

Avaliação de nanopartículas de amido como aditivo a lubrificantes**Evaluation of starch nanoparticles as a lubricant additive**

DOI:10.34115/basrv4n5-033

Recebimento dos originais: 26/09/2020

Aceitação para publicação: 26/10/2020

Matheus Gonçalves Leão de Oliveira

Bacharel em Ciências Exatas e Tecnológicas
Graduando em Bacharelado em Engenharia Mecânica
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia – UFRB/CETEC
Tv. Primeira Brejinho, 44380-000
Cruz das Almas, Bahia, Brasil
matheusleaoufrb@gmail.com

Pollyana Grazielle Luz da Rocha

Graduanda em Bacharelado em Ciências Exatas e Tecnológicas
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia – UFRB/CETEC
Tv. Primeira Brejinho, 44380-000
Cruz das Almas, Bahia, Brasil
polly.grocha@gmail.com

Paulo Vitor França Lemos

Mestre (Doutorando)
Universidade Federal da Bahia – UFBA – RENORBIO – ICS
Av. Reitor Miguel Calmon s/n – Vale do Canela, 40.110-100
Salvador, Bahia, Brasil
lemospaulo@globo.com

Denílson de Jesus Assis

Prof. Doutor
Universidade Salvador – UNIFACS
Escola de Arquitetura, Engenharia e Tecnologia da Informação
Av. Tancredo Neves - Caminho das Árvores, 41820-020
Salvador, Bahia, Brasil
denilsoneng@gmail.com

Adelson Ribeiro de Almeida Júnior

Prof. Mestre
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia – UFRB/CETEC
Tv. Primeira Brejinho, 44380-000
Cruz das Almas, Bahia, Brasil
adelsonj@ufrb.edu.br

Jania Betânia Alves da SilvaProf.^a Pós-doutorado.

Universidade Federal do Recôncavo da Bahia – UFRB/CETEC

Tv. Primeira Brejinho, 44380-000

Cruz das Almas, Bahia, Brasil

janiabetania@ufrb.edu.br

RESUMO

Este trabalho traz um estudo sobre produção de nanopartículas de amido de mandioca (SNP), por hidrólise ácida, e sua eficiência como aditivo para lubrificantes. O nanolubrificante foi preparado utilizando o óleo Rocol® Ultracut 250, adicionado de SNP's em concentrações variadas (0,05, 0,5, 1,00 e 1,25% m/m). As nanopartículas foram caracterizadas quanto ao Potencial Zeta e análise termogravimétrica (TGA). O nanolubrificante (Rocol® Ultracut 250 + SNP), foi submetido ao teste pino-disco, onde foram medidos o coeficiente de atrito (μ) e a taxa de desgaste (w), antes e depois da adição das SNP's. A adição de nanopartículas de amido ao lubrificante levou a melhorias significativas no desempenho do mesmo, com redução do coeficiente de atrito em torno de 30% e aumento da taxa de desgaste em mais de 700%.

Palavras-chave: Nanolubrificante, Nanopartículas de amido, Coeficiente de atrito, Taxa de desgaste

ABSTRACT

This work brings a study on the production of nanoparticles of cassava starch (SNP), by acid hydrolysis, and its efficiency as an additive for lubricants. The nanolubricant was prepared using Rocol® Ultracut 250 oil, added with SNP's in varying concentrations (0.05, 0.5, 1.00 and 1.25% w / w). The nanoparticles were characterized for the Zeta Potential and thermogravimetric analysis (TGA). The nanolubricant (Rocol® Ultracut 250 + SNP) was subjected to the pin-disc test, where the friction coefficient (μ) and the wear rate (w) were measured, before and after the addition of the SNP's. The addition of starch nanoparticles to the lubricant led to significant improvements in its performance, with a reduction of the friction coefficient by around 30% and an increase in the wear rate by more than 700%.

Keywords: Nanolubricant, Starch nanoparticles, Coefficient of friction, Wear rate

1 INTRODUÇÃO

Atrito, desgaste e lubrificação são parâmetros de estudo da humanidade desde tempos antigos, porém a tribologia foi oficialmente reconhecida como ciência em 1966 pelo governo inglês, com iniciativa de H. Pete Jost (RADI et. al., 2007). Entender os fenômenos relacionados à interação de superfícies em movimento relativo é à base da tribologia.

Junto à necessidade de compreender e solucionar problemas relacionados às condições tribológica, o avanço da tecnologia e a busca de novos materiais levou a produção de lubrificantes diferenciados, ao que se refere ao aproveitamento energético e vida útil de equipamentos.

Os lubrificantes são materiais utilizados para reduzir os efeitos do atrito e suas consequências (desgaste, aumento de temperatura e etc.). Na usinagem são chamados de fluido de corte, sendo responsável por resfriar e lubrificar a região de contato entre a peça e a ferramenta. (MAIA et. al., 2007; JULIÃO, 2011). Em geral, os óleos lubrificantes contêm aditivos, estes são incorporados a fim de obter um fluido melhor adequado às condições de trabalho ao qual o lubrificante é destinado (NETO, 2005). Quando acrescidos de nanopartículas (metais, óxidos, biopolímeros etc.), recebem o nome de nanolubrificantes. O uso de nanopartículas de MoS₂ como aditivo, por exemplo, potencializam a propriedade lubrificante (redução do coeficiente de atrito), além de aumentar a resistência à corrosão e oxidação (BERNARDI, 2011). Nanotubos de carbono e nanografites, também são utilizados como aditivos, esses aumentam a propriedade lubrificante e também são ótimos condutores térmicos, acarretando propriedades refrigerantes ao fluido (CHEN et. al., 2005; OLIVEIRA et al., 2016)

O amido é um polissacarídeo formado basicamente por dois polímeros: amilose e amilopectina. A amilose (região amorfa) corresponde cerca de 20% da estrutura molecular do amido, e a amilopectina (região cristalina) os 80% restante (LEMOS et al., 2020). Estes percentuais variam de acordo com a origem do amido. Em relação ao proveniente da mandioca, a porcentagem de amilose pode variar entre 13,6 e 23,8%. As nanopartículas de amido (SNP) podem ser obtidas através de processos físicos e/ou químicos, como o uso de ultrassom e/ou hidrólise ácida. Quando é utilizado a hidrólise, o ácido reage degradando preferencialmente a região amorfa e encurta as ligações na região cristalina, formando os nanocristais (DENARDIN, 2008; GONÇALVES, 2013)

Provenientes de fontes renováveis e de fácil produção, as nanopartículas de amido (SNP's) apresentam características interessantes para serem aproveitadas como aditivos para lubrificantes, como resistência mecânica e seu potencial biodegradável. Considerando este contexto, este trabalho traz um estudo sobre a produção de nanopartículas de amido de mandioca para utilização como aditivo para lubrificantes.

2 METODOLOGIA

2.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE AMIDO

A síntese das SNP's foi através de hidrólise ácida seguindo o método proposto por (GONÇALVES, 2013), com adaptações. Pesou-se 9,9g de amido de mandioca e dilui-se em 225mL de solução de HCl (2%). A suspensão foi mantida reservada em tubos Falcon à temperatura ambiente durante 49 dias e submetida à agitação diária. Para neutralizar a reação,

no 50º dia, foram feitas 9 (nove) lavagens com água destilada, seguida da centrifugação (3800rpm/20min) das amostras, até a obtenção pH neutro.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS SNP'S

2.2.1 Potencial Zeta (ζ)

O potencial Zeta (ζ) é um parâmetro indicador do potencial eletrocinético em um sistema coloidal (SOUSA, 2017). A análise foi realizada usando o dispositivo *Zetasizer*, da série Nano, *Malvern Instruments*, através de espelhamento de luz. A partir deste, é possível estimar o diâmetro médio das nanopartículas e o potencial zeta (ζ).

2.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica termoanalítica que assiste na perda de massa da amostra em função da temperatura (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). Para isto, utilizou-se o equipamento *Perkin Elmer Pyris 1*, com atmosfera inerte (N_2) com fluxo de 20 mL/min, taxa de aquecimento de 20 °C/min em uma faixa de temperatura entre 25 e 800°C.

2.3 TESTE PINO-DISCO

Para adicionar as SNP's ao Rocol® Ultracut 250 foi necessário diluir o lubrificante, na proporção de 35:1 partes de água destilada e óleo. Foram preparados volumes de 2L de nanolubrificantes, em concentrações de 0,05, 0,5, 1,0 e 1,25% (m/m) de SNP's, em relação à massa do óleo base.

Para o teste, o disco foi acoplado junto a um eixo no torno mecânico e um dispositivo fora montado para acoplar a carga e a esfera. Foram utilizadas arruelas de aço galvanizado com dureza superficial aproximada de 63 HR30T como corpo de prova (esferas de aço 52100), com dureza aproximada de 800 HV e 5mm de diâmetro. Adotou-se uma carga (8,66N) e duas velocidades de rotação (63 e 500rpm). Primeiramente realizado a seco (sem adição de lubrificantes), com o Rocol® Ultracut 250, e com o nanolubrificante (aditivado com nanopartículas de amido).

Torna-se fundamental conhecer precisamente a massa da amostra para análise de desgaste, verificando a massa perdida durante o processo, com ou sem lubrificação. Com este dado, é possível quantificar e analisar a taxa de desgaste, através da equação (1)

$$w = \frac{V}{F.x} \frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}} \quad (1)$$

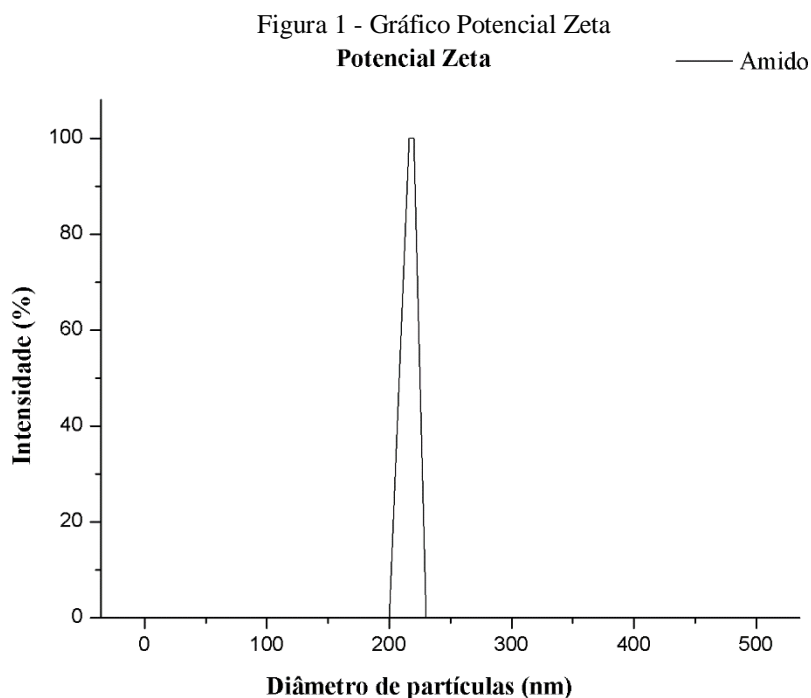
Onde w é a taxa de desgaste, V é a perda de volume da amostra, $F(N)$ é a carga aplicada e x é a distância (m) percorrida pelo pino. O volume é correlacionado com a perda de massa e com a massa específica da amostra (CASTRO et. al., 2015). Cada teste foi realizado em triplicata.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS SNP'S

3.1.1 Potencial Zeta (ζ)

As nanopartículas apresentaram tamanho em uma faixa de 200 e 220 nm (Figura 1), mostrando uma distribuição de tamanho estreita e tamanho médio inferior aos apresentados por nanopartículas normalmente utilizadas como aditivos a lubrificantes para fluido de corte. Nanopartículas de MoS_2 (formato esférico), apresentaram maior faixa de distribuição, variando entre 20 a 350 nm, dependendo do processo de preparação (BERNARDI, 2011). Já nanografites apresentaram tamanho em torno de 400 - 450 nm (OLIVEIRA et. al., 2016).



Na Tabela abaixo (Tabela 1), é possível observar o valor do potencial Zeta ζ médio.

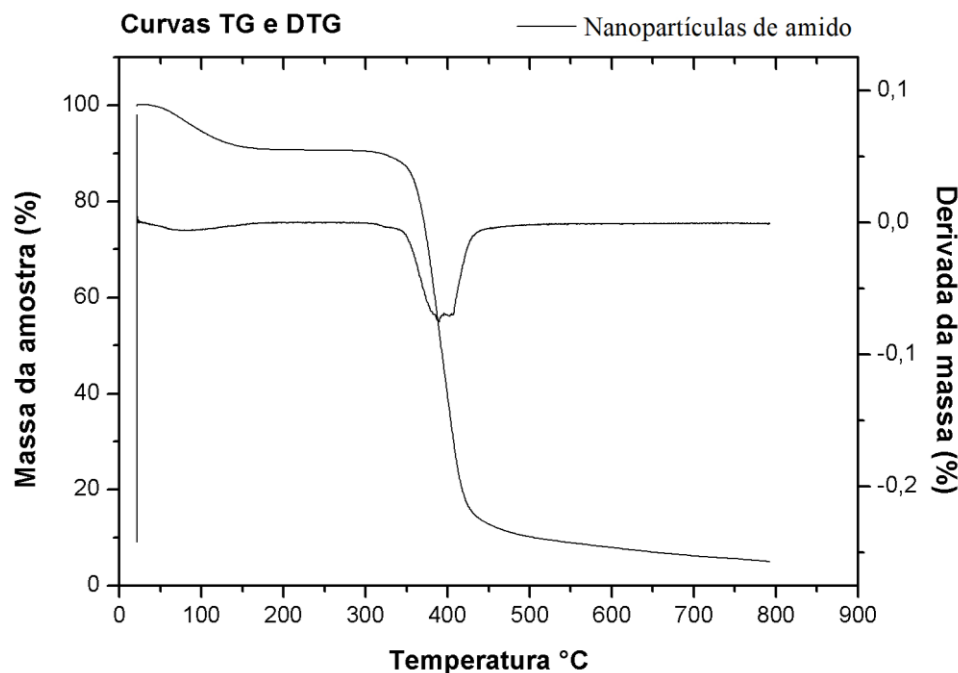
| Nº amostra | Potencial Zeta (ζ) (mV) |
|---|---------------------------------------|
| 1 | -41,9 |
| 2 | -46,8 |
| 3 | -45,6 |
| Resultado ($\bar{\zeta} \pm \Delta\zeta$) | (-44,76 \pm 2,55) |

Esta análise indica o valor do potencial de superfície das nanopartículas dispersas no fluido, para conferir a estabilidade da suspensão. É interessante que este valor esteja acima de 30 mV (positivo ou negativo) (LEMOS et al., (2020), para que a repulsão eletrostática entre as nanopartículas seja o suficiente para mantê-las dispersas de modo estável (SANTOS, 2015). Assim, como o valor do potencial zeta ficou em torno de -45 mV, a dispersão com nanopartículas de amido é considerada estável, o que pode permitir uma dispersão homogênea no fluido lubrificante.

3.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

O resultado obtido através da TGA é apresentado na Figura 2, onde mostra a curva característica da análise termogravimétrica, correlacionando a perda de massa da amostra (expressa em % de massa residual) em função da temperatura.

Figura 2 – Curvas TG e DTG das nanopartículas de amido.



Pelas curvas de TG e DTG, observa-se dois eventos de perda de massa. O primeiro evento pode ser associado à perda de umidade da amostra, ocorrendo até 110°C. O segundo evento corresponde à degradação do amido, iniciando a perda de massa em aproximadamente em 340°C. Assim, pode-se inferir que as SNP's apresentam estabilidade térmica em aproximadamente 340°C. Nanolubrificantes a base de nanocompósitos de polipropileno/grafite possuem resistência térmica em torno de 300 à 440°C (KALINKE; ZARBIN, 2014). Os nanotubos de carbono apresentam estabilidade térmica em aproximadamente 400°C (MONTAGNA, 2010). Mesmo apresentando estabilidade térmica um pouco inferior às nanopartículas utilizadas mais comumente como nanolubrificantes, as SNP's mostram potencial térmico para serem estudadas como aditivo a lubrificantes.

3.2 TESTE PINO-DISCO

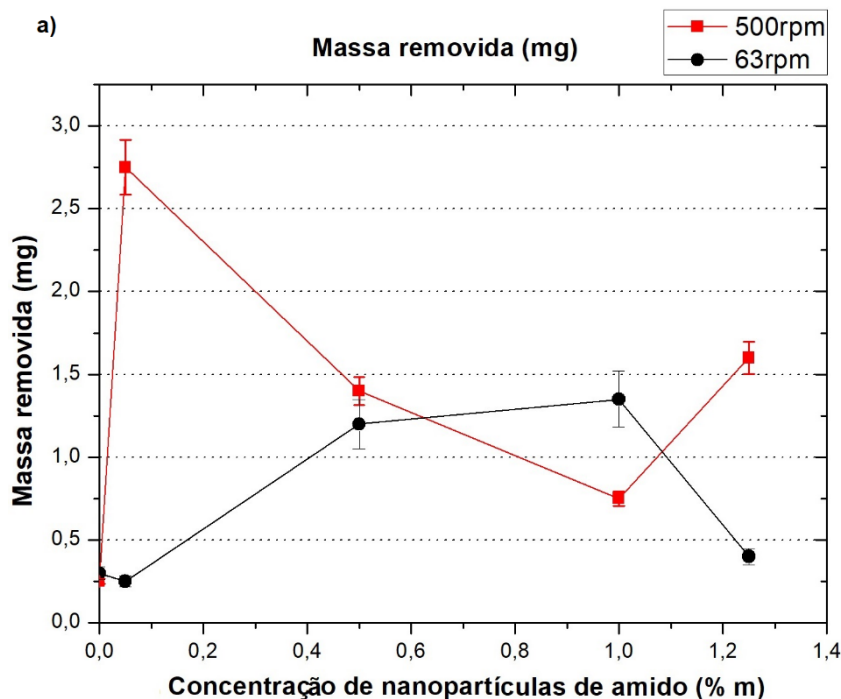
Um dinamômetro acoplado no sistema montado para a execução do teste pino-disco permitiu mensurar a intensidade da força de atrito do processo, e determinar o coeficiente de atrito (μ). Na tabela 2 estão expressos os valores médios de perda de massa com o nanolubrificante (Rocol® Ultracut 250 + SNP)

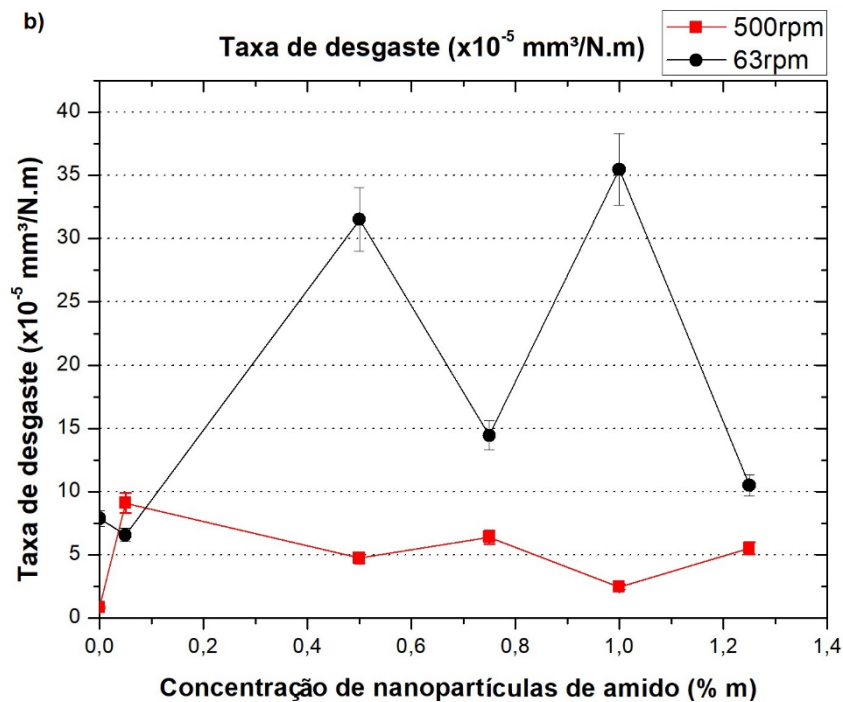
Tabela 2 - Massa removida de cada teste pino-disco com os nanolubrificantes
Teste pino-disco | Tempo: 15min | Carga: 8,66N

| Rotação (rpm) | Especificação do teste | Resultado ($\bar{m} \pm \Delta m$) (mg) |
|------------------|--|--|
| 63 | Rocol® Ultracut 250 | 0,40±0,20 |
| | Rocol® Ultracut 250 + SNP _{0,05%} . | 0,20±0,10 |
| | Rocol® Ultracut 250 + SNP _{0,50%} . | 0,80±0,60 |
| | Rocol® Ultracut 250 + SNP _{1,00%} . | 0,90±0,60 |
| | Rocol® Ultracut 250 + SNP _{1,25%} . | 0,30±0,17 |
| 500 | Rocol® Ultracut 250 | 0,40±0,30 |
| | Rocol® Ultracut 250 + SNP _{0,05%} . | 4,20±2,60 |
| | Rocol® Ultracut 250 + SNP _{0,50%} . | 1,40±0,20 |
| | Rocol® Ultracut 250 + SNP _{1,00%} . | 1,00±0,40 |
| | Rocol® Ultracut 250 + SNP _{1,25%} . | 1,60±0,15 |

A adição de SNP's ao lubrificante aumentou a remoção de massa, nas duas rotações testadas. Para o teste a 63rpm, é possível observar que houve um aumento gradual na massa removida entre as concentrações de 0,05 e 1,00% de SNP's, porém para 1,25% não houve alteração da massa removida, se comparadas ao teste com Rocol® Ultracut 250 puro. No teste com rotação de 500rpm, observa-se que a adição de 0,05% de SNP's causou um aumento abrupto da remoção de massa e, logo depois, um decréscimo para as concentrações seguintes, exceto, para 1,25% (Figura 3a). Este comportamento pode ser atribuído a quantidade de SNP's (referente a 0,05%), foi o suficiente para provocar interações físico-químicas capazes de retirar maior material do que em maiores concentrações.

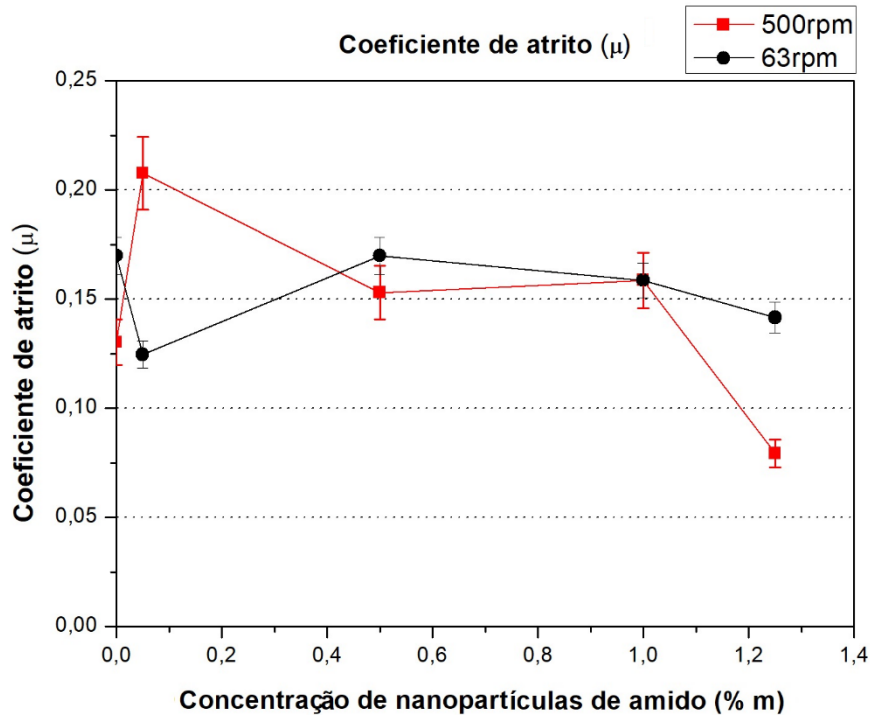
Figura 3 - Massa removida (a) e taxa de desgaste (w) (b) em função da concentração de SNP's.





A taxa de desgaste (Figura 3b) na rotação de 63rpm apresenta maiores valores. Como a taxa de desgaste também depende da distância percorrida (ver Equação 1), justifica que para essa rotação apresente maiores valores mesmo com menor massa removida, se comparada aos testes a 500rpm. É possível observar que a taxa de desgaste aumentou em cerca de 400% para as concentrações de 0,50 e 1,00% de SNP's. Quando observamos os testes a 500rpm, vemos que a taxa de desgaste aumentou em mais de 1000% com a adição de 0,05% de SNP's. Na concentração de 1,25%, a taxa aumentou em cerca de 665%. Com base nesses resultados, pode-se inferir que as nanopartículas de amido têm caráter abrasivo, pois ajudam na remoção de material da peça, em determinadas concentrações.

Na Figura 4 percebe-se que, para os testes a 63rpm, houve redução significativa do coeficiente de atrito com adição de 0,05% de SNP's (cerca de 26%) e, para o teste a 500rpm, vemos que houve redução de μ em cerca de 35% com adição de 1,25% de SNP's. Analisando os três parâmetros (remoção de massa, taxa de desgaste e coeficiente de atrito), observa-se que para a concentração de 1,25% de SNP's, temos um fluido de corte com ação abrasiva e lubrificante, pois além aumentar a taxa de desgaste, promove a redução do coeficiente de atrito. Portanto a concentração de nanopartículas no lubrificante estudado influência de forma diferente em cada parâmetro estudado.

Figura 4 - Gráfico do coeficiente de atrito (μ) em relação a concentração de SNP's, para as duas rotações.

4 CONCLUSÃO

A síntese de nanopartículas de amido através da hidrólise ácida foi eficiente, assim como sua adição ao lubrificante Rocol® Ultracut 250. De acordo com os resultados do teste tribológico, pode-se inferir que as SNP's têm naturalmente características abrasivas (aumento de w em até 1100%), mas podendo se comportar como agente deslizante (redução de μ em até 35%). Como se trata de nanopartículas biodegradáveis, sem relato do seu uso para esta aplicação, será necessário realizar mais testes para entender seu comportamento.

REFERÊNCIAS

BERNARDI, C. **Produção e caracterização de nanopartículas de MoS₂ e sua estabilização em óleos visando a lubrificação limite**. 2011. 130 p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011

CASTRO, R. et al. **Desenvolvimento do sistema de aquisição e supervisão de dados para um tribômetro rotativo do tipo pino sobre disco**. Revista Ciência e Tecnologia, [S.l.], v. 18, n. 32, p. 1-8, jan. 2015.

CHEN, C. S.; CHEN, X. H.; XU, L. S.; YANG, Z.; LI, W. H. **Modification of multi-walled carbon nanotubes with fatty acid and their tribological properties as lubricant additive.** Carbon, Elsevier, PR China, v. 43, n. 8, p. 1660-1666, 13 mar. 2005.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. **Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas.** Ciência Rural, Santa Maria, p. 1-10, out. 2008.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica.** 2012. 40 p. Material de Apoio (Curso Teórico/Prático) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012

GONÇALVES, P. M. **Obtenção de nanoamido de pinhão através de hidrólise ácida e ultrassom para incorporação da Nisina.** 2013. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

JULIÃO, J. C. **Estudo comparativo de óleos lubrificantes básicos minerais.** Revista da Graduação, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, v. 4, n. 2, p. 5-21, dez. 2011.

KALINKE, A. H.; ZARBIN, A. J. G. **Nanocompósitos entre nanotubos de carbono e nanopartículas de platina: preparação, caracterização e aplicação em eletro-oxidação de álcoois.** Quim. Nova, [S.l.], v. 36, n. 8, p. 1289-1296, jun. 2014.

LEMOS, P. V. F; CARDOSO, L. G; DA SILVA, J.B.A; DE SOUZA, C. O; DRUZIAN, J. I. **Structural and thermal investigations of starch polymers as matrices for retention of rhynchophorol aggregation pheromone.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 141, p. 23, 2020.

LEMOS, P. V. F; OPRETZKA, L; ALMEIDA, L; CARDOSO, L. G; DA SILVA, J. B.A; DE SOUZA, C. O; VILLARREAL, C. F; DRUZIAN, J. I. **Preparation and characterization of C-phycocyanin coated with STMP/STPP cross-linked starches from different botanical sources.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 1, p. 1, 2020.

MAIA, D. A. S. et. al. **Fluidos de corte: novas formulações e recuperabilidade.** In: Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 4., 2007, Campina: ABPG, 2007. p. 1-10.

MONTAGNA, L. S. **Síntese de nanocompósitos de polipropileno/grafite obtidos por meio da polimerização in situ**. 2010. 117 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

NETO, W. B. **Parâmetros de qualidade de lubrificantes e óleo de oliva através de espectroscopia vibracional, calibração multivariada e seleção de variáveis**. 2005. 130 p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

OLIVEIRA, A. M. et al. **Nanolubrificantes: caracterização de óleo lubrificante modificado com nanografite**. Tecnologia e Inovação, Revista IPT, São Paulo, v. 1, n. 2, p. 37-47, ago. 2016.

RADI, P. A.; SANTOS, L. V.; BONETTI, L. F.; TRAVA-AIROLDI, V. J. **Tribologia, Conceitos e Aplicações**. Anais do 13º Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA – XIII ENCITA / 2007, São José dos Campos, São Paulo, Brasil, ano 2007, 2007.

SANTOS, C. C. **Síntese de nanopartículas de sulfeto de cobre, preparação e estabilidade coloidal de fluidos trocadores de calor em meio aquoso**. 2015. 85 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química, 2015.

SOUSA, E. H. V. **Obtenção e caracterização de nanolubrificantes utilizados em refrigeração aditivados com nanopartículas de Índio (In)**. 2017. 198 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal Rio Grande do Norte, Natal, 2017.