refletem a presença das demais ligações carbono hidrogênio (C-H), onde resultados similares foram obtidos por SADROLHOSSEINI; ABDUL RASHID; ZAKARIA, (2017), NASCIMENTO, (2016) e (ROHMAN; MAN, 2010).

Dessa forma, é possível afirmar que a adição das nanopartículas de cobre e nanotubos de carbono não modificaram quimicamente a estrutura do óleo vegetal já modificado quimicamente, pois seu espectro permaneceu o mesmo se comparado a Figura 24 (a).

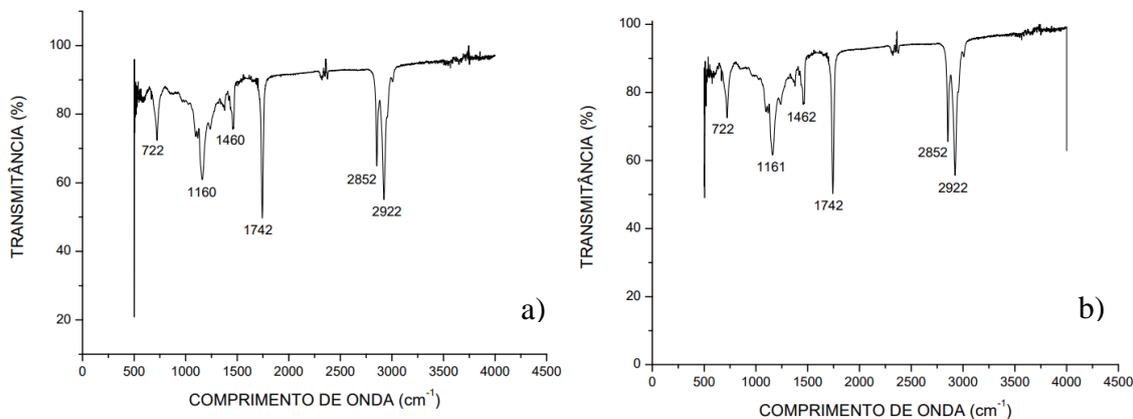


Figura 25 - Gráficos de FTIR das amostras: (a) OPMQNPCu0,5% - Metílico, e (b) OPMQNTC0,5% - Metílico. Fonte: (AUTOR, 2023)

Em decorrência do aumento no valor da transmitância das amostras OPMQSNP – Metílico e OPMQSNP – Butílico, comparadas com a amostra sem modificação, e do surgimento dos picos 3375 e 1615  $\text{cm}^{-1}$  que indicam a presença da ligação nitrogênio hidrogênio (N-H) e carbono dupla oxigênio (C=O), elementos essenciais para formação do composto amida na amostra OPMQSNP – Amida e, portando, indicando sua presença e confirmando que o processo de modificação química foi realizado satisfatoriamente.

### 6.1.2 TGA/DTG

Na (TGA/DTG), buscou-se a identificação ou caracterização dos ranges de temperatura onde a amostra mais perde massa, onde iniciam e terminam essas zonas de perda de massa (degradação), assim como as temperaturas iniciais, de topo e finais de degradação. Definindo assim qual das amostras analisadas suportaram maiores temperaturas de trabalho sem se degradar por completo e se as modificações químicas realizadas junto com a adição de distintas nanopartículas facilitaram ou não a degradação da amostra.

Os constituintes majoritários do óleo de palma são os triacilgliceróis (95%), compostos por cerca de 40% à 57% de ácidos graxos saturados e 43% à 63% de ácidos graxos insaturados. Entre os principais ácidos graxos presentes na composição do óleo em questão estão o oleico (36,0 a 47,0%), o palmítico (35,0 a 47,0%) e o linoleico (6,5 a 15,0%), segundo GARCIA; VALÉRIO, (2017), e essa composição influencia diretamente sua resposta térmica.

A Figura 26, TGA/DTG do óleo de palma bruto sem modificação química e sem nanopartículas é utilizada como parâmetro de comparação para as demais amostras. A amostra não apresentou muita relutância em relação ao aumento de temperatura e posterior degradação, é notada uma primeira e leve variação em cerca de 118°C onde ocorre a liberação de moléculas de água retida na amostra e compostos voláteis, mas não apresenta uma perda de massa significativa, cerca de 2 a 4%. A partir da temperatura de 300°C inicia-se a única e bem definida zona de degradação, decompondo os ácidos graxos polinsaturados, seguidos da oxidação dos ácidos graxos monoinsaturados nessa ordem (BRAGA et al., 2021).

Ainda, a amostra com cerca de 96% em peso de massa, é reduzida para um valor entre 1 a 2% com uma temperatura de pico no valor 421°C e estabilizando novamente somente em cerca de 470°C em diante, findando na carbonização da amostra, assim como mostra de forma similar por WAN NIK; ANI; MASJUKI, (2005).

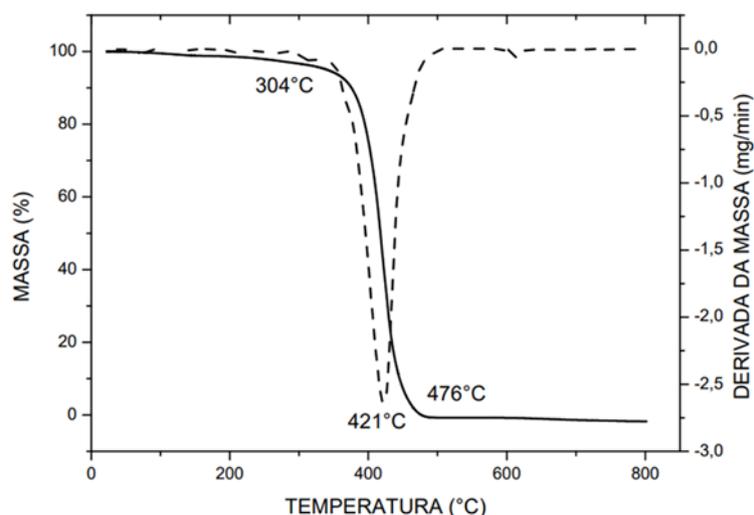


Figura 26 - TGA/DTG do óleo vegetal de palma sem modificação química. Fonte: (AUTOR, 2023)

Na Figura 27, é apresentado a comparação da variação mássica e de sua derivada entre os três tipos de biolubrificantes produzidos. Na Figura 27 (a), amostra OPMQSNP - Metílico, notou-se a presença de mais uma corrida ou zona de degradação na faixa de 187 a 295°C, já ocorrendo a degradação de um dos constituintes do óleo de palma denominados fitonutrientes, mais precisamente os carotenoides, segundo LOGANATHAN et al., (2010), com uma perda de massa em torno de 10 a 12% em peso.

Seguindo esta ainda, logo apresentou uma tentativa de retorno ou ainda, buscou se estabilizar em sua linha inicial indicando uma resistência maior ao aumento da temperatura, ação essa que não foi vista na Figura 26. Por volta dos 322°C, inicia a segunda zona de degradação bastante similar a aquela vista na figura anterior, com a decomposição dos ácidos graxos polinsaturados seguido dos monoinsaturados, culminando em uma perda de massa de mais de 80%, atingindo sua temperatura de pico em 416°C e não apresentando mais variação a partir dos 499°C.

Quanto a Figura 27 (b), amostra OPMQSNP - Butílico, apresentou variação apenas nas temperaturas iniciais e finais das zonas de degradação. Com um valor inicial de 158°C, o menor valor entre as amostras de ésteres, dando então início a corrida que degradou mais de 95% de sua massa, com uma temperatura de pico igual a 269°C e se estabilizando em 332°C onde não apresentou mais nenhuma variação mássica.

Já na Figura 27 (c), amostra OPMQSNP - Amida, houve uma mudança completa no sistema térmico até agora apresentado. Foram identificadas 3 corridas mais bem definidas com a primeira variando de 48 a 106°C onde apresentou mais de 35% em perda de massa; na

segunda, a variação ocorreu entre 118 a 366°C, com perda de massa de mais de 30%; a terceira foi iniciada em 375°C e finalizou em 590°C resultando em uma perda de 10 a 15% de sua massa. Uma última variação foi notada também, resultando na carbonização do material e no fim da variação mássica que vai de cerca de 600 a 800°C.

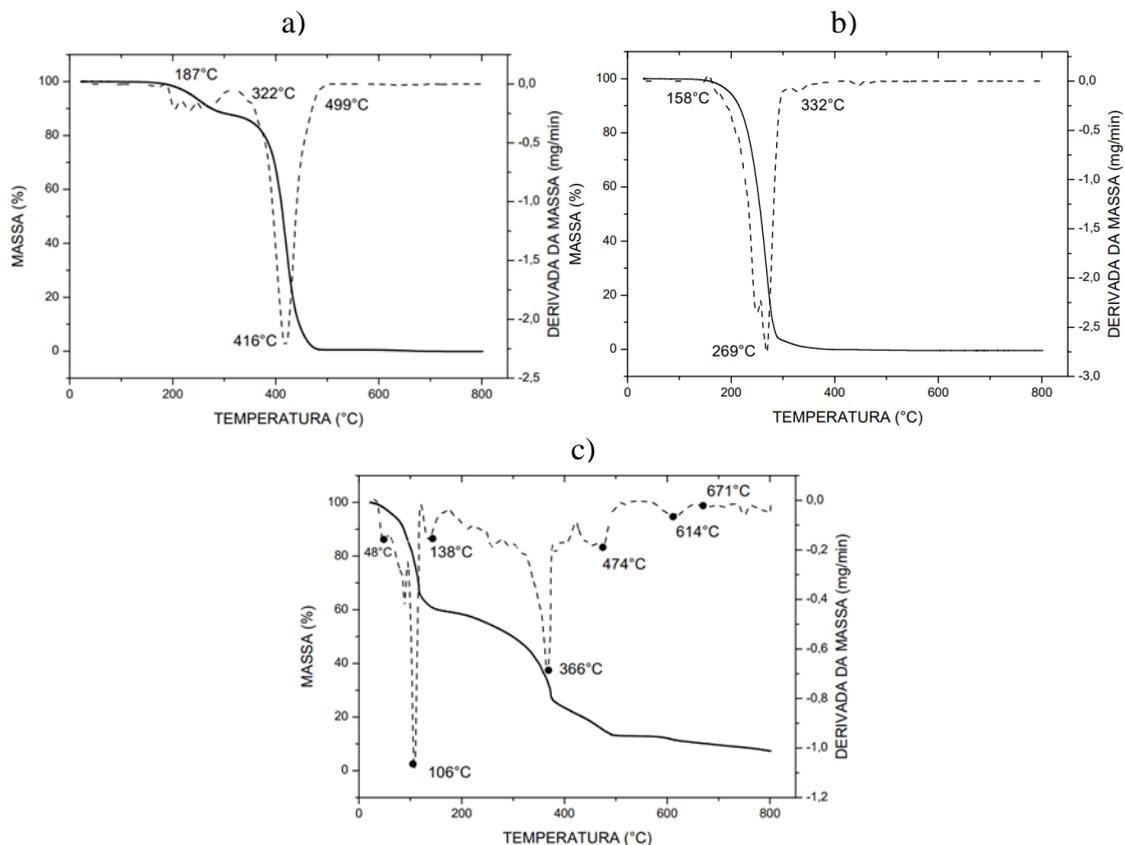


Figura 27 - TGA/DTG das amostras: (a) OPMQSNP - Metílico, (b) OPMQSNP - Butílico, e (c) OPMQSNP - Amida. Fonte: (AUTOR, 2023)

Na Figura 28 (a) e (b), amostras OPMQNPCu0,5% - Metílico e OPMQNTC0,5% - Metílico respectivamente, é apresentada a comparação dos biolubrificantes dessa vez com a adição das nanopartículas.

Focando principalmente na curva da derivada da perda de massa, notam-se duas corridas mais relevantes e bem semelhantes entre si. Na Figura 28 (a), inicia-se em torno de 197°C, onde ocorre uma tentativa de retorno ou estabilização da amostra naquela temperatura resultando em uma perda de massa de cerca de 10%, para só então, a partir dos 332°C, dar início a segunda e última corrida que consumiu mais 88% da amostra com uma temperatura de pico equivalente a 414°C e temperatura final onde não há mais variação mássica de 500°C.

Similarmente tem-se a Figura 28 (b), com um comportamento térmico bem equivalente, porém apresentando uma redução nos valores das temperaturas tanto na primeira quanto na segunda corrida. O processo de degradação iniciou em cerca 183°C, com cerca de 10% de perda até a temperatura de aproximadamente 290°C, em 313°C começou a segunda corrida com uma variação de massa de mais de 87% com uma temperatura de pico equivalente a 417°C e temperatura final onde não há mais variação mássica de 490°C.

Dessa forma, para os biolubrificantes de base metil, a retirada da molécula de glicerol propiciou uma maior estabilidade térmica a essas amostras aumentando a temperatura inicial de degradação de seus constituintes principais (ácidos graxos insaturados e saturados). As nanopartículas pouco influenciaram no aumento ou retardo dessa degradação térmica. As temperaturas iniciais de degradação que eram de aproximadamente 300°C, Figura 26, passaram para 322°C com a adição do grupo metil, Figura 27 (a), e chegaram até 332°C com a adição do grupo metil e das nanopartículas de cobre no biolubrificante.

A amostra OPMQSNP - Butílico não apresentou vantagens se comparada a amostra de óleo de dendê bruta. A redução do seu valor inicial de degradação reduziu sua estabilidade térmica, bem como a amostra OPMQSNP – Amida, que apresentou logo nos 160°C iniciais uma perda de massa de quase 40%.

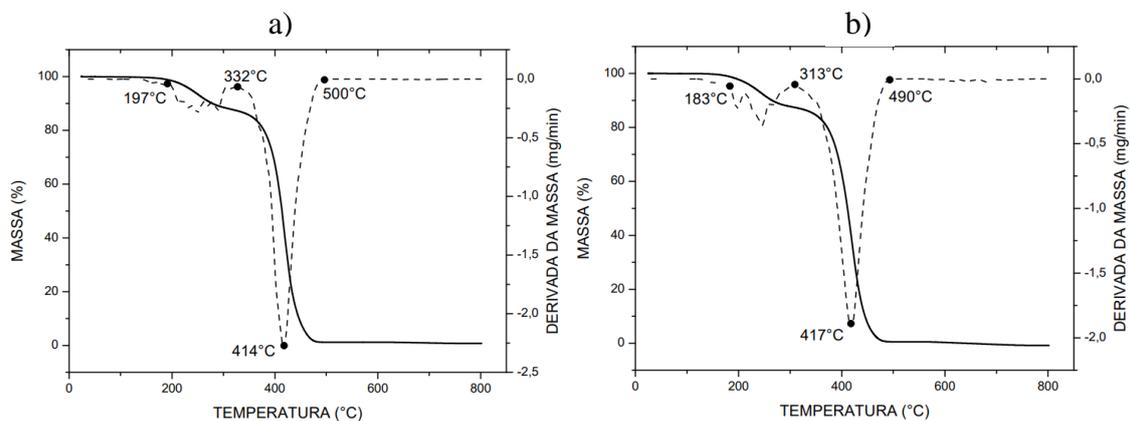


Figura 28 - TGA/DTG das amostras: (a) OPMQNPCu0,5% - Metílico, e (b) OPMQNTC0,5% - Metílico.

Fonte: (AUTOR, 2023)

### 6.1.3 VISCOSIDADE

A Figura 29 apresenta o gráfico obtido por meio do ensaio de viscosidade dinâmica de três amostras distintas.

A primeira amostra de OPMQSNP - Metílico apresentou uma viscosidade 9,2 cP a uma temperatura de 40°C. Com a elevação da temperatura para 50°C, o valor de sua viscosidade foi reduzido para 7,2 cP, culminando em uma temperatura final de 60 e 70°C com valores de viscosidade 5,6 e 5,4 cP, respectivamente. Essa redução no valor da viscosidade já era esperada, isso porque o aumento da temperatura diminui as forças intermoleculares, gerando uma diminuição da sua capacidade de receber maiores tensões cisalhantes antes de começar a escoar (CHIARELLO; TODT, 2019).

De forma semelhante ocorreu para as duas outras amostras. A amostra OPMQNPCu0,5% - Metílico apresentou à 40°C uma viscosidade de 9,6 cP, em 50°C 7,9 cP, em 60°C 6,4 cP e em 70°C 5,2 cP. Para amostra OPMQNTC0,5% - Metílico obteve-se em 40°C 8,9 cP, em 50°C 7,3 cP, em 60°C 5,6 e em 70°C 5,03 cP. Todas as amostras tiveram suas viscosidades reduzidas com o aumento da temperatura corroborando com o encontrado nos trabalhos de WARD; NEALE; BILTON, (1951), BROCK et al., (2008), ALMEIDA; COSTA, (2012), MACEDO et al., (2013), CHIARELLO; TODT, (2019) e DANIEL et al., (2021).

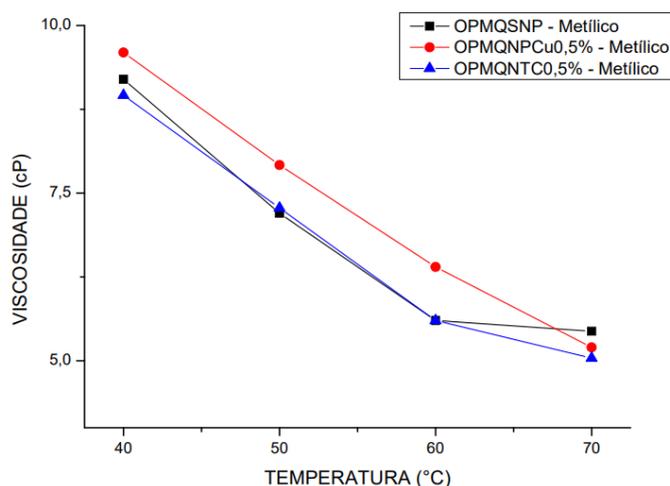


Figura 29 - Comparativo de viscosidade dinâmica das amostras metílicas com e sem nanopartículas.

Fonte: (AUTOR, 2023)

PRATAS et al., (2011) apresentou novas correlações entre densidade e viscosidade experimental de diferentes ácidos graxos de ésteres metílicos em um range de temperatura de 0 a 100°C com valores próximos, porém inferiores aos encontrados nessa análise. Complementado ainda por FREITAS et al., (2011) que apresentou 7 amostras de biodiesel de base vegetal incluído o óleo de palma e os resultados foram

aproximados aos encontrados nesse trabalho. (KRISNANGKURA; YIMSUWAN; PAIRINTRA, 2006) ainda, que por meio de um modelo termodinâmico, previa os valores de viscosidade para *FAME's* de óleos vegetais, e também obteve valores próximos, mas inferiores.

Sobre a adição das nanopartículas tanto de nanotubos de carbono na amostra OPMQNTC0,5% - Metílico quanto de nanocobre na amostra OPMQNPCu0,5% - Metílico não mostrou variação ou modificação na viscosidade do biolubrificante.

#### 6.1.4 DISPERSÃO DAS NANOPARTÍCULAS NO ÓLEO

Visando avaliar como está a distribuição das nanopartículas adicionadas no óleo de palma modificado quimicamente com éster metílico, foi adotado o método de GULZAR et al., (2016) em um aumento de 100x, aliado com uma análise quantitativa de área, quantidade de aglomerados encontrados e tamanho desses aglomerados, conduzido pelo software ImageJ para identificação dos possíveis aglomerados de nanopartículas que possam vir a se formar no biolubrificante com um tempo total de 3 horas imóveis.

As imagens das Figura 30 (a), (d), (g) e (j) apresentam as micrografias realizadas na amostra OPMQNPCu0,5% - Metílico com zero (0) horas, uma (1) hora, duas (2) horas e três (3) horas estacionárias, respectivamente. As demais imagens apresentadas na Figura 30 são as respectivas imagens tratadas pelo software para aquisição dos resultados apresentados no Quadro 2. Na Figura 31 (a), (d), (g) e (j) apresentam as micrografias realizadas na amostra OPMQNTC0,5% - Metílico com zero (0) horas, uma (1) hora, duas (2) horas e três (3) horas estacionárias, respectivamente. As demais imagens apresentadas na Figura 31 também são as respectivas imagens tratadas pelo software para aquisição dos resultados apresentados no Quadro 2.

Para a amostra OPMQNPCu0,5% - Metílico, Figura 30, ao passar do tempo a quantidade de centros aglomerados de nanopartículas no biolubrificante foram reduzindo. Na hora inicial zero, foram encontrados 1882 centros com um tamanho médio de 57,954  $\mu\text{m}$ . Após 1 hora estático, houve uma redução na quantidade dos centros encontrados para 1036, após 2 horas esse valor voltou a aumentar chegando em 1703 centros aglomerados e ao final, após as 3 horas apresentou 1363, porém com um tamanho médio de 65,175  $\mu\text{m}$ , 12  $\mu\text{m}$  a mais que o tamanho inicial medido no tempo zero.

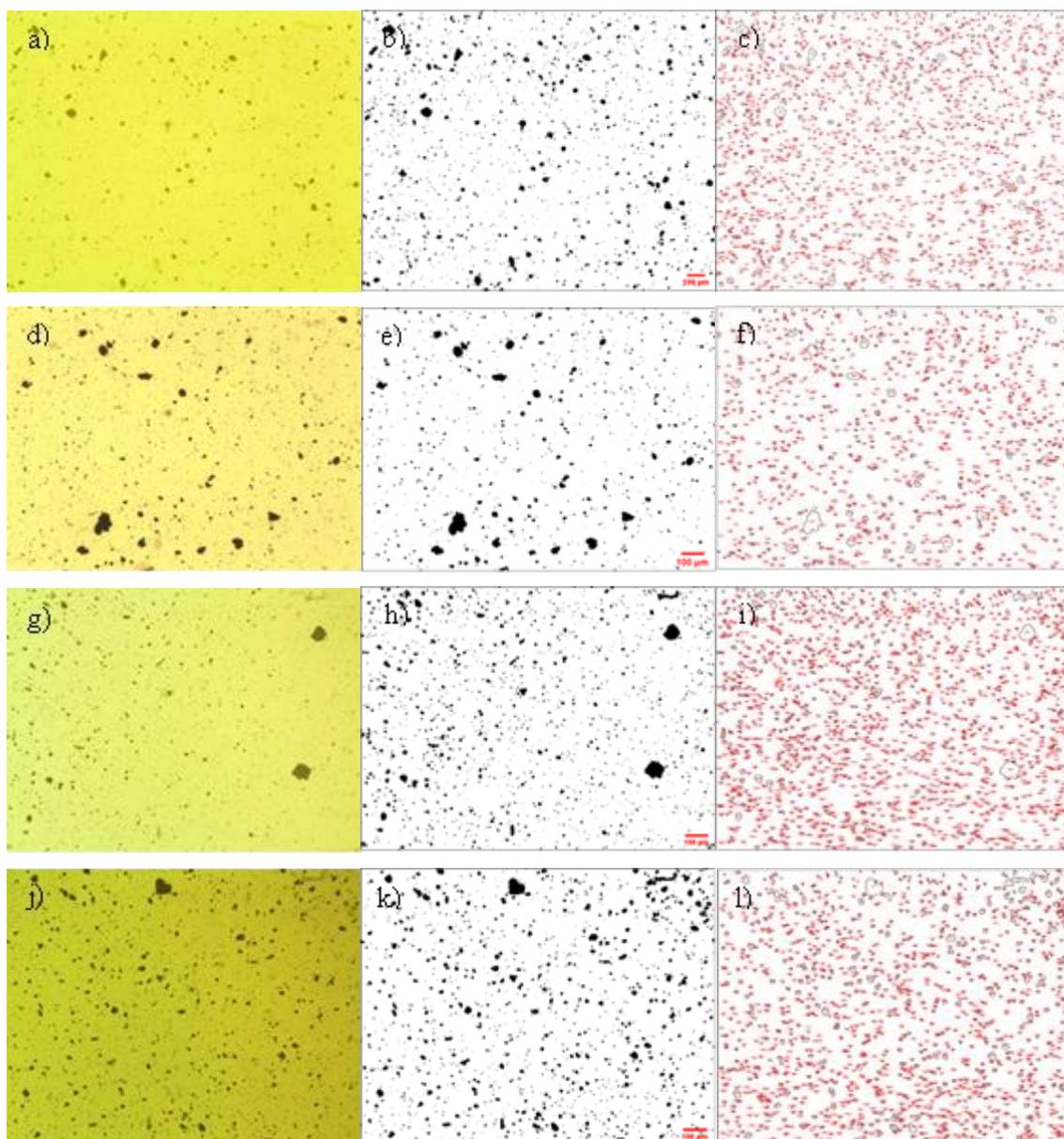


Figura 30 - Micrografias da amostra OPMQNCu<sub>0,5</sub> – Metilico em momentos estacionários: (a) 0 hora, (d) 1 hora, (g) 2 horas e (j) 3 horas. Aumento de 100x. Fonte: (AUTOR, 2023)

Isso indica que com o passar do tempo, mesmo que de forma sutil, as nanopartículas de cobre tendem a se aglomerar formando centros cada vez maiores, mas ainda mantendo a distribuição de forma uniforme ao longo de todas as micrografias realizadas. Manter essa distribuição igualitária ao longo do biolubrificante é de real importância para garantir que durante seu uso as nanopartículas sejam aproveitadas e possam assim atingir seu efeito esperado e melhorar a resposta tribológica do biolubrificante (GULZAR et al., 2015, 2016; HU et al., 2000).

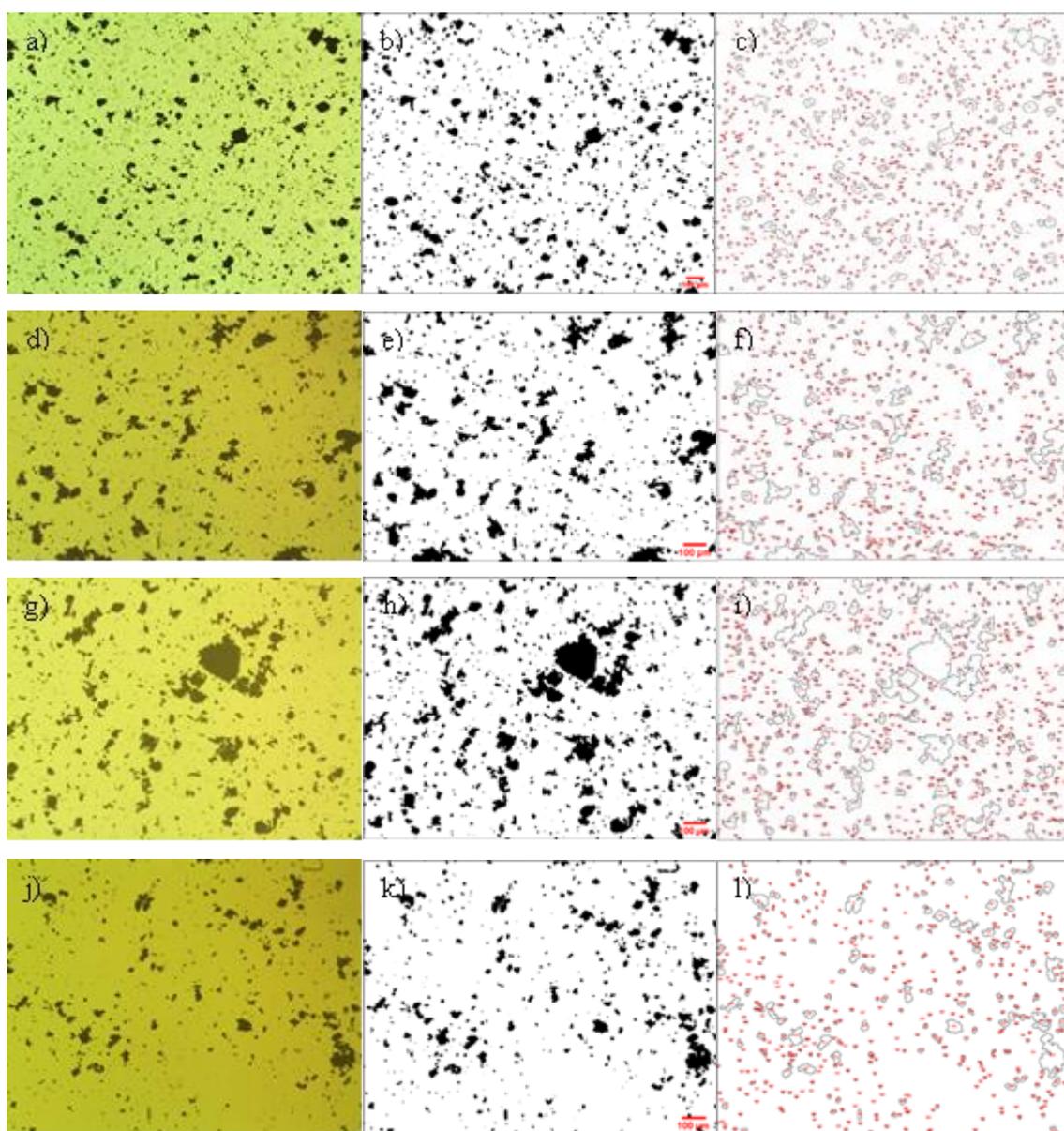


Figura 31 - Micrografias da amostra OPMQNTC0,5 – Metfílico em momentos estacionários: (a) 0 hora, (d) 1 hora, (g) 2 horas e (j) 3 horas. Fonte: (AUTOR, 2023)

Para a amostra OPMQNTC0,5% - Metfílico, Figura 31, ao passar do tempo a quantidade de centros aglomerados de nanopartículas no biolubrificante também apresentaram redução porém, bem mais acentuada. Os centros aglomerados encontrados na hora inicial foram iguais a 955 unidade com um tamanho médio de cerca de 268  $\mu\text{m}$ . na primeira hora inicial de estado estacionário, os centros encontrados foram reduzidos para 653 com um tamanho médio aproximado de 292  $\mu\text{m}$ . Na segunda hora, houve um aumento na quantidade dos centros aglomerados para 759, porém, apresentando um tamanho médio de cerca de 324  $\mu\text{m}$ . Valor

esse, maior que as últimas duas medições realizadas. Na terceira e última hora, os centros foram ainda mais reduzidos culminando em uma quantidade de 490.

Portanto, indica-se assim que a amostra não mantém uma distribuição efetiva das nanopartículas ao longo do biolubrificante e que forma centros cada vez maiores, fator esse que, de acordo com a dureza do material inserido, pode vir a atuar de forma negativa em sua resposta tribológica, ajudando até no desgaste do corpo e contra corpo. A partir desses dados encontrados notou-se que, com o passar do tempo, a amostra OPMQNTC0,5% - Metílico apresentou maior aglomeração e menor distribuição se comparada com a amostra OPMQNCu0,5 – Metílico, pois à medida que o tempo passou menos centros aglomerados de nanopartículas eram encontrados e por consequência, maior eram seus tamanhos médios comprovando que essas nanopartículas tendem a se concentrar ou agrupar.

Mesmo que a amostra OPMQNCu0,5 – Metílico também tenha apresentado redução na quantidade de seus respectivos centros de nanopartículas, esta ainda apresentou maior quantidade desses aglomerados com menores tamanhos que a amostra OPMQNTC0,5 – Metílico, fator esse crucial para manter uma boa distribuição das nanopartículas no biolubrificante e garantir que durante seu uso como lubrificante natural essas nanopartículas atuem de forma a reduzir o atrito, proteger a superfície do desgaste e até atuar de forma a concertar um desgaste já causado como citado por (GULZAR et al., 2016).

Quadro 2 – Parâmetros quantitativos das nanopartículas no biolubrificante encontrados pelo software ImageJ.

<b>AMOSTRA</b>	<b>CENTROS (uni)</b>	<b>ÁREA TOTAL (<math>\mu\text{m}^2</math>)</b>	<b>TAMANHO MÉDIO (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>ÁREA (%)</b>
OPMQNCu0,5 – Metílico - 0 hora	1882	109.069,959	57,954	3,79
OPMQNCu0,5 – Metílico - 1 hora	1036	56.370,919	54,412	3,26
OPMQNCu0,5 – Metílico - 2 horas	1703	71.795,884	42,158	4,16
OPMQNCu0,5 – Metílico - 3 horas	1363	88.834,019	65,175	5,39
OPMQNTC0,5 - Metílico - 0 hora	955	255.800,274	267,854	8,89
OPMQNTC0,5 - Metílico - 1 hora	653	190.814,815	292,213	11,64

OPMQNTC0,5 - Metílico - 2 horas	759	245.884,226	323,958	14,24
OPMQNTC0,5 - Metílico - 3 horas	490	113.279,561	231,183	6,85

Fonte: (AUTOR, 2023)

## 6.2 ENSAIOS TRIBOLÓGICOS

### 6.2.1 COEFICIENTE DE ATRITO

Na Figura 32 (a), (b), (c) e (d) são apresentados os gráficos de coeficiente de atrito (COF) alinhados com a carga, temperatura e tempo de duração dos ensaios em tribômetro de movimento alternado ou alternativo, para as amostras OPMQSNP - Amida, OPMQSNP - Butílico, OPMQSNP - Metílico e sem biolubrificante, respectivamente, em regime de lubrificação limítrofe.

Inicialmente, a força de atrito aumenta rapidamente para todas as imagens da Figura 32. A principal razão para isso é a conversão do atrito estático para o atrito dinâmico. É exatamente aí que se inicia a etapa de *running-in* ou corrida inicial e onde espera-se obter o maior valor para o COF (MENEZES et al., 2013) (MANG; DRESEL, 2007), e assim foi para as amostras da Figura 32 (b), (c) e (d) que não possuía lubrificante e até com o posterior aumento da carga depois dos 1200 segundos de ensaio. Esse ponto de maior atrito é devido ao movimento relativo dos deslizamentos e onde começam a experimentar contato íntimo no nível de suas asperezas, como citado por WEN et al., (2022).

Na Figura 32 (a), amostra OPMQSNP – Amida, o ponto máximo de COF só é obtido no tempo de 1537 segundos, depois do aumento da carga de 10 para 20 N, com um valor de COF de cerca de 0,92. A amostra OPMQSNP - Butílico apresentou um COF máximo de 0,69, a amostra OPMQSNP - Metílico apresentou um COF máximo de 0,4, e a amostra sem biolubrificante apresentou 1,97 de COF à 10N e 1,63 à 20N. Logo após os contatos iniciais e a obtenção de seus primeiros picos, os COF's da Figura 32 despencam, buscando sua fase estável citada por WEN et al., (2022) como estado estacionário onde, durante determinado tempo se não houver mudança na carga ou temperatura, o coeficiente de atrito se manterá constante.

Dentre as 3 análises que usaram lubrificante, a Figura 32 (a), amostra OPMQSNP - Amida, foi a que não apresentou um momento estacionário bem definido. Após 100 segundos de ensaio ela obteve seu menor valor de COF com aproximadamente 0,2 e a partir desse

instante, começou a aumentar novamente até o tempo de 1200 segundos onde houve o aumento da carga aplicada fechando essa corrida com 0,4 de COF a uma temperatura de ensaio de 40°C.

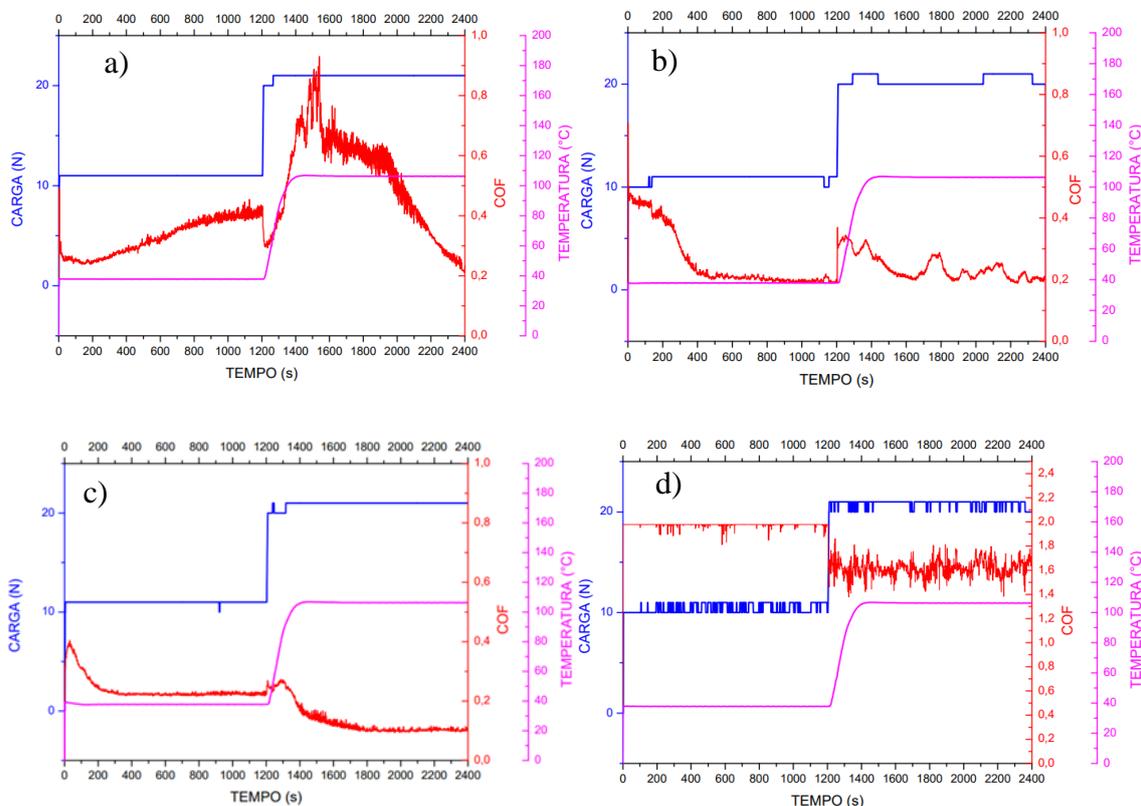


Figura 32 - Gráfico de COF das amostras: (a) OPMQSNP - Amida, (b) OPMQSNP - Butílico, (c) OPMQSNP - Metílico, e (d) sem biolubrificante. Fonte: (AUTOR, 2023)

Com o aumento da carga para 20 N, é vista uma retomada na citada corrida inicial onde só aí é obtido o maior valor do coeficiente de atrito da amostra com cerca de 0,9 no tempo de aproximadamente 1500 segundos, ou seja, 300 segundos após o início do novo ciclo. Desse ponto em diante acontece a redução do valor do coeficiente de atrito da amostra onde ele reduz para 0,6 em 1900 segundos, para 0,4 em 2100 segundos, mas sem encontrar seu estado estacionário novamente. No tempo de 2400 segundos, tempo final do ensaio, o COF é igual ao menor valor encontrado ainda com a carga de 10 N apontando ainda que poderia obter um valor menor caso houvesse mais tempo de ensaio.

A Figura 32 (b), amostra OPMQSNP - Butílico, atingiu seu momento estacionário após 428 segundos de ensaio onde se perdurou até os seus 1200 segundos finais quando houve o aumento da carga, obtendo seu menor valor de COF cerca de 0,19. Com o aumento da carga para 20N, a amostra saltou para um COF aproximado de 0,36 quase que instantaneamente. Com

o passar do tempo, findando até o final do ensaio no tempo de 2400 segundos, foram criados picos e vales com um COF máximo de 0,33 e um mínimo de 0,19, mas sem apresentar um regime estacionário bem definido.

Na Figura 32 (c), amostra OPMQSNP - Metílico, foram necessários apenas 321 segundos para alcançar seu estado estacionário com um valor de 0,22 de COF, onde manteve esse valor por todo os 1200 segundos restantes antes do aumento da carga aplicada. Com 20N de carga, foi obtido um COF máximo de 0,27 no tempo de 1286 segundos e após esse período iniciou o decréscimo desse valor. Culminou em um regime estacionário no tempo de 1787 segundos com o menor valor de coeficiente de atrito alcançado por todas as amostras analisadas, cerca de 0,09, onde se manteve até o final do ensaio.

Em comparação com os biolubrificantes que apresentaram regime estacionário, amostra OPMQSNP – Butílico e a amostra OPMQSNP – Metílico, com a amostra sem lubrificação, Figura 32 (d), houve uma redução em cerca 90% e 88% nos valores de COF com cargas de 10N, respectivamente. Para as cargas de 20N, somente a amostra OPMQSNP – Metílico apresentou regime estacionário, tendo reduzido em cerca de 94% o coeficiente de atrito em comparação com a amostra sem lubrificante.

As imagens da Figura 33 apresentam os gráficos de coeficiente de atrito, dessa vez com a utilização dos biolubrificantes com nanopartículas.

Na Figura 33 (a) e (b), é comparado o COF da amostra OPMQNPCu0,5% - Amida com a amostra OPMQNTC0,5% - Amida, respectivamente. Para a primeira amostra, notou-se, ao iniciar o ensaio, a mudança do atrito estático para dinâmico com um alto pico e logo nos iniciais 30 segundos encontrou seu regime estacionário, porém, se manteve apenas durante 100 segundos, com um COF inferior a 0,3. A partir desse ponto, seu coeficiente de atrito foi sendo elevado até a mudança de carga de 10N, que estava sendo aplicada, para 20N no tempo de 1200 segundos, findando em um COF maior que 0,6 à 40°C.

Com o aumento da carga, foi visto novamente uma queda brusca no valor do atrito que durou cerca de 80 segundos e tornou a aumentar rompendo a máxima anterior do COF de 0,6 chegando agora em 1,1 no tempo aproximado de 1600 segundos, sendo esse o valor máximo encontrado para os biolubrificantes. Por volta dos 1900 segundos, a amostra teve seu COF reduzido buscando um regime estacionário que não foi visto. Finalizou o ensaio com um COF igual a 0,42, sendo esse o menor valor obtido com a carga de 20N.

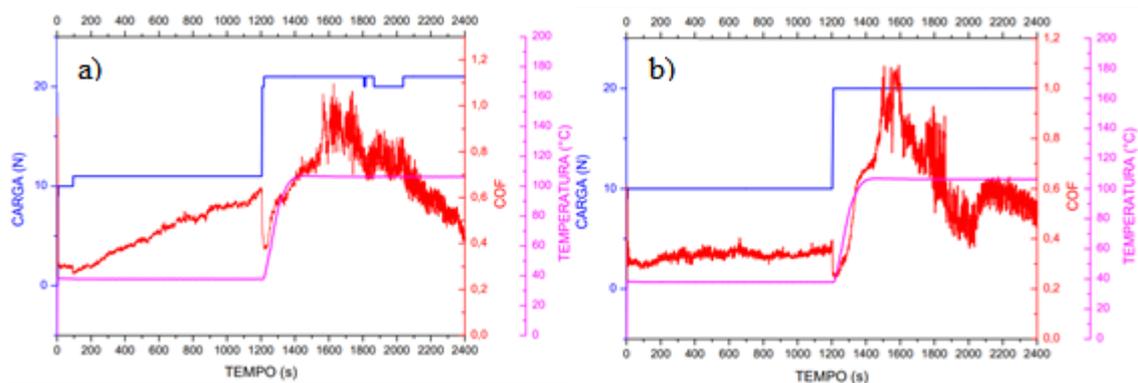
A Figura 33 (b), apresentou um regime estacionário muito bem definido para a carga de 10N que sua correlata. Iniciando esse regime em torno de 50 segundos após o início do

ensaio, ela obteve um valor de COF de cerca de 0,4 durante aproximadamente todos 1200 segundos até o aumento da carga. Com a elevação da carga para 20 N, notou-se um comportamento bastante similar a sua correlata.

Ainda, uma rápida elevação no coeficiente de atrito alcançando o valor máximo aproximado de 1,1 onde se manteve durante cerca de 130 segundos iniciando seu decréscimo. No tempo de 1800 segundos, o COF reduziu para a 0,8 e em 2000 segundos obteve seu menor valor para a carga de 20N, com um COF aproximado de 0,37. Após esse período, houve nova elevação seguida de queda, finalizando o ensaio com um COF de cerca de 0,52 e sem apresentar um regime estacionário.

Para a Figura 33 (c) e (d), têm-se a comparação das amostras OPMQNPCu0,5% - Butílico e OPMQNTC0,5% - Butílico, respectivamente. Com aplicação da carga e início do ensaio na Figura 33 (c), um rápido aumento seguido de uma abrupta redução no valor do coeficiente de atrito foi vista, citado como a mudança do atrito estático para ao atrito dinâmico nos 100 segundos iniciais. A partir desse momento, notou-se uma queda linear no instante 100 segundos com um COF igual a 0,4 findando e encontrando seu regime estacionário no tempo de 800 segundos onde se manteve até o aumento da carga, com um COF inferior a 0,2, menor valor encontrado para essa carga.

Seguindo, agora com a aplicação da carga de 20N, obteve-se o valor máximo de COF para essa nova carga de cerca de 0,4 no momento entre 1400 e 1500 segundos. Não foi visto um momento ou regime estacionário bem definido após elevação da carga, apenas picos descendentes com um valor mínimo de 0,23 de coeficiente de atrito e um último pico, maior que seu anterior, elevando o COF no momento final do ensaio.



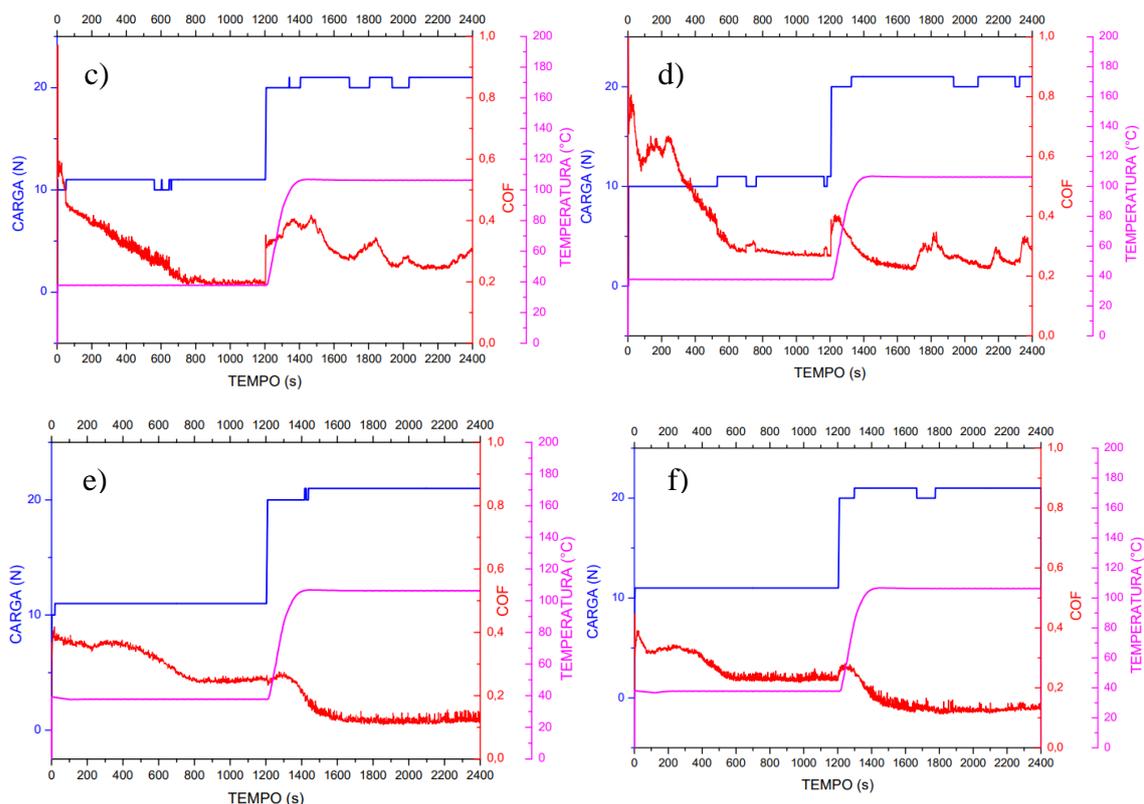


Figura 33 - Gráfico de COF das amostras: (a) OPMQNPCu0,5% - Amida, (b) OPMQNTC0,5% - Amida, (c) OPMQNPCu0,5% - Butílico, (d) OPMQNTC0,5% - Butílico, (e) OPMQNPCu0,5% - Metílico, e (f) OPMQNTC0,5% - Metílico. Fonte: (AUTOR, 2023)

Para a Figura 33 (d), amostra OPMQNTC0,5% - Butílico, com carga inicial de 10N, apresentou uma queda mais brusca que sua correlata, porém, com início somente no instante de 300 segundos onde possuía um COF igual 0,68. Seu regime estacionário foi obtido em aproximados 700 segundos, apresentando até o momento do ensaio o menor valor de COF, 0,26.

Com a mudança de carga para 20N é obtido instantaneamente o valor máximo de COF dessa parte do ensaio, com cerca 0,4. A partir desse ponto, picos descendentes se fazem presentes com valores iguais a 0,35 e 0,3 para os tempos de 1800 e 2100 segundos, respectivamente. O ensaio é finalizado retornando o COF ao valor de 0,35 indicando ainda um possível aumento para esse valor.

Na Figura 33 (e) e (f), amostras OPMQNPCu0,5% - Metílico e OPMQNTC0,5% - Metílico, respectivamente, foram também comparadas. A Figura 33 (e) foi a única amostra que não apresentou variação de COF na transição de atrito estático para dinâmico no início da análise. Apresentou um COF inferior a 0,4, sendo esse valor seu máximo para todo o ensaio

mesmo depois do aumento da carga. Desde os segundos iniciais apresentou uma curva de COF descendente onde entrou em seu momento estacionário no tempo aproximado de 780 segundos com um coeficiente de atrito de cerca de 0,24.

Com a mudança da carga para 20N, a amostra não mostrou elevação nos valores do coeficiente de atrito e seguiu a análise partindo do valor de COF de 0,24 da carga passada. Uma sutil elevação no tempo de 1299 segundos mudou o valor do COF para 0,26, em tornou a entrar em decréscimo, até o tempo de 1570 segundos, onde alcançou seu estado estacionário com o menor valor de COF obtido dentre todas as amostras com nanopartículas até então, valor esse inferior a 0,12. E manteve esse padrão até o final do ensaio.

Por último ainda, a Figura 33 (f). De cunho também descendente como sua correlata, seu valor máximo de COF foi obtido no início do ensaio com aproximados 0,44, alcançando seu momento estacionário em um tempo igual a 570 segundos, se estabilizando com um coeficiente de atrito aproximado à 0,23.

Elevando agora a carga para 20N, a amostra não apresentou aumento no COF continuando com o valor de 0,23 que tinha apresentado ainda com a carga de 10N. No tempo de 1240 segundos foi visto uma sutil elevação para 0,27 seguido de mais redução buscando seu valor de estabilidade. No tempo próximo de 1600 segundos, a amostra encontra seu regime estacionário com um valor de COF aproximado de 0,12 e se mantém até o final do ensaio.

Comparando agora as amostras da Figura 33 e Figura 32, foi confirmado que as nanopartículas modificaram o comportamento do COF de cada biolubrificante. Para os biolubrificantes de base amida, a amostra OPMQNTC0,5 - Amida, apresentou melhor resultado devido a obtenção de um regime estacionário não visto pelas suas correlatas e melhor definido, implicando em usos para redução ou modificação de atrito à baixas cargas.

Para os biolubrificantes de base butílico, as nanopartículas atuaram mais negativamente do que positivamente. Aumentaram o tempo para o biolubrificante se estabilizar em baixas cargas, e elevaram o COF a altas cargas sem alcançar um regime de estabilidade.

E ainda, os biolubrificantes de base metálica, onde o uso dos NTC e das NPCu, atrasaram a chegada no regime estacionário, mas sem aumentar diretamente o valor do atrito. Foram as amostras que apresentaram comportamento mais estável e menor coeficiente de atrito para ambas as cargas aplicadas.

A Figura 34 apresenta a comparação de todas as amostras analisadas pelo tribômetro para obtenção do coeficiente de atrito. Nesta, nota-se que a amostra que obteve menor COF e

se manteve em estabilidade por mais tempo, tanto para a carga de 10 e 20N, foi a amostra OPMQSNP – Metílico, com 0,22 e 0,09 de COF, respectivamente.

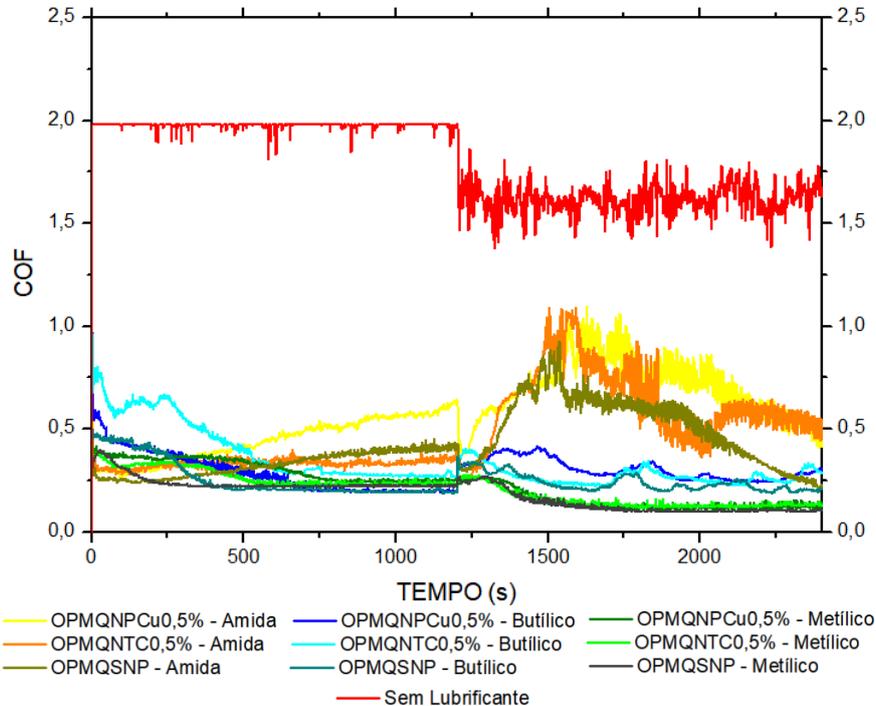


Figura 34 - Gráfico comparativo dos coeficientes de atrito obtidos. Fonte: (AUTOR, 2023)

## 6.2.2 SUPERFÍCIES DE DESGASTE

### 6.2.2.1 MEV/EDS

A Figura 35, Figura 36 e Figura 37 foram utilizadas para serem avaliadas entre si buscando identificar os mecanismos de desgastes sofridos pelo ensaio anterior, por meio da microscopia eletrônica de varredura – MEV juntamente com análise de energia dispersiva – EDS, e dessa forma caracterizar como ocorreu sua deformação.

A Figura 35 apresenta a trilha desgaste com uso da amostra OPMQSNP – Amida. O desgaste observado pós análise resultou em uma trilha de 3,49 mm de comprimento por 0,5 mm de largura, aproximadamente. O EDS mostrou que as três maiores concentrações de elementos químicos encontrados foram cobre, níquel e cobalto, componentes esses principais do disco utilizado, uma pequena parcela de ferro e carbono, elementos esses que não fazem parte da composição inicial da liga e que podem ser de resíduos da esfera e da amostra utilizada, respectivamente.

Ainda, foram identificados três dos principais mecanismos de desgastes citados na Tabela 2. Deformação plástica, adesão (chamado na figura como vale) e a que se mostrou mais proeminente, a abrasão. A abrasão é caracterizada pelo desgaste paralelo na direção que foi realizado o contato, segundo MASJUKI et al., (1999), e ocasionado possivelmente por detritos rígidos ou partículas do próprio sistema ambiente em que os corpos e contracorpos se encontravam e, que foram comprimidos entre si deformando o componente de contato mais macio (SAPAWE; FARHAN HANAFI; SAMION, 2019).

O mecanismo de adesão, deixou sulcos/vales que foram preenchidos pelo biolubrificante, mas não impediu o seu surgimento. A deformação plástica foi vista principalmente nas áreas de extremidade da trilha, caracterizando-se como o deslizamento dos planos cristalográficos do metal.

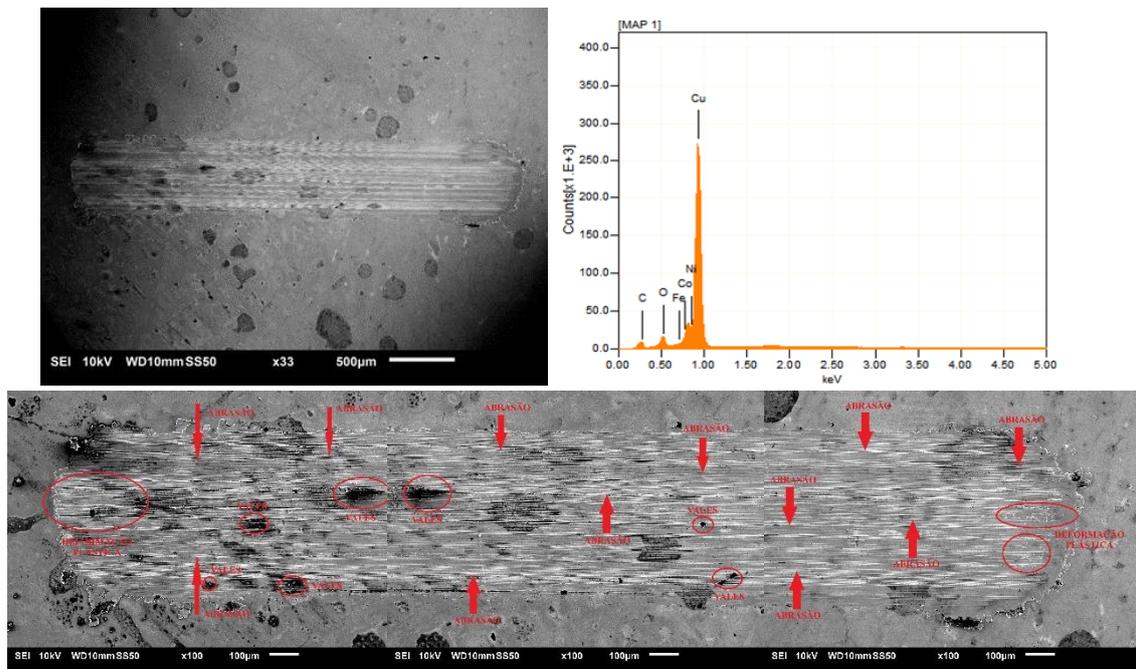


Figura 35 - MEV/EDS da trilha de desgaste da amostra OPMQSNP – Amida. Fonte: (AUTOR, 2023)

A Figura 36, da amostra OPMQSNP – Butílico, resultou em uma trilha de desgaste com cerca 2,9 mm de comprimento por 0,27 mm de largura. A análise de EDS apresentou três principais elementos sendo cobre, níquel e cobalto, elementos principais da liga do disco. E uma mínima porcentagem de ferro e carbono.

Os principais mecanismos de desgaste identificados foram deformação plástica, adesão (vales) e, o mais atenuante, a abrasão. Notou-se, nos vales grifados de vermelho na

Figura 36, uma coloração escura onde pode vir a ser a presença do biolubrificante utilizado. A deformação plástica encontrada ocorreu em uma breve área da extremidade direita da trilha onde não apresentou propagação.

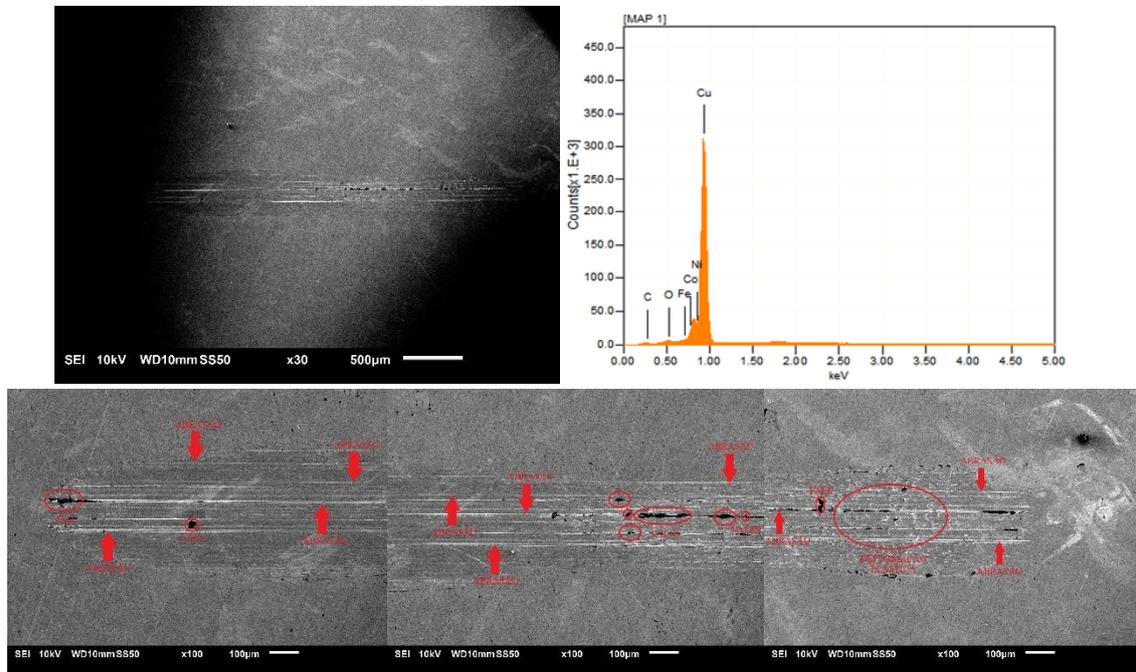


Figura 36 - MEV/EDS da trilha de desgaste da amostra OPMQSNP – Butílico. Fonte: (AUTOR, 2023)

A Figura 37, amostra OPMQSNP – Metílico, mostrou uma trilha de desgaste com 3,23 mm de comprimento por 0,295 mm de largura. A análise de EDS mostrou os mesmos três principais elementos são cobre, níquel e cobalto, elementos principais da liga do disco, e uma mínima porcentagem de ferro e carbono, já citado como material remanescente da esfera metálica e do biolubrificante, respectivamente.

Os principais mecanismos de desgaste identificados foram deformação plástica, adesão (vales) e abrasão, mas foi visto ainda outra deformação plástica externa a trilha desgastada. Essa deformação externa teve um tamanho médio de 0,058 mm, ocasionada possivelmente pela distribuição de carga que o biolubrificante exerceu na superfície de contato entre o corpo e o contracorpo, reduzindo assim o desgaste e obtendo o menor coeficiente de atrito entre as amostras sem nanopartículas, como visto no ensaio anterior. A abrasão seguiu ainda como sendo o principal mecanismo de desgaste da amostra.

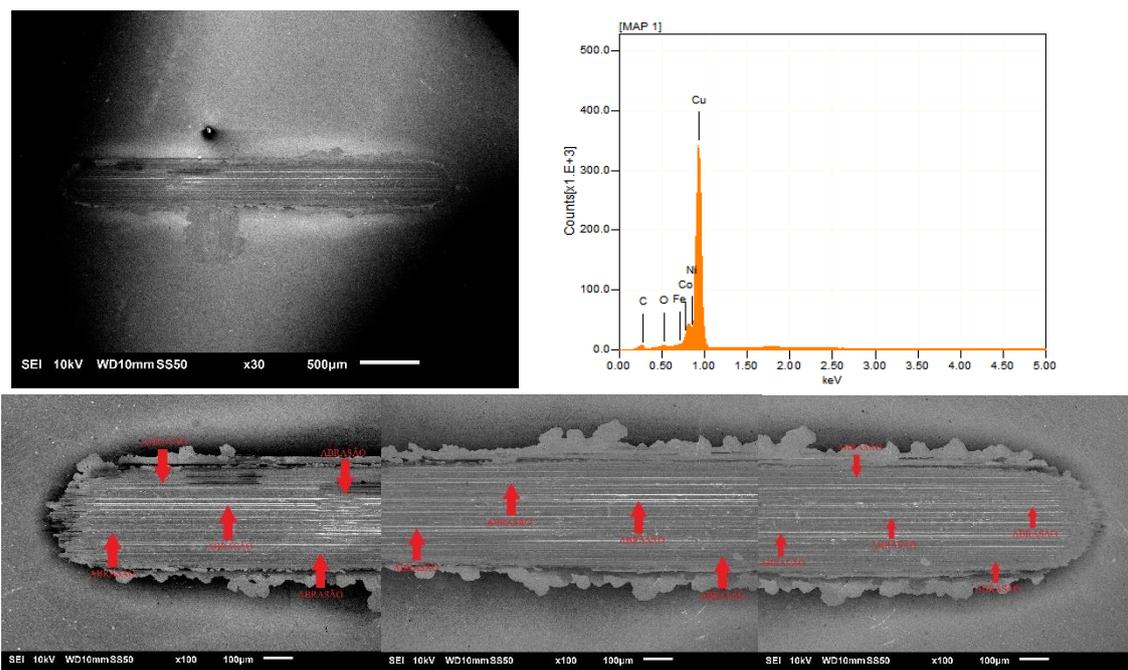


Figura 37 - MEV/EDS da trilha de desgaste da amostra OPMQSNP – Metfílico. Fonte: (AUTOR, 2023)

Nas figuras subsequentes, são comparadas as amostras dos biolubrificantes com as nanopartículas inseridas, analisando também suas trilhas desgastadas e os mecanismos de desgaste sofridos.

Na Figura 38, amostra OPMQNPCu0,5% - Amida, foi identificado uma trilha de desgaste com cerca de 3,47 mm de comprimento por 0,637 mm de largura. O EDS mostrou os elementos mais presentes cobre, níquel, cobalto, ferro, carbono e, dessa vez, uma quantidade mais elevada de oxigênio. Com isso, pode-se dizer que o uso das nanopartículas de cobre na amostra de base amida favoreceu sua degradação causando maior oxidação do biolubrificante e do disco, se comparada com amostras anteriores. Os mecanismos de desgastes identificados foram deformação plástica, adesão (vales) e, o principal, abrasão. Não foi visto outras deformações externas à trilha.

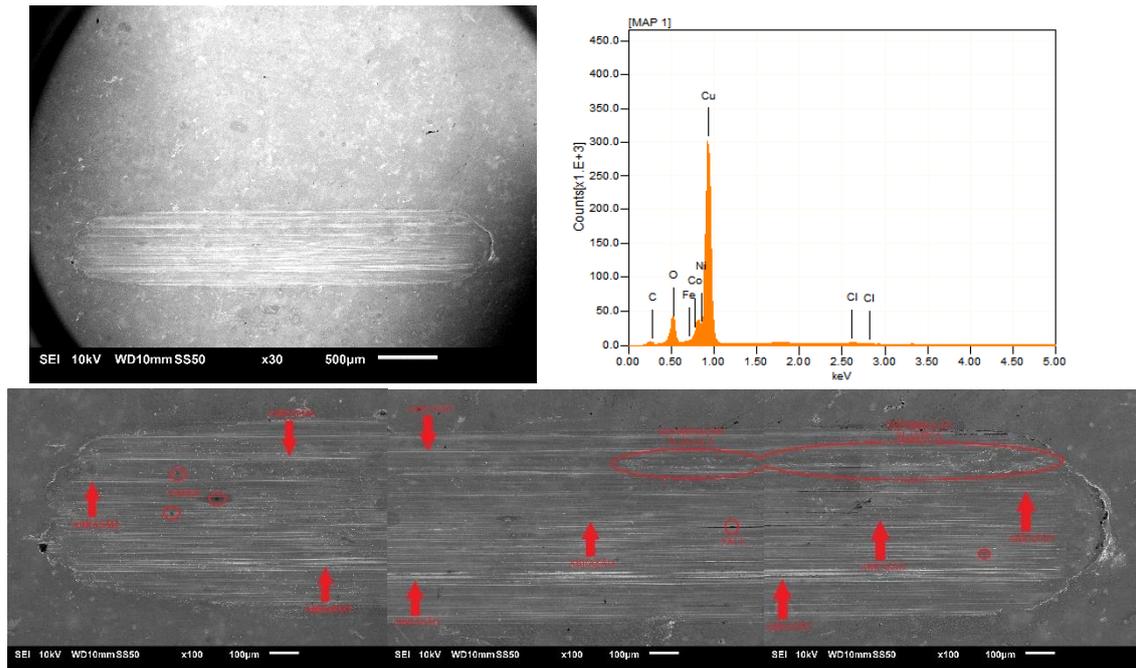


Figura 38 - MEV/EDS da trilha de desgaste da amostra OPMQNPCu0,5% - Amida. Fonte: (AUTOR, 2023)

Na Figura 39, amostra OPMQNTC0,5% - Amida, a trilha desgastada mediu 3,43 mm de comprimento por 0,632 mm de largura, aproximadamente. A análise de EDS identificou os principais elementos de composição do disco entre eles cobre, níquel, cobalto e uma mínima fração de ferro, já mencionada como possível resquício de material da esfera (contracorpo). Com o uso de nanotubos de carbono, não houve uma excessiva oxidação do biolubrificante.

Quanto aos mecanismos de desgaste sofridos, foi visto uma área interna à trilha de desgaste, grifada com círculo vermelho, com de cerca de 0,57792 mm<sup>2</sup>, que sofreu uma enorme deformação plástica. Essa deformidade pode ter ocorrido devido à alta taxa de aglomeração dos NTC, visto no item 6.1.4. Essa aglomeração se deu nessa região em especial, impedindo diretamente o contato entre esfera e disco, absorvendo o atrito cisalhante e o riscamento do corpo no contracorpo, mas sem impedir a redução das distâncias interplanares dos átomos naquela região.

Ainda, foram identificados também desgastes por adesão e abrasão, sendo esse último o predominante na amostra. Não houve sinal de deformação plástica externamente à trilha desgastada, mas foram vistas regiões mais escuras nas fronteiras da mesma, possivelmente ocasionadas pelo depósito de biolubrificante.

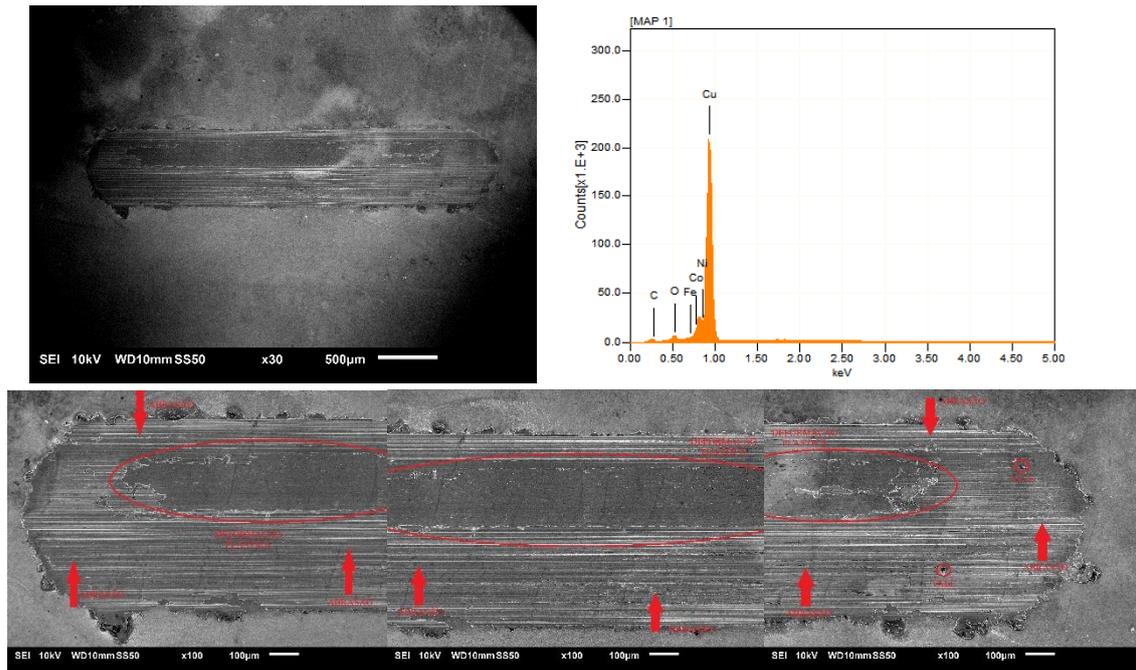


Figura 39 - MEV/EDS da trilha de desgaste da amostra OPMQNTC0,5% - Amida. Fonte: (AUTOR, 2023)

Na Figura 40, amostra OPMQNPCu0,5% - Butílico, a trilha de desgaste da apresentou um comprimento de aproximadamente 3,2 mm por cerca de 0,375 mm de largura. No EDS foi visto os principais elementos de composição da liga do disco cobre, níquel e cobalto, com uma porcentagem menor de ferro, oriunda da esfera metálica utilizada.

Quanto aos mecanismos de desgaste identificados nessa mesma trilha, notou-se o desgaste por adesão (vales) e, predominantemente, o desgaste por abrasão. Segundo BUDINSKI, (2011), a definição de “desgaste abrasivo” endossada pela ASTM-G2 afirma que: “desgaste abrasivo se dá devido a partículas duras ou protuberâncias rígidas forçadas e movendo-se ao longo de uma superfície sólida”. Não foi encontrado deformação plástica ao longo da trilha desgastada e não houve outro tipo de deformação externa a mesma.

Na Figura 41, amostra OPMQNTC0,5% - Butílico, o comprimento da trilha desgastada foi de cerca de 3,23 mm com uma largura média aproximada de 0,36 mm. O EDS apresentou os mesmos componentes que sua correlata anterior sendo cobre, níquel e cobalto, uma menor quantidade de ferro e menores ainda de oxigênio e carbono.

Ainda, quanto aos mecanismos de desgaste identificados, notou-se deformação plástica oriunda da extremidade direita para o centro da trilha, e o desgaste abrasivo, permeando tanto a região das extremidades quanto o centro da mesma. Não foi identificado desgaste por

adesão e consequente formação dos vales/sucos e não houve também a deformação plástica externa à trilha de desgaste. Não foi observado a deposição do biolubrificante na área desgastada.

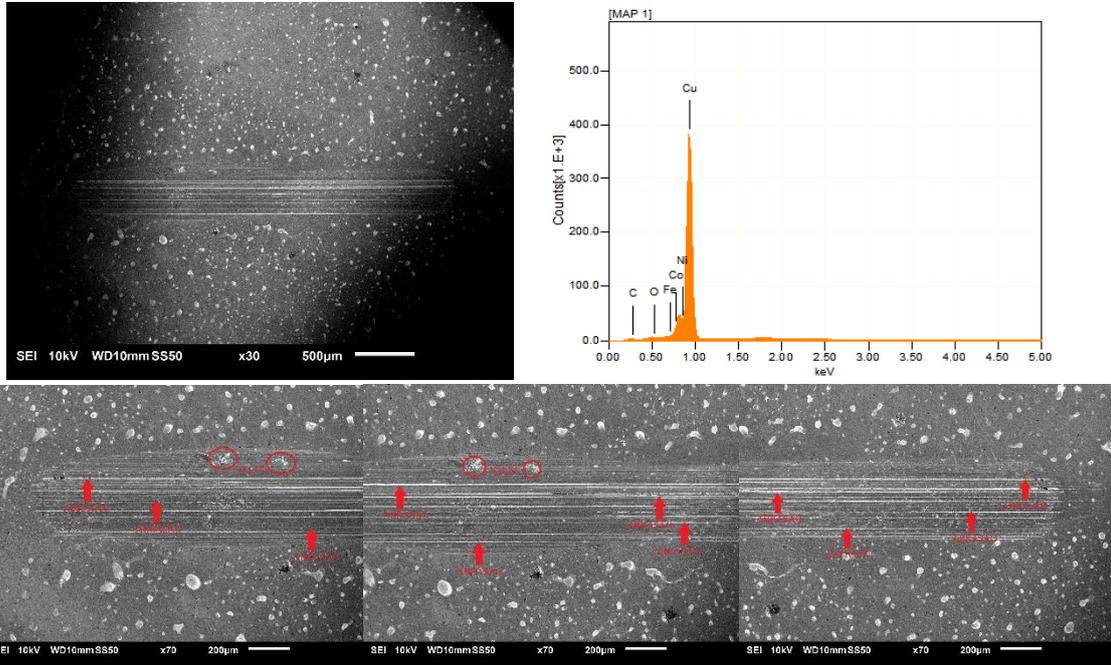


Figura 40 - MEV/EDS da trilha de desgaste da amostra OPMQNPCu0,5% - Butílico. Fonte: (AUTOR, 2023)

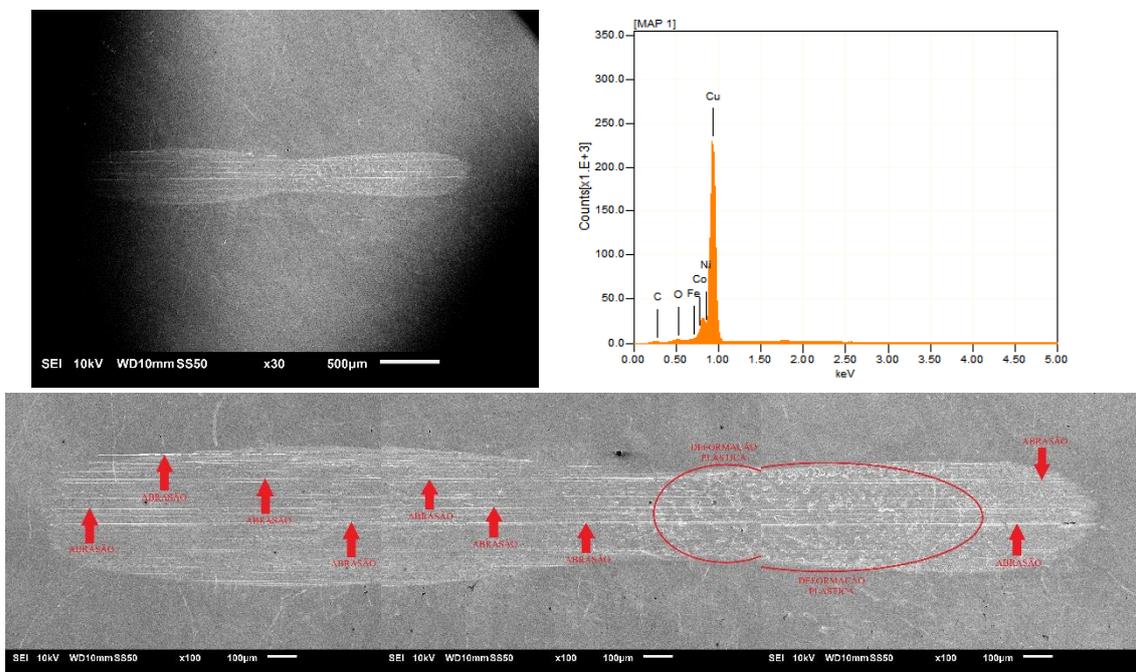


Figura 41 - MEV/EDS da trilha de desgaste da amostra OPMQNTC0,5% - Butílico. Fonte: (AUTOR, 2023)

Na Figura 42, amostra OPMQNPCu0,5% - Metflico, a trilha desgastada mediu cerca de 3,22 mm de comprimento por 0,36 mm de largura. Deixou ainda uma região deformada em torno da trilha com uma espessura média de aproximadamente 0,144 mm. Na análise de EDS, os elementos principais identificados foram cobre, níquel e cobalto, além do ferro, oxigênio e carbono em pequenas quantidades.

Os mecanismos grifados em vermelho na Figura 42, mostraram o principal causador do desgaste no disco, a abrasão. Foram vistos também alguns pequenos vales, formados pelo desgaste por adesão, e uma quantidade mais relevante identificada como deformação plástica. Essa deformação plástica foi originada pela atuação do biolubrificante como distribuidor de cargas, protegendo o corpo de um desgaste mais severo e direto do contracorpo, mas deslocando determinada quantidade de material.

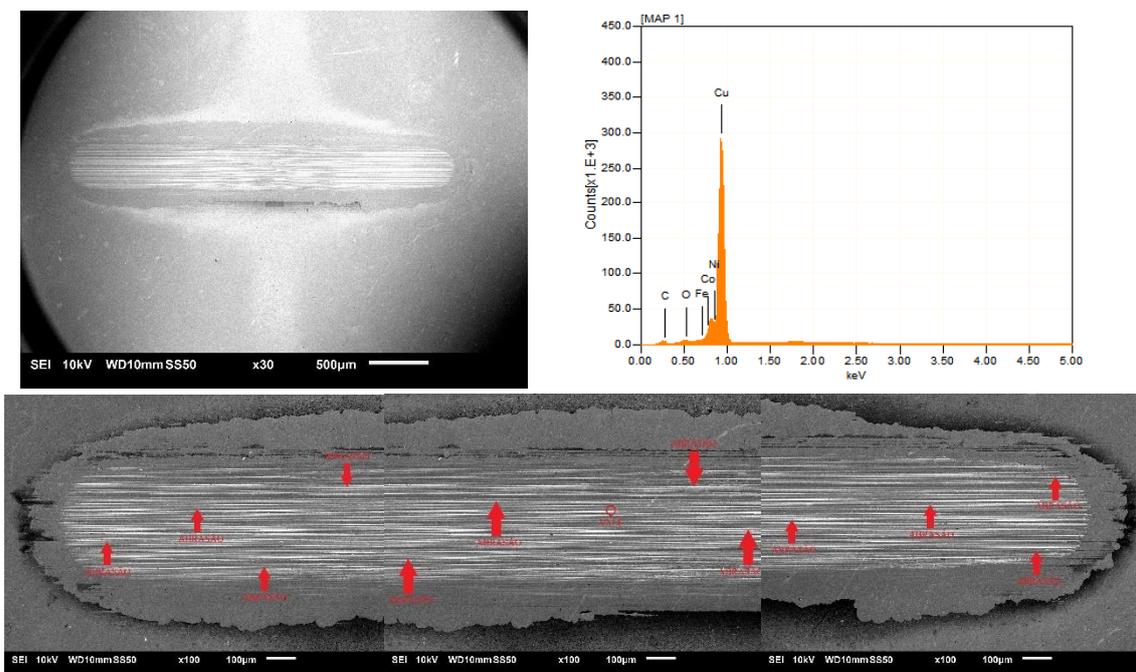


Figura 42 - MEV/EDS da trilha de desgaste da amostra OPMQNPCu0,5% - Metflico. Fonte: (AUTOR, 2023)

Na Figura 43, amostra OPMQNTC0,5% - Metflico, a trilha desgastada teve um comprimento de 3,28 mm por 0,37 mm de largura, aproximadamente. No EDS, nenhum outro elemento foi identificado além dos pertencentes a liga do disco e do contracorpo.

Na identificação dos mecanismos de desgaste no disco, o principal, assim como em todas as amostras anteriores, foi a abrasão. Foi visto também deformação por adesão, formando

sulcos ou vales na lateral esquerda e na região central da trilha, e áreas mais escuras nos contornos da trilha, onde ocorreu a deposição do biolubrificante.

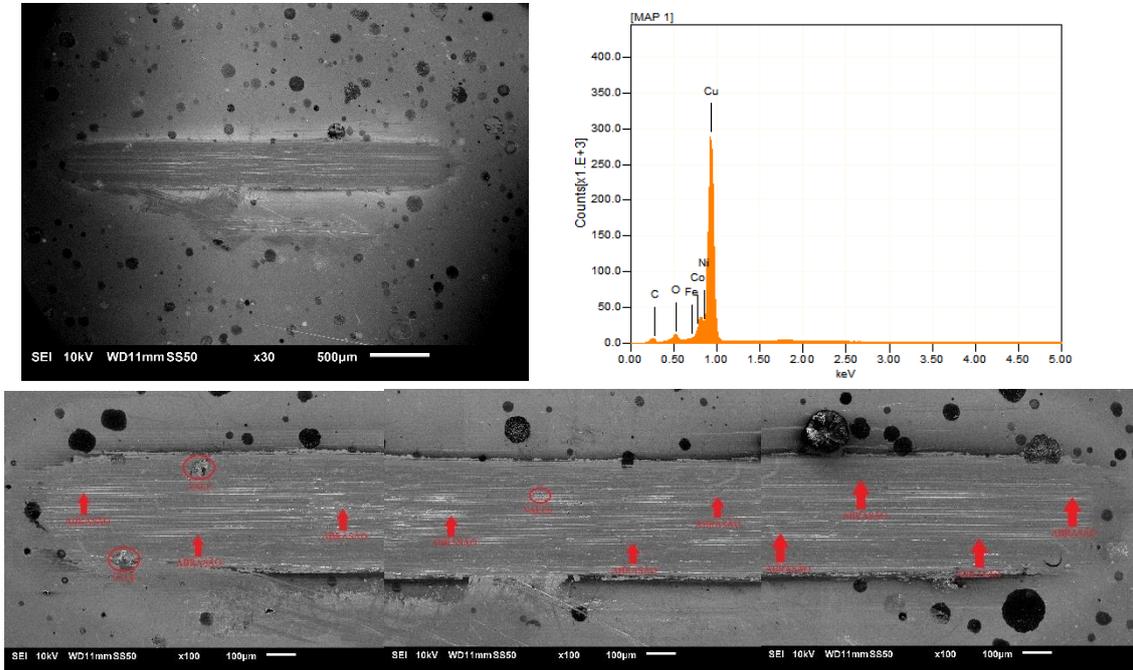


Figura 43 - MEV/EDS da trilha de desgaste da amostra OPMQNTC0,5% - Metílico. Fonte: (AUTOR, 2023)

#### 6.2.2.2 PERFILOMETRIA

Nas figuras a seguir, são apresentados os resultados da perfilometria tridimensional, realizada posteriormente ao ensaio de tribômetro de movimento alternado. A partir da vista 3D, da vista superior e pela análise longitudinal do disco, foi possível aferir qual amostra de biolubrificante atuou melhor contra o desgaste calculando profundidade, áreas e volumes removidos do disco.

A Figura 44, Figura 45 e Figura 46 são apresentadas de forma comparativa entre si. Essa primeira, amostra OPMQSNP – Amida, apresentou uma área desgastada mais localizada na região central e esquerda do disco chegando a um total de aproximadamente 1610 µm<sup>2</sup>, com uma profundidade máxima de 0,88 µm. Apresentou ainda uma deformação plástica não evidenciada na análise anterior, que moveu cerca de 563,4 µm<sup>2</sup> de área no sentido contrário a ação do contracorpo. Em relação ao seu volume total, o disco utilizado com essa amostra, teve 1.284.464 µm<sup>3</sup> de material removido.

Na Figura 45, amostra OPMQSNP – Butílico, notou-se uma maior profundidade desgastada localizada no lado esquerdo do disco, com cerca de 1 µm, enquanto na região central

e lateral direita, essa profundidade ronda cerca de 0,5 à 0,6  $\mu\text{m}$ . Essas diferenças de desgastes entre as regiões da peça se dão devido ao uso do biolubrificante no regime limítrofe, que por alguns momentos, durante aplicação da carga pelo contracorpo, não há um controle bem distribuído dos filmes protetivos formados, e que, depois de determinado tempo também, esses filmes são desgastados.

Ainda nessa figura, teve-se uma área total desgastada de 1618  $\mu\text{m}^2$  com uma deformação plástica externa a trilha de desgaste desprezível. Mesmo mostrando uma área maior que o disco da amostra anterior, o disco com a amostra OPMQSNP – Butílico teve um volume removido de material de cerca de 810.029  $\mu\text{m}^3$ , ou seja, reduziu em mais de 35% a remoção de material, em comparação com a amostra anterior, durante aplicação da carga.

Para a Figura 46, amostra OPMQSNP – Metílico, de cara notou-se uma redução ainda maior. Não houve desgaste aparente na região central do disco, apenas do lado esquerdo com uma profundidade máxima de cerca de 0,3  $\mu\text{m}$ , e do lado direito com 0,5  $\mu\text{m}$ , aproximadamente. Com seus 617  $\mu\text{m}^2$  de área desgastada e 293.589  $\mu\text{m}^3$  de volume removido, foi a amostra que apresentou melhor propriedade antidesgaste, reduzindo em mais de 77% e 63% em comparação com a primeira e segunda amostra, respectivamente, a quantidade de material removida.

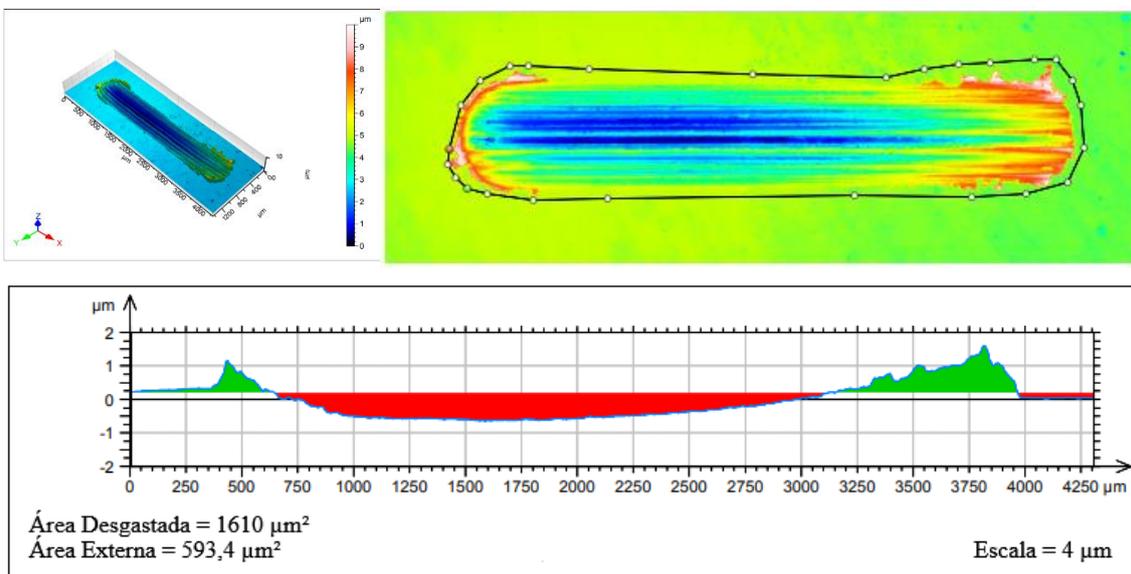


Figura 44 - Perfilometria 3D da área desgastada no disco com a amostra OPMQSNP – Amida. Fonte: (AUTOR, 2023)

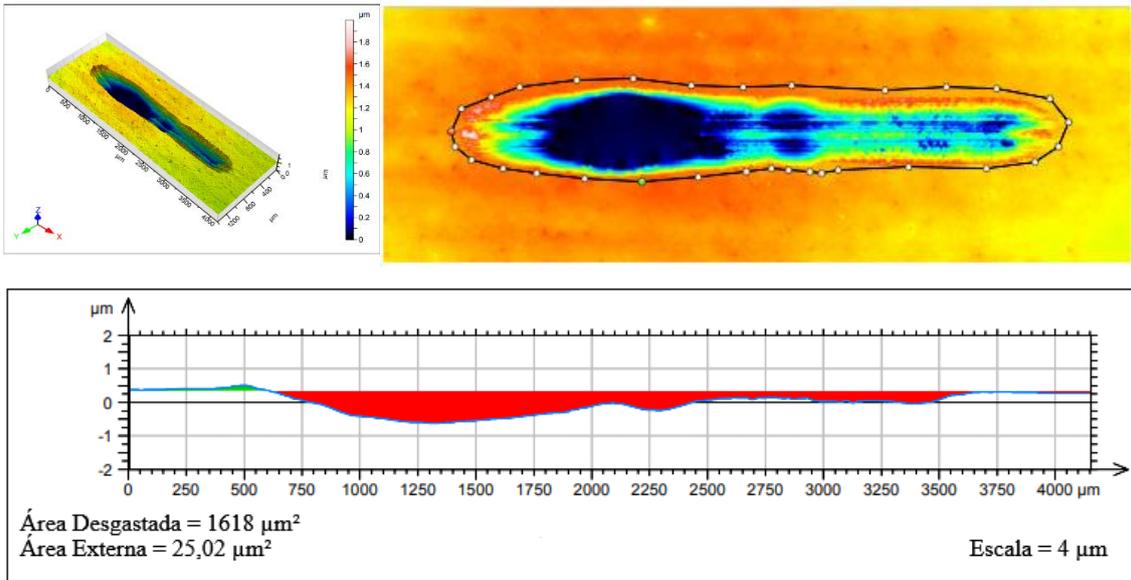


Figura 45 - Perfilometria 3D da área desgastada no disco com a amostra OPMQSNP – Butílico. Fonte: (AUTOR. 2023)

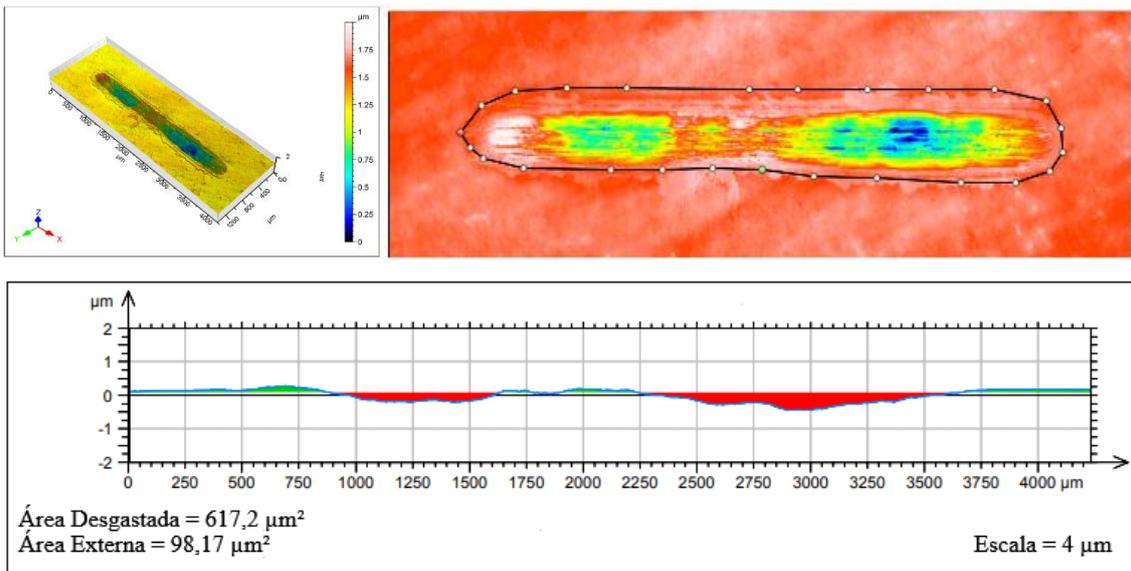


Figura 46 - Perfilometria 3D da área desgastada no disco com a amostra OPMQSNP – Metílico. Fonte: (AUTOR. 2023)

Para as figuras a seguir, têm-se a comparação dos biolubrificantes com a adição das nanopartículas de NTC e NCu. A Figura 47, amostra OPMQNPCu0,5% - Amida, apresentou uma profundidade máxima de 1,89  $\mu\text{m}$  e uma área de desgaste superior aos 4500  $\mu\text{m}^2$ . Deixou ainda uma deformação plástica externa a trilha desgastada, movendo cerca de 228  $\mu\text{m}^2$  de

material no sentido contrário a carga aplicada. O volume removido total de material do disco foi igual a  $4.351.806 \mu\text{m}^3$ .

Para a Figura 48, amostra OPMQNTC0,5% - Amida, obteve-se um resultado levemente inferior. Com uma profundidade máxima alcançada em cerca e  $1,6 \mu\text{m}$ , essa amostra apresentou uma área desgasta de  $3945 \mu\text{m}^2$ , deformando plasticamente ainda uma área de  $218 \mu\text{m}^2$  externamente a trilha desgastada. Por outro lado, seu volume removido do disco foi superior em cerca de 2,4% a amostra anterior com NCu, apresentando seus  $4.458.326 \mu\text{m}^3$  de material removido.

Comparando os resultados obtidos das amostras OPMQNPCu0,5% - Amida e OPMQNTC0,5% - Amida com a amostra OPMQSNP – Amida, notou-se um aumento em todos os parâmetros avaliados. As amostras com nanopartículas tiveram maior profundidade de desgaste, maior área desgastada e maior volume total removido dos discos, o que implica que para esse biolubrificante as nanopartículas atuaram mais acentuando o próprio desgaste do que como agentes antidesgaste.

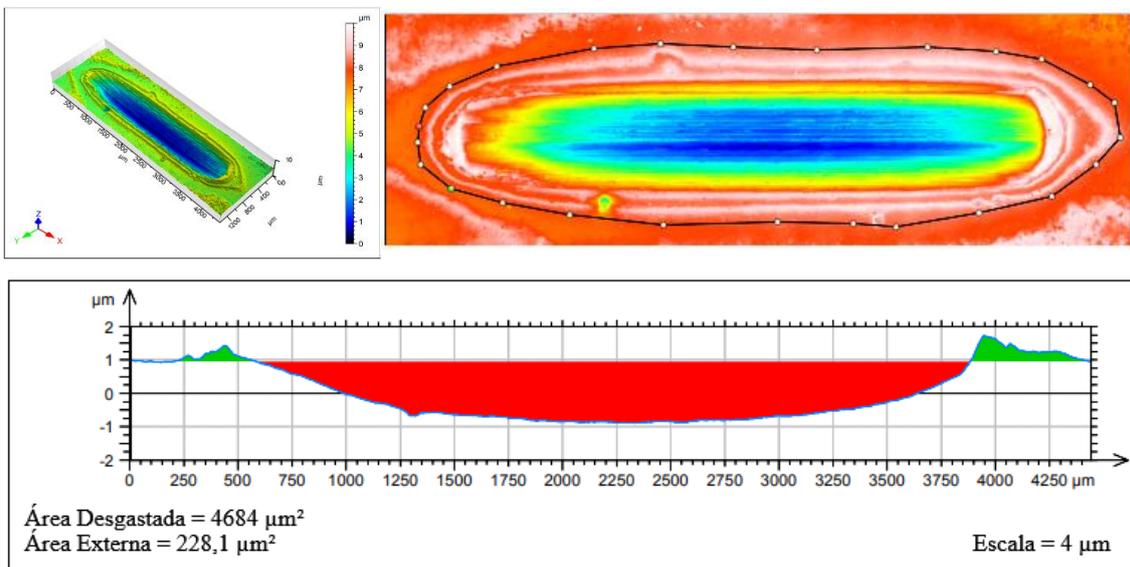


Figura 47 - Perfilometria 3D da área desgastada no disco com a amostra OPMQNPCu0,5% - Amida.

Fonte: (AUTOR. 2023)

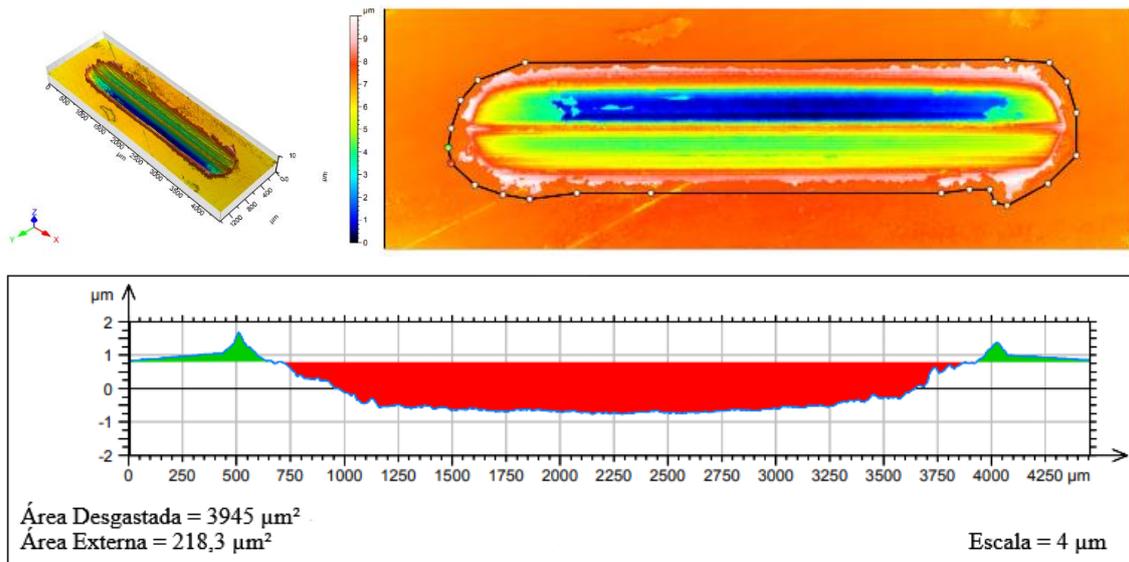


Figura 48 - Perfilometria 3D da área desgastada no disco com a amostra OPMQNTC0,5% - Amida.

Fonte: (AUTOR. 2023)

A Figura 49, amostra OPMQNPCu0,5% - Butílico, apresentou um desgaste mais acentuado na lateral esquerda seguido de pouco desgaste no centro e na lateral direita do disco. Alcançando uma profundidade máxima igual a  $1,35 \mu\text{m}$ , essa amostra teve uma área desgastada de  $1886 \mu\text{m}^2$  deformando ainda cerca de  $50,74 \mu\text{m}^2$  externamente a trilha. Mostrou ainda um volume removido igual  $860.184 \mu\text{m}^3$ .

De forma similar foi visto também na Figura 50, amostra OPMQNTC0,5% - Butílico. Apresentou maior desgaste no lado esquerdo do disco, com profundidade máxima de cerca de  $1,02 \mu\text{m}$ , e com uma profundidade bem menos acentuada na região central e lateral direita, cerca de  $0,5 \mu\text{m}$ . A área desgastada teve um total de  $1341 \mu\text{m}^2$  e um volume removido igual a  $652.615 \mu\text{m}^3$ , cerca de 25% a menos de material retirado que sua correlata mostrada na figura anterior.

Portanto, comparando os parâmetros apresentados entre as amostras OPMQNPCu0,5% - Butílico e OPMQNTC0,5% - Butílico com a amostra OPMQSNP – Butílico, notou-se que a adição dos NTC reduziu tanto o valor da área desgastada no disco quanto seu volume total removido, enquanto que a adição das NCu salientou ainda mais o desgaste. Essa redução na quantidade do volume removido do disco que os NTC ofereceram foi de aproximadamente 20% em comparação com a amostra sem nanopartículas.

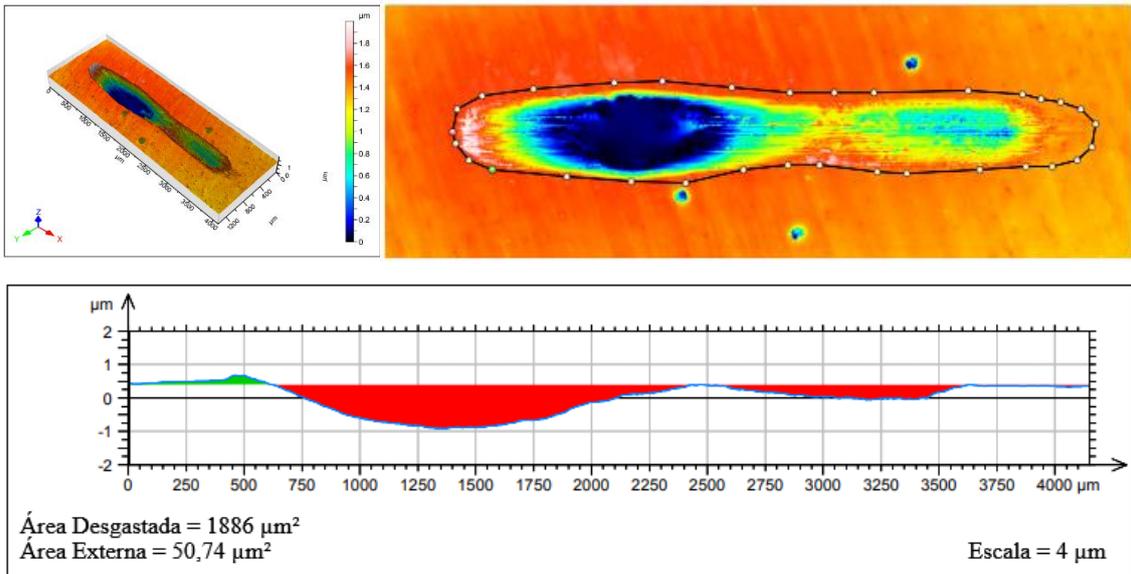


Figura 49 - Perfilometria 3D da área desgastada no disco com a amostra OPMQNPCu0,5% - Butílico.

Fonte: (AUTOR. 2023)

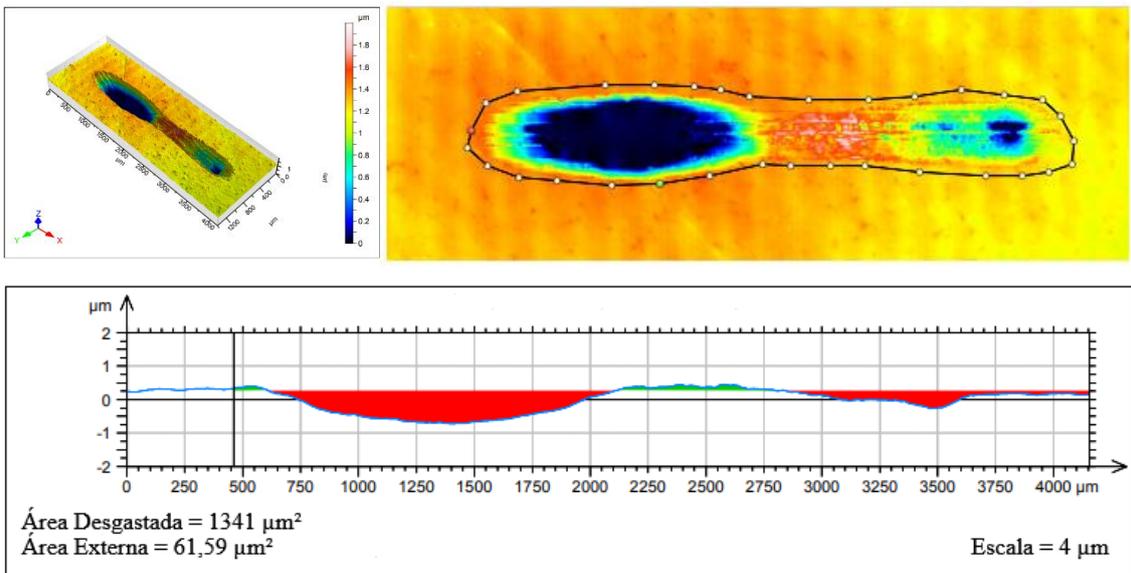


Figura 50 - Perfilometria 3D da área desgastada no disco com a amostra OPMQNTC0,5% - Butílico.

Fonte: (AUTOR. 2023)

A Figura 51, amostra OPMQNPCu0,5% - Metílico, mostrou maior desgaste nas extremidades do disco com 0,85  $\mu\text{m}$  do lado esquerdo, 0,72  $\mu\text{m}$  do lado direito e ao centro 0,32  $\mu\text{m}$ . Totalizou um furo de área igual a 1681  $\mu\text{m}^2$  e teve um volume de material removido de 649.998  $\mu\text{m}^3$ .

A Figura 52, amostra OPMQNTC0,5% - Metílico, assim como sua correlata, apresentou menor desgaste na região central do disco, o que resultou em uma profundidade desgastada de 0,3  $\mu\text{m}$ , e nas laterais 0,8  $\mu\text{m}$ , aproximadamente. A trilha teve uma área equivalente a 1091  $\mu\text{m}^2$  e removeu um volume igual a 630.581  $\mu\text{m}^3$  de material. Reduziu em cerca de 3% a quantidade do volume removido que a amostra OPMQNPCu0,5% - Metílico.

Então, comparando os dados analisados da amostra OPMQNTC0,5% - Metílico com a amostra OPMQNPCu0,5% - Metílico, notou-se que as nanopartículas de cobre atuaram mais no desgaste removendo mais material do disco. Contudo, comparando essas amostras supracitadas com a amostra OPMQSNP – Metílico, ocorreu um aumento no desgaste por meio do volume removido do disco de mais de 45% para ambas as amostras com nanopartículas. Implicando assim, que para esse biolubrificante, as nanopartículas atuaram mais como agentes de desgaste que antidesgaste.

É apresentado na Tabela 8 os principais parâmetros comentados nesse item, enfatizando a comparação dos valores de profundidade máxima, da área desgastada e volumes removidos obtidos com o uso de cada amostra.

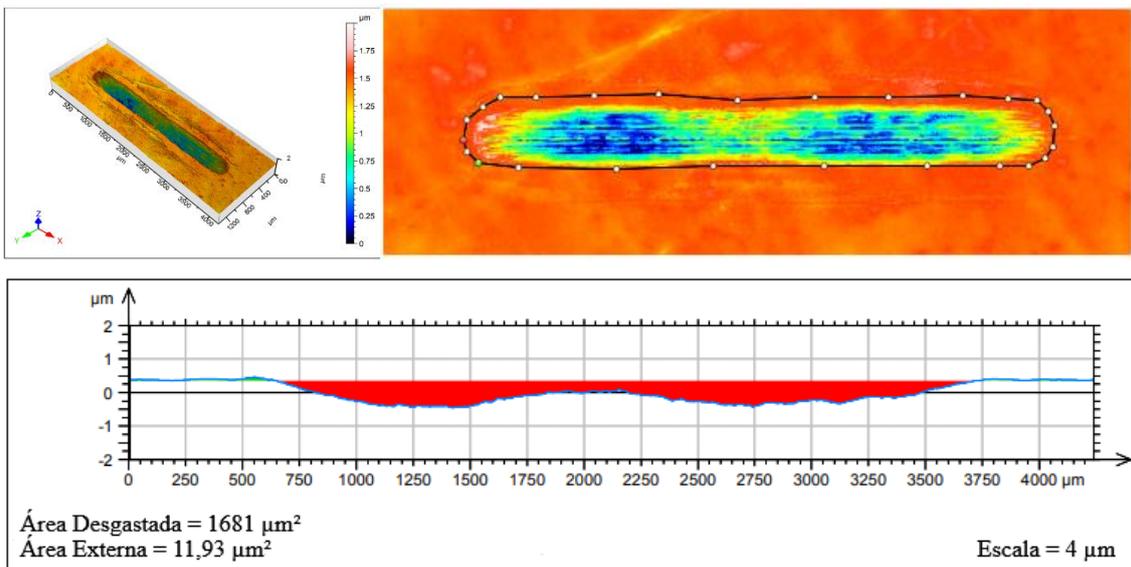


Figura 51 - Perfilometria 3D da área desgastada no disco com a amostra OPMQNPCu0,5% - Metílico.

Fonte: (AUTOR. 2023)

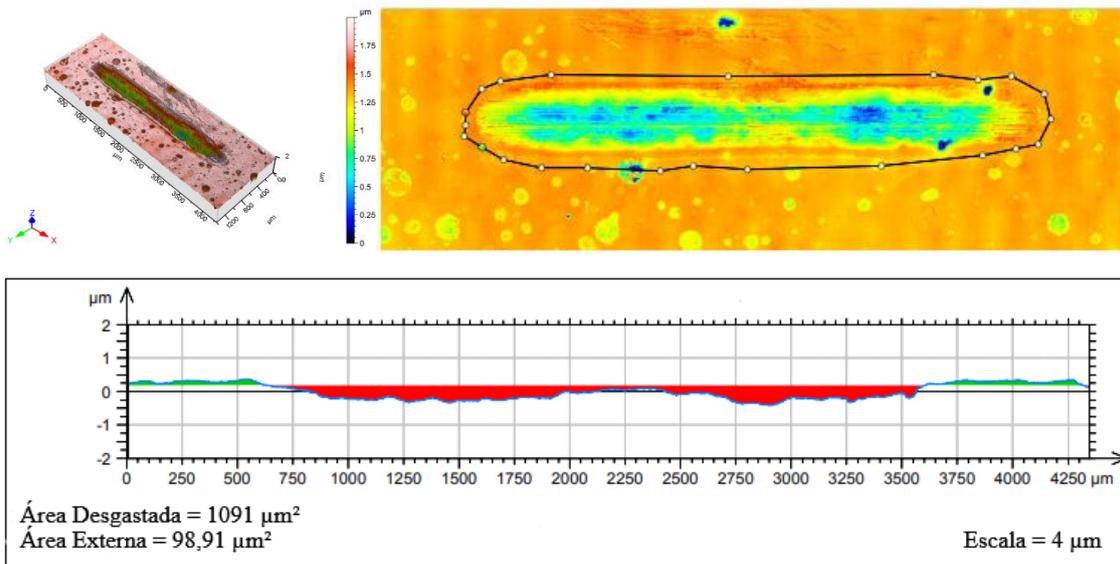


Figura 52 - Perfilometria 3D da área desgastada no disco com a amostra OPMQNTC0,5% - Metílico.

Fonte: (AUTOR. 2023)

Tabela 8 – Áreas de desgaste destacados na perfilometria.

AMOSTRAS	PROFUNDIDADE ( $\mu\text{m}$ )	ÁREAS DOS FUROS ( $\mu\text{m}^2$ )	VOLUME REMOVIDO ( $\mu\text{m}^3$ )
OPMQNPCu0,5% - Amida	1,89	4684	4.351.806
OPMQNTC0,5% - Amida	1,6	3945	4.458.326
OPMQSNP - Amida	0,88	1610	1.284.464
OPMQNPCu0,5% - Butílico	1,35	1886	860.184
OPMQNTC0,5% - Butílico	1,02	1341	652.615
OPMQSNP - Butílico	0,5 ~ 0,6	1618	810.029
OPMQNPCu0,5% - Metílico	0,3 ~ 0,8	1681	649.998
OPMQNTC0,5% - Metílico	0,3 ~ 0,8	1091	630.581
OPMQSNP - Metílico	0,3 ~ 0,5	617,2	293.589

Fonte: (AUTOR, 2023)

## 7. CONCLUSÕES

A partir dos dados coletados e o trabalho de análise realizado com os biolubrificantes com potencial aplicação como óleo lubrificante redutor de atrito e desgaste obteve-se os seguintes resultados:

Na análise de FTIR foram identificados 3 pontos principais: O primeiro diz respeito as amostras OPMQSNP – Metílico e OPMQSNP – Butílico, onde a principal mudança notada foi o aumento em cerca de 10% no valor da transmitância em determinados picos se comparados com a amostra sem modificação química. Esse aumento foi devido a inserção de novos grupos reacionais metil e butil.

O segundo ponto refere-se a amostra OPMQSNP – Amida, que apresentou dois picos principais que não foram vistos na amostra sem modificação química. A presença da ligação dupla carbono oxigênio (C=O), e uma ligação simples de nitrogênio hidrogênio (N-H) formando assim a amida que foi inserida nessa amostra. Constata-se assim que o processo de modificação química realizada foi bem sucedido. O terceiro e último ponto apenas confirma que a adição das nanopartículas não mexeu ou modificou as ligações químicas do biolubrificante.

Na TGA/DTG as amostras que apresentaram as melhores respostas térmicas foram as de base metil. A inserção do grupo metil, permitiu a elevação dos 302°C da amostra bruta para 322°C da amostra OPMQSNP – Metílico, e indo até os 332°C, com a amostra OPMQNPCu0,5% - Metílico. Notou-se então que a modificação química aliada com a adição das nanopartículas de cobre elevou ainda mais a temperatura inicial de degradação suportando assim temperaturas maiores. Para as amostras citadas, todas tiveram suas temperaturas finais de degradação acima dos 400°C, culminando em cinzas e material inorgânico.

A avaliação da viscosidade dinâmica dos biolubrificantes mostrou que essa propriedade está ligada inversamente a temperatura. Quanto maior for a temperatura do ambiente que o biolubrificante está exposto menor será sua viscosidade. A presença dos NTC no óleo modificado não apresentou nenhuma mudança quanto ao óleo sem nanopartículas, mas a adição do NCu elevou ligeiramente sua viscosidade dinâmica. Em comparação com a literatura, a amostra OPMQSNP – Metílico teve uma viscosidade de pelo menos duas vezes mais.

Analisando a dispersão das nanopartículas no biolubrificante ao longo do tempo, notou-se que os NTC em comparação com as NCu inseridas óleo de base metil, possuem maior

tendência para se aglomerar formando centros cada vez maiores. Esses agrupamentos reduzem diretamente a atuação das nanopartículas na formação dos tribofilmes, reparo da superfície e distribuição de carga e, dependendo do tamanho dos aglomerados, podem vir a acentuar o atrito aumentando o desgaste.

Na análise de coeficiente de atrito, todas as amostras reduziram o COF se comparado com a amostra sem biolubrificante. Contudo, apenas as amostras OPMQSNP – Metílico, OPMQNPCu0,5% - Metílico e OPMQNTC0,5% - Metílico apresentaram uma range de estabilidade em ambas as cargas aplicadas aliadas com um baixo coeficiente de atrito. Já a amostras OPMQSNP – Butílico, OPMQNPCu0,5% - Butílico, OPMQNTC0,5% - Butílico e OPMQNTC0,5% - Amida apresentaram um curto range de estabilidade obtidos apenas depois de determinado tempo e somente para a menor carga utilizada.

Ainda sobre os coeficientes de atrito, a amostra que obteve menor valor para ambas as cargas aplicadas foi a amostra OPMQSNP – Metílico com 0,22 de COF com 10N e 0,09 com 20N de carga. A diferença entra a amostra OPMQNPCu0,5% - Metílico e OPMQNTC0,5% - Metílico ficou em torno de 0,1 para a carga de 10N e quase não foi notada variações para a carga de 20N. Para as demais amostras não citadas nesse e no parágrafo anterior, a modificação química e a adição das nanopartículas não mostraram resultados de cunho satisfatório.

As trilhas desgastadas das amostras analisadas por MEV apresentaram uma média de 3,27 mm de comprimento e 0,42 mm de largura, aproximadamente. Com o uso do EDS não foi possível identificar nenhuma formação de tribofilmes do biolubrificante na superfície do disco apenas as variações na quantidade de elementos encontrados. O principal mecanismo de desgaste presente em todas as amostras foi o desgaste por abrasão. Foram vistos também desgastes por adesão e deformação plástica. Visualmente, a amostra que apresentou menor desgaste mecânico foi a OPMQSNP – Metílico, seguido da OPMQNTC0,5% - Metílico.

A perfilometria realizada nos discos identificou que a amostra que teve maior profundidade de desgaste foi a amostra OPMQNPCu0,5% - Amida e a que teve menor penetração foi a amostra OPMQSNP – Metílico. A amostra que mais teve volume removido do disco foi OPMQNTC0,5% - Amida e a que menos removeu foi OPMQSNP – Metílico. Com isso, conclui-se que o uso do biolubrificante de base metil sem nanopartículas reduziu em mais de 55% as áreas desgastadas e o volume removido do disco, se comparado com as demais amostras.

A partir dessas conclusões, foi possível responder as perguntas propostas no item 3.

- Qual tipo de óleo de palma modificado quimicamente apresentou melhor resultado físico-químico?

R = A modificação química com a inserção do grupo metil produziu uma amostra mais resistente termicamente que a amostra bruta e seus biolubrificantes correlatos. Aliado isso com a inserção das nanopartículas de cobre, foi possível aumentar ainda mais essa temperatura inicial de degradação da amostra.

- Foi possível realizar a distribuição homogênea das nanopartículas no óleo modificado quimicamente?

R = No primeiro momento sim, contudo as nanopartículas de nanotubos de carbono se mostraram mais propensas a se aglomerar a partir das 2h em estado estático. Diferentemente das nanopartículas de cobre, que mantiveram seus centros de partículas em tamanhos e posições com menor variação.

- Qual amostra de biolubrificante com e sem nanopartículas apresentou melhor comportamento tribológico com teste em tribômetro de movimento alternado?

R = A amostra sem nanopartícula que apresentou menor coeficiente de atrito foi a OPMQSNP – Metílico. Para a amostra com nanopartículas duas se mostraram bem equiparadas, mas a OPMQNTC0,5% - Metílico alcançou o estado de estabilidade mais rápido para a carga de 10N em comparação com a OPMQNCu0,5% - Metílico. Com o aumento da carga para 20N, ambas apresentaram as mesmas variações e valores.

- Qual amostra de biolubrificante com e sem nanopartículas apresentou menor quantidade de volume removido após teste em tribômetro de movimento alternado?

R = A amostra sem nanopartículas que possibilitou menor remoção de volume do disco foi a amostra OPMQSNP – Metílico. Já com nanopartículas tem-se a amostra OPMQNTC0,5% - Metílico.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, M. I. H. C. et al. **Optimization of tribological performance of hBN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles as Engine Oil Additives**. *Procedia Engineering. Anais...Kuala Lumpur: Elsevier Ltd*, 2013.

AKASH, M. S. H.; REHMAN, K. **Essentials of Pharmaceutical Analysis**. Singapore: Springer Singapore, 2019.

ALMEIDA, A. C. M.; COSTA, G. A. **Estimativa da Viscosidade e Densidade de Óleos Vegetais**. Monografia—Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

ALMEIDA, T. S. **Estudo da Reação de Transesterificação de Óleo de Soja e Pinhão-Manso por Metanólise e Etanólise Empregando diversos Catalisadores**. Ilha Solteira: Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2016.

ALVES, S. M. et al. **Tribological Behavior of Vegetable Oil-Based Lubricants with Nanoparticles of Oxides in Boundary Lubrication Conditions**. *Tribology International. Anais...Natal: Elsevier Ltd*, 2013.

ALVETTI, I. A. F.; MANSO, I. **Você Tem Fome De Quê?** [s.l.: s.n.].

AMEH, T.; SAYES, C. M. **The Potential Exposure and Hazards of Copper Nanoparticles: A Review**. *Environmental Toxicology and Pharmacology. Anais...Elsevier B.V.*, 5 jun. 2019.

ARCHARD, J. F. Contact and Rubbing of Flat Surfaces. **Journal of Applied Physics**, v. 24, n. 8, p. 981–988, ago. 1953.

BALME, Q. et al. Design, Calibration and Testing of a New Macro-Thermogravimetric Analyzer. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 132, n. 3, p. 1439–1447, 8 mar. 2018.

BHUSHAN, B. **Introduction to Tribology**. 2. ed. Ohio: John Wiley & Sons Inc, 2013.

BIROVA, A.; PAVLOCICOVA, A.; CVENGROS, J. Lubricating Oils Based on Chemically Modified Vegetable Oils. **Synthetic Lubrication**, v. 18, n. 4, jan. 2002.

BOOSER, E. R. **Handbook of Lubrication and Tribology**. [s.l.] CRC Press, 1994. v. 3

BOOSER, E. R. Lubrication and Lubricants. Em: **Lubrication and Lubricants**. 4. ed. [s.l.] ECT, 2000. v. 15p. 463–517.

BRAGA, L. P. et al. Avaliação da Decomposição Térmica do Óleo de Semente de *Annona Crassiflora* Mart. Em: **Ciência e Tecnologia de Alimentos: pesquisa e práticas contemporâneas**. [s.l.] Editora Científica Digital, 2021. p. 106–118.

BRAGANTE, A. G. **Processo de Extração de Óleos Vegetais**. [s.l.: s.n.].

BRASIL. **Diagnóstico da Produção Sustentável de Palma de Óleo**. Brasília: [s.n.].

BRAZILIO, M. et al. O Dendezeiro (*Elaeis guineensis* Jacq.) - Revisão. **Bioenergia em Revista: diálogos**, v. 2, p. 27–45, jan. 2012.

BROCK, J. et al. Determinação Experimental da Viscosidade e Condutividade Térmica de Óleos Vegetais. **Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas**, v. 28, n. 3, p. 564, 2008.

BUDINSKI, K. G. Adhesive Transfer to Abrasive Particles in Abrasion Testing. **Wear**, v. 271, n. 9–10, p. 1258–1263, 29 jul. 2011.

CÉSAR, A. S.; BATALHA, M. O. Biodiesel in Brazil: History and Relevant Policies. **African Journal of Agricultural Research**, v. 5, n. 11, p. 1147–1153, 4 jun. 2010.

CHEENKACHORN, K.; FUNGTAMMASAN, B. Development of Engine Oil Using Palm Oil as a Base Stock for Four Stroke Engines. **Energy**, v. 35, n. 6, p. 2552–2556, 2 mar. 2010.

CHIA, G. S. et al. Repetibilidade da Produção de Cachos de Híbridos Interespecíficos Entre o Caiuá e o Dendezeiro. **Acta Amazônica**, v. 39, n. 2, p. 249–254, 2009.

CHIARELLO, T. G.; TODT, P. Viscosidade Dos Óleos Lubrificantes. **Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento**, v. 01, p. 5–22, jan. 2019.

CLEGG, A. J.; CROSFIELD, H. &. Composition and Related Nutritional and Organoleptic Aspects of Palm Oil. **JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY**, v. 50, ago. 1973.

D'ALMEIDA, J. R. M.; AQUINO, R. C. M. P.; MONTEIRO, S. N. Tensile Mechanical Properties, Morphological Aspects and Chemical Characterization of Piassava (*Attalea Funifera*) Fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, n. 9, p. 1473–1479, 16 mar. 2005.

DANIEL, T. et al. Effects of Repeated Frying on Physical Properties of Cooking Oil obtained from Wurukum Market in Makurdi Metropolis, Benue State, Nigeria. **Journal of the Nigerian Society of Physical Sciences**, v. 3, n. 4, p. 469–476, 29 nov. 2021.

DUSEK, F. et al. **Software for Thermogravimeter**. 22nd International Conference on Process Control,. **Anais...Strbské Pleso**: jun. 2019.

ELLWANGER, D. **Análise de Desempenho Tribológico de Lubrificantes Automotivos em Ensaio de Escorregamento de Metal-Metal**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, abr. 2021.

FAVARO, S. P. et al. **Princípios da Extração Sem Solvente e Tecnologias Potenciais para Obtenção de Óleos Vegetais**. Distrito Federal: [s.n.]. Disponível em: <[www.embrapa.br/fale](http://www.embrapa.br/fale)>.

FIGUEIREO, I. F. **Análise da Composição de Lubrificantes para Determinação de Fraudes em Óleos Básicos**. Brasília: Universidade de Brasília, 2020.

FILHO, A. L. V.; SOUZA, A. V.; MOREIRA, F. C. **Análise de Desgaste e Desempenho de Eixo Motriz em Função da Lubrificação**. XVº Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia. **Anais...**Resende: out. 2018.

FRANCO, L. A. P. N. **Abrasão de Ferro Fundido Cinzento Aplicação a Motores Automotivos**. Doutorado—São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2015.

FREITAS, F. A. et al. Synthesis and Evaluation of the Potential of Nonionic Surfactants/Mesoporous Silica Systems as Nanocarriers for Surfactant Controlled Release in Enhanced Oil Recovery. **Fuel**, v. 241, p. 1184–1194, 1 abr. 2019.

FREITAS, S. V.D. et al. Evaluation of Predictive Models for the Viscosity of Biodiesel. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 1, p. 352–358, 20 jan. 2011.

GARCIA, C. G.; VALÉRIO, P. P. Estudo da Cinética de Degradação Térmica do Óleo Vegetal de Palma. **e-xacta**, v. 10, n. 2, p. 81, 30 nov. 2017.

GULZAR, M. et al. Improving the AW/EP ability of chemically modified palm oil by adding CuO and MoS<sub>2</sub> nanoparticles. **Tribology International**, v. 88, p. 271–279, 1 ago. 2015.

GULZAR, M. et al. Tribological Performance of Nanoparticles as Lubricating Oil Additives. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 18, n. 223, 27 jul. 2016.

HONARY, L. A. T.; RICHTER, E. **Biobased Lubricants and Greases: Technology and Products**. [s.l.] Wiley, 2011.

HOYDONCHX, H. E. et al. Esterification and Transesterification of Renewable Chemicals. **Topics in Catalysis**, v. 27, fev. 2004.

HU, Z. S. et al. Preparation and tribological properties of nanoparticle lanthanum borate. **Wear**, v. 243, 10 maio 2000.

JIANG, Y.; DAI, Z.; LI, Y. Research Status and Progress of Palm Oil. **Hans Journal of Food and Nutrition Science**, v. 03, n. 01, p. 6–9, 2014.

JUNIOR, R. B. **Comportamento Mecânico dos Tribofilmes Formados pela Aditivação de MoDTC e ZDDP em Motores a Etanol**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - EPUSP, 2022.

JUSTE, K. R. C. **Caracterização Tribológica da Lubrificação Sólida**. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2012.

KRISNANGKURA, K.; YIMSUWAN, T.; PAIRINTRA, R. An Empirical Approach in Predicting Biodiesel Viscosity at Various Temperatures. **Fuel**, v. 85, n. 1, p. 107–113, jan. 2006.

LEE, C. S. et al. Synthesis of Palm Oil-Based Diethanolamides. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 10, p. 945–952, out. 2007.

LOGANATHAN, R. et al. Health Promoting Effects of Phytonutrients Found in Palm Oil. **Article in Malaysian Journal of Nutrition**, p. 309–322, ago. 2010.

LUDEMA, K. C. **Friction, Wear, Lubrication: A Textbook in Tribology**. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MACEDO, T. O. et al. Viscosity of Vegetable Oils and Biodiesel and Energy Generation. **International Journal of Chemical and Molecular Engineering**, v. 7, n. 5, 2013.

MANG, T.; BOBZIN, K.; BARTELS, T. **Industrial Tribology - Tribosystems, Friction, Wear and Surface Engineering and Lubrication**. 1. ed. [s.l.] Wiley-VCH, 2011.

MANG, T.; DRESEL, W. **Lubricants and Lubrication**. 2. ed. [s.l.] Wiley-VCH, 2007.

MARTINS, M. A. et al. Thermal and Mechanical Properties of the Açaí Fiber/Natural Rubber Composites. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 19, p. 6531–6538, 26 jun. 2008.

MASJUKI, H. H. et al. Palm Oil and Mineral Oil Based Lubricants - Their Tribological and Emission Performance. **Tribology International**, v. 32, p. 305–314, 1999.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. **Rev. Virtual Quim**, v. 5, n. 1, p. 63–73, 17 jan. 2013.

MENEZES, P. L. et al. **Tribology for Scientists and Engineers - From Basics to Advanced Concepts**. New York : Springer, 2013.

MIRANDA, R. M.; MOURA, R. D. **Óleo de Dendê, Alternativa ao Óleo Diesel como Combustível para Geradores de Energia em Comunidades da Amazônia**. Encontro de Energia no Meio Rural. **Anais...**Campinas: 2003. Disponível em:

<[www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022000000200042&script=sci\\_arttext](http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022000000200042&script=sci_arttext)>

MOSHKOVITH, A. et al. Friction of Fullerene-like WS<sub>2</sub> Nanoparticles: Effect of Agglomeration. **Tribology Letters**, v. 24, n. 3, p. 225–228, dez. 2006.

NANDIYANTO, A. B. D.; OKTIANI, R.; RAHADHITA, R. How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material. **Indonesian Journal of Science and Technology**, v. 4, n. 1, p. 97–118, 9 mar. 2019.

NASCIMENTO, K. L. D. A. **Avaliação da Técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier como Ferramenta de Classificação de Óleos Vegetais Comestíveis e Adulteração do Óleo de Linhaça**. Monografia—CAMPOS DOS GOYTACAZES: UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO – UENF, dez. 2016.

OLIVEIRA, N. M. L. et al. Reaproveitamento de Resíduos da Cadeia do Biodiesel Obtido a Partir do Óleo de Palma (*Elaeis Guineensis*). **Bioenergia em Revista: Diálogos**, v. 7, n. 2, p. 103–121, 2017.

PARENTE, V. M.; JÚNIOR, A. R. O.; COSTA, A. M. **Potencialidades Regionais. Estudo de Viabilidade Econômica sobre o Dendê - Sumário Executivo**. Manaus: [s.n.]. Disponível em: <[www.suframa.gov.br](http://www.suframa.gov.br)>.

PEÑA-PARÁS, L. et al. Effect of CuO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticle Additives on the Tribological Behavior of Fully Formulated Oils. **Wear**, v. 332–333, p. 1256–1261, 1 maio 2015.

PETIT, T.; PUSKAR, L. FTIR Spectroscopy of Nanodiamonds: Methods and Interpretation. **Diamond and Related Materials**, v. 89, p. 52–66, 1 out. 2018.

PRATAS, M. J. et al. Densities and Viscosities of Minority Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters Present in Biodiesel. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, n. 5, p. 2175–2180, 12 maio 2011.

QIAO, S. et al. Synthesis of Biolubricant Trimethylolpropane Trioleate and Its Lubricant Base Oil Properties. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 7, p. 7185–7190, 20 jul. 2017.

RIOS, S. A. et al. **Recursos Genéticos de Palma de Óleo (*Elaeis Guineensis* Jacq.) e Caiaué (*Elaeis Oleifera* (H. B. K.) Cortés)**. Manaus: [s.n.].

ROHMAN, A.; MAN, Y. B. C. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy for Analysis of Extra Virgin Olive Oil Adulterated with Palm Oil. **Food Research International**, v. 43, n. 3, p. 886–892, abr. 2010.

RUDNICK, L. R. **Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants - Chemistry and Technology**. 2. ed. [s.l.] CRC Press, 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**, v. 109, p. 529–540, 2017.

SADROLHOSSEINI, A. R.; ABDUL RASHID, S.; ZAKARIA, A. Synthesis of Gold Nanoparticles Dispersed in Palm Oil Using Laser Ablation Technique. **Journal of Nanomaterials**, v. 2017, 2017.

SANI, A. S. A. et al. Performance Evaluation of Palm-Olein TMP Ester Containing Hexagonal Boron Nitride and an Oil Miscible Ionic Liquid as Bio-Based Metalworking Fluids. **Journal of Mechanical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 223–234, 15 ago. 2017.

SANTOS, A. M. **Análise do Potencial do Biodiesel de Dendê para a Geração Elétrica em Sistemas Isolados da Amazônia**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

SAPAWE, N.; FARHAN HANAFI, M.; SAMION, S. The Use of Palm Oil as New Alternative Biolubricant for Improving Anti-Friction and Anti-Wear Properties. **Materials Today: Proceedings**, v. 19, p. 1126–1135, 2019.

SENGPRACHA, W.; AGUSTIN, M. B.; PHUTDHAWONG, W. A Survey on the Fatty Acid Composition of Commercial Palm Oil in Thailand. **Chemical Science Transactions**, v. 1, n. 3, p. 612–617, 25 ago. 2012.

SENIUK, A. C. V. **Caracterização Físico-Química de Materiais Baseados em Celulose**. Belo Horizonte: Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN, ago. 2008.

SHAARI, M. Z. et al. Investigation of Tribological Properties of Palm Oil Biolubricant Modified Nanoparticles. **Jurnal Teknologi**, v. 76, n. 9, p. 2180–3722, 30 abr. 2015.

SHARMA, B. K.; BIRESAW, G. **Environmentally Friendly and Biobased Lubricants**. [s.l.] CRC Press, 2017.

SILVA, E. F. M. S. et al. Análise De Viabilidade Da Utilização Do Óleo De Dendê Na Lubrificação Automotiva Através Do Ensaio Pin-On-Disk. **Revista Científica do IFMG, Formiga**, v. 7, n. 2, jun. 2019.

SILVA, G. G. et al. Mechanical and Thermal Characterization of Native Brazilian Coir Fiber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, p. 1197–1206, 19 set. 2000.

SOUZA, I. S. et al. Avaliação da Extração de Óleo de Dendê por Prensagem Hidráulica na Comunidade do Limoeiro, Acre - Brasil. **Enciclopédia Biosfera**, v. 11, n. 22, p. 3540–3549, 1 dez. 2015.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. **Engineering Tribology**. 2. ed. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 2000.

SYAHIR, A. Z. et al. A Review on Bio-Based Lubricants and Their Applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 168, p. 997–1016, 11 set. 2017.

THOMPSON, J. M. **Infrared Spectroscopy**. [s.l.] Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2018.

TRAJANO, M. F. **Síntese de Nanopartículas por Sputtering em Biolubrificantes para Aplicações em Turbinas Eólicas**. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.

TRIBONET. **Tribology Testing Standards**. Disponível em: <<https://www.tribonet.org/tribology-testing-standards/>>. Acesso em: 21 maio. 2023.

VENTURIERI, A. et al. **Relação Entre Ocorrência do Amarelamento Fatal do Dendzeiro (Elaeis Guineensis Jacq.) e Variáveis Ambientais no Estado do Pará**. XIV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto. **Anais...**Natal: INPE, 25 abr. 2009.

WAN NIK, W. B.; ANI, F. N.; MASJUKI, H. H. Thermal Stability Evaluation of Palm Oil as Energy Transport Media. **Energy Conversion and Management**, v. 46, n. 13–14, p. 2198–2215, ago. 2005.

WANG, X. et al. Tribology of Enhanced Turning Using Biolubricants: A Comparative Assessment. **Tribology International**, v. 174, 1 out. 2022.

WARD, A. F. H.; NEALE, S. M.; BILTON, F. M. Viscosity of Lubricating Oils at High Rates of Shear. **British Journal of Applied Physics**, 1951.

WEN, Q. et al. Experimental Investigation Into the Friction Coefficient of Ball-on-Disc in Dry Sliding Contact Considering the Effects of Surface Roughness, Low Rotation Speed, and Light Normal Load. **Lubricants**, v. 10, n. 10, 1 out. 2022.

WIGGERS, E. **Estudo Tribológico para a Substituição do Óleo Mineral por Bio Óleo para Lubrificação de Conjunto de Corte de Motosserra**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, nov. 2021.

YUAN, S. et al. Experimental Investigation on the Compatibility of Nanoparticles with Vegetable Oils for Nanofluid Minimum Quantity Lubrication Machining. **Tribology Letters**, v. 66, n. 3, 1 set. 2018.

YUNUS, R. et al. Lubrication Properties of Trimethylolpropane Esters Based on Palm Oil and Palm Kernel Oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 106, n. 1, p. 52–60, 2004.

ZAINAL, N. A. et al. A Review on the Chemistry, Production and Technological Potential of Bio-Based Lubricants. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 80–102, 3 set. 2018.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas De Carbono (Nanotubos, Grafeno): Quo Vadis? **Quim. Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 1 out. 2013.

ZULKIFLI, N. W. M. et al. Experimental Analysis of Tribological Properties of Biolubricant with Nanoparticle Additive. **Procedia Engineering**, v. 68, p. 152–157, 2013.