



PPGEM

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOLUBRIFICANTE DE
LICURI DE GADO**

LUANDA KÍVIA DE OLIVEIRA RODRIGUES

ORIENTADOR: Prof. Dr. JOSÉ UBIRAGI DE LIMA MENDES

Natal, Janeiro de 2018.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOLUBRIFICANTE DE LICURI DE GADO

Tese submetida ao Programa de Pós- Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em engenharia mecânica.

Área de concentração: Tecnologia de materiais.

Linha de pesquisa: Mecânica do contato.

Orientador: Prof. Dr. José Ubiragi de Lima Mendes.

LUANDA KÍVIA DE OLIVEIRA RODRIGUES

Natal, Janeiro de 2018.

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Rodrigues, Luanda Kivia de Oliveira.

Síntese de caracterização de nanolubrificante de Licuri de gado / Luanda Kivia de Oliveira Rodrigues. - 2018.
105 f.: il.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Natal. RN, 2018.

Orientador: Prof. Dr. José Ubiragi de Lima Mendes.

1. Licuri de gado - Tese. 2. Nanolubrificante - Tese. 3. Nanopartículas - Tese. 4. Óxido de zinco - Tese. 5. Biolubrificante - Tese. I. Mendes, José Ubiragi de Lima. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 661.8'02

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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOLUBRIFICANTE DE
LICURI DE GADO

LUANDA KÍVIA DE OLIVEIRA RODRIGUES

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de
DOCTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA
sendo aprovada em sua forma final.

Prof. Dr. José Ubiragi de Lima Mendes - Orientador

BANCA EXAMINADORA

Dr. José Ubiragi de Lima Mendes – Presidente

Dr. Cleiton Rubens Formiga Barbosa - Examinador Interno

Dr. Lúcio Ângelo de Oliveira Fontes - Examinador Interno

Dr^a. Djane Santiago de Jesus - Examinador Externo

Dr. Natanaelyle Randemberg Gomes dos Santos - Examinador Externo

Dedico este trabalho à toda minha família, em especial ao meu pai Francisco Rodrigues Neto (*in memoriam*) pois sei que onde estiver está feliz por essa conquista.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus primeiramente, por todos os momentos difíceis que esteve comigo.

À minha família, em especial, aos meus pais Joana Darc e Francisco Neto (*in memoriam*) pelos ensinamentos que me guiaram até aqui e que continuarão me guiando pelos caminhos que ainda tenho que percorrer.

Aos meus irmãos Luiane e Felipe; minha tia Maria da Conceição, minha prima Brena e todos os tios, tias, primos e primas que sempre me apoiaram com palavras e pensamentos positivos. À Jairan por todo apoio e paciência, principalmente nessa fase final.

Agradeço também ao meu orientador, Prof. Dr. José Ubiragi de Lima Mendes pela confiança, paciência e principalmente pela sua compreensão.

Ao GPPQ pela acolhida ao grupo, especialmente à Carla e a Prof^a Djane Santiago, que também assumiu o papel de co-orientadora.

A todos os professores membros da banca examinadora que reservaram um pouco do seu tempo para contribuir com este trabalho.

A todos os meus amigos queridos, que presencialmente ou à distância, tem sempre uma palavra de apoio me impulsionando por essa caminhada, representados aqui por: Tatiana, Gerusa, Alcione, Paulo, Cicely, Jéssica, Claudinha.

Aos amigos do Laboratório de Mecânica dos Fluidos da UFRN, e agregados, que contribuíram não só para minha formação pessoal, mas também profissional, principalmente, Synara e Raimison com todas as discussões de nanopartículas, óleo, MEV e DRX.

Ao IFBA, pelo acesso a infraestrutura nos *campi* Salvador, Simões Filhos e Jacobina. Agradeço em nome dos colegas de trabalho: Prof. Raimundo Paranhos, Prof. Raiminson de Assis, Prof. Rui Mota, Prof. Rodrigo Estevam, Prof. Marcos Bahia que

abriram os laboratórios dos seus departamentos, contribuindo para a realização deste trabalho.

A todos do Departamento Acadêmico de Tecnologia Mecânica, do Campus Salvador, em nome dos colegas de trabalho e também amigos Carina, Gabriel, Luis Gabriel e Francisco.

A todos os bolsistas que contribuíram para essa pesquisa, e aos órgãos de fomentaram suas bolsas: PRPGI-IFBA e FAPESB.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Foto da palmeira Licuri.....	3
Figura 2. Cadeia produtiva do Licuri.....	4
Figura 3. Foto do fruto Licuri (1)Epcarpo (2)Mesocarpo (3)Endocarpo (4)Endorperma.....	5
Figura 4. Esquema da síntese de reação entre a molécula de triglicerídeo, álcool e catalisado e os produtos gerados.	12
Figura 5. Esquemas do comportamento da viscosidade de um fluido newtoniano	14
Figura 6. Esquema ilustrativo da irregularidade superficial.....	14
Figura 7. Esquema ilustrativo dos tipos de atrito dinâmico	15
Figura 8. Variação do coeficiente de atrito em função da temperatura para aço e cobre	16
Figura 9. Esquemas da interfase formada por adesão(A) Interface pela aderência(B)	18
Figura 10. Esboço esquemático para dedução da equação de Reynolds	19
Figura 11. Fluxograma com as etapas da pesquisa.....	24
Figura 12. Moinho atritor horizontal do Laboratório de Moagem de Alta Energia do IFBA..	26
Figura 13. Moinho Planetário do Laboratório de Moagem de Alta Energia do IFBA. (A) Fechado (B) Aberto mostrado o Carrossel	26
Figura 14. Cubas com as esferas após a limpeza.....	27
Figura 15. Foto do processo de síntese do óxido de zinco. (A) Início da reação (B) Durante a síntese (C) Final da síntese	28
Figura 16. Equipamento de análise termogravimétrica	29
Figura 17. Análise de DRX no CuO.....	29
Figura 18. Foto da prensa no galpão da COOPERLIC.....	30
Figura 19. Fotos das etapas de Transesterificação: (A) Óleo em aquecimento (B) Separação da fase aquosa e do óleo transesterificado (C) Formação de sabão no funil de separação (D) Mistura de sabão e óleo	32
Figura 20. Fotos das etapas de Transesterificação sem aquecimento: (A) Mistura reacional sob agitação (B) Decantação (C) Lavagem com HCl	33
Figura 21. Fotos do ensaio de massa específica (A) Picnômetro e termômetro, utilizados na determinação da massa específica do óleo de Licuri (B) Determinação da massa específica do LG.....	34
Figura 22. Foto das amostras de óleo após a titulação	35
Figura 23. Foto do reometro do Laboratório de Petróleo da UFRN.....	36

Figura 24. Foto do ensaio de Condutividade e Resistividade (A) Óleo in-natura (B) Óleo Transesterificado	37
Figura 25. Microestrutura (A) Aço 1045 (B) Aço 1060.....	38
Figura 26. Fabricação do contra-corpo.....	39
Figura 27. Especificação do corpo de prova.....	39
Figura 28. Especificação do contra-corpo	40
Figura 29. Foto do torno no momento do ensaio tribológico	41
Figura 30. Detalhe do contato no momento do ensaio tribológico.....	41
Figura 31. MEV das partículas de Al ₂ O ₃ com ampliação de 6000x (A) e 2000x (B).....	43
Figura 32. MEV das partículas de Si com ampliação de 8000x (A) e 15000x (B)	43
Figura 33. MEV das partículas de Al após 6h de moagem, com ampliação de 50x (A) e 5000x (B).....	44
Figura 34. MEV das partículas de Si após 6h de moagem, com ampliação de 1000x (A) 5100x (B).....	44
Figura 35. Termogravimetria do puff do alumínio.....	45
Figura 36. Termogravimetria do puff de cobre	46
Figura 37. Termogravimetria do puff de zinco.....	47
Figura 38. MEV do óxido de alumínio aglomerados. (A)1000x e (B)10000x.....	48
Figura 39. MEV do óxido de alumínio mostrando tamanho dos grãos	49
Figura 40. MEV do óxido de cobre aglomerados. (A)1000x e (B)5000x.	49
Figura 41. MEV do óxido de cobre mostrando tamanho dos grãos.	50
Figura 42. MEV do óxido de zinco aglomerados. (A)5000x e (B)10000.	51
Figura 43. MEV do óxido de zinco mostrando tamanho dos grãos.	51
Figura 44. Espectro alumínio determinadas por EDS para o sistema Al ₂ O ₃ , sem considerar o oxigênio.	52
Figura 45. Espectro cobre determinadas por EDS para o sistema CuO, sem considerar o oxigênio.	53
Figura 46. Espectro zinco determinadas por EDS para o sistema ZnO, sem considerar o oxigênio.	53
Figura 47. Espectro alumínio determinadas por EDS para o sistema Al ₂ O ₃ , com oxigênio... ..	53
Figura 48. Espectro cobre determinadas por EDS para o sistema CuO, com oxigênio	54
Figura 49. Espectro zinco determinadas por EDS para o sistema ZnO, com oxigênio.....	54
Figura 50. Difratoograma do Al ₂ O ₃	55
Figura 51. Difratoograma do CuO.....	55

Figura 52. Difratoograma do ZnO.....	56
Figura 53. Comportamento newtoniano do óleo de Licuri de Gado <i>in-natura</i>	58
Figura 54. Comportamento da viscosidade do óleo de Licuri de Gado <i>in-natura</i>	59
Figura 55. Gráfico TG e DTG do Óleo Licuri de Gado <i>in-natura</i>	61
Figura 56. Comportamento newtoniano do óleo de Licuri de Gado transesterificado.....	62
Figura 57. Comportamento da viscosidade do óleo de Licuri de Gado transesterificado.	62
Figura 58. Gráfico de TG e DTG do Óleo de Licuri de Gado transesterificado.	64
Figura 59. Comportamento Newtoniano do óleo de Licuri de Gado aditivado.	65
Figura 60. Comportamento da viscosidade do óleo de Licuri de Gado aditivado com as NP's de ZnO.....	65
Figura 61. Gráfico de Temperatura x Tempo do óleo <i>in-natura</i>	68
Figura 62. MEV com as dimensões da escara do CP01.	69
Figura 63. MEV com as dimensões da escara do CP04.	70
Figura 64. MEV com as dimensões da escara do CP07.	71
Figura 65. Gráfico de Temperatura x Tempo do óleo transesterificado.....	72
Figura 66. MEV com as dimensões da escara do CP 02.	73
Figura 67. Imagem ampliada da escara do CP 02.	74
Figura 68. Gráfico de Temperatura x Tempo do óleo aditivado.	75
Figura 69. MEV com as dimensões da escara do CP 05.	76
Figura 70. Imagem ampliada da escara do CP 05.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Diferença entre diversas metodologias de síntese de nanopartícula.....	21
Tabela 2. Valores dos parâmetros usados na Equação de Scherrer e o valor do tamanho do cristalito para cada amostra	56
Tabela 3. Média e do desvio padrão para as análises físico-químicas do óleo <i>in-natura</i>	60
Tabela 4. Média e do desvio padrão para as análises físico-químicas transesterificado	63
Tabela 5. Média e do desvio padrão para as análises físico-químicas do óleo aditivado com as NP's ZnO	66
Tabela 6. Dados do ensaio tribológico com o óleo <i>in-natura</i> , variando rotação	67

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Equação de Scherrer para determinação tamanho do Cristalito	23
Equação 2. Equação para determinação de massa específica.....	33
Equação 3. Equação para determinação do índice de acidez.....	35

LISTA DE ABREVIACOES

CP	Corpo de Prova
DATM	Departamento Acadêmico de Tecnologia Mecânica
DTG	Derivada da Termogravimetria
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X
FCC	Fluido de Corte Comercial
HCl	cido Clorídrico
KOH	Hidróxido de Potássio
LG	Licuri de Gado
MAE	Moagem de Alta Energia
MCI	Motor de Combustão Interna
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MQL	Mínima Quantidade de Líquido
NP's	Nanopartículas
OLG	leo de Licuri de Gado
TG	Termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS

Alfabeto Latino:

A	Volume de KOH da amostra	[l]
B	Volume do ensaio em branco	[l]
IA	Índice de Acidez	[mgKOH/gÓleo]
K	Constante que depende da geometria da partícula	[ADM]
m	Massa	[Kg]
N	Normalidade do KOH	[mol/L]
R ²	Coefficiente de determinação	[ADM]
V	Volume do óleo	[m ³]
W	Massa da amostra	[g]

Alfabeto Grego:

θ	Ângulo de Bragg correspondente ao pico	[°]
δ	Tamanho do cristalito	[nm]
λ	Comprimento de onda do material usado no difratômetro	[°A]
β	Meia largura, meia altura do pico analisado	[rad]
ρ	Massa específica	[kg/m ³]

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos Gerais	2
1.2 Objetivos Específicos	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Licuri	3
2.1.1 Óleo de Licuri.....	6
2.2 Lubrificantes	6
2.2.1 Óleo Base.....	7
2.2.2 Impactos Ambientais	8
2.2.3 Aditivos	9
2.2.4 Biolubrificantes	10
2.3 Trasesterificação	12
2.4 Tribologia	13
2.4.1 Atrito.....	13
2.4.2 Desgaste.....	16
2.4.3 Regime de Lubrificação.....	19
2.5 Nanofluidos	20
2.5.1 Nanopartículas (NP's)	22
3 MATERIAS E MÉTODOS	24
3.1 Preparação das Nanopartículas	25
3.1.1 Nanopartículas por Moagem	25
3.1.2 Precussores Poliméricos	27
3.1.3 Caracterização das Nanopartículas	28
3.2 Obtenção do Óleo de Licuri de Gado	30
3.3 Transesterificação	31
3.3.1 Rota com Aquecimento	31
3.3.2 Rota sem Aquecimento.....	32
3.4 Análise Físico-química	33
3.4.1 Massa específica.....	33
3.4.2 Índice de acidez	34
3.4.3 Viscosidade e Comportamento Newtoniano	35

3.4.4 Condutividade Térmica	36
3.4.5 Termogravimetria	37
3.5 Ensaio Dinâmico	37
3.5.1 Confeção do corpo de prova	38
3.5.2 Ensaio Cilindro-Plano.....	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
4.1 Preparação das Nanopastículas.....	42
4.1.1 Nanopartículas por Moagem	42
4.1.2 Precusores Poliméricos	45
4.2 Transesterificação.....	57
4.2.1 Rota com aquecimento	57
4.2.2 Rota sem aquecimento.....	57
4.3 Análise físico-química.....	58
4.3.1 Licuri de Gado <i>in-natura</i>	58
4.3.2 Licuri de Gado transesterificado.....	61
4.3.3 Licuri de Gado transesterificado e aditivado	64
4.4 Ensaio Tribológico.....	66
4.4.1 Óleo <i>in-natura</i>	67
4.4.2 Licuri de Gado transesterificado.....	71
4.4.3 Licuri de Gado transesterificado e aditivado.....	74
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	78
5.1 Conclusões	78
5.2 Sugestões.....	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

RESUMO

Os óleos vegetais são a alternativa para produção de lubrificantes biodegradáveis e não tóxico, porém a alta taxa oxidativa é um complicador. Por isso este trabalho propõe o uso do óleo de Licuri de Gado transesterificado, como óleo base, já que o óleo de Licuri é saturado e a transesterificação retarda sua degradação, em contra partida reduz sua viscosidade e capacidade de dissipação térmica. Para aumentar a capacidade de dissipação térmica do fluido e atuar como um aditivo de extrema pressão propõe-se aditivar o óleo transesterificado com Nanopartículas (NP's). As nanopartículas foram produzidas por meio de moagem e pelo dos Precussores Poliméricos. Em seguida foram caracterizados através do MEV, DRX e TG. Já o óleo foi extraído por prensagem a frio e em seguida submetido a dois métodos de transesterificação: Uma rota com aquecimento e outra sem aquecimento. Análises de massa específica, viscosidade, índice de acidez, condutividade e resistividade térmica, termogravimetria (TG) e ensaio tribológico foram realizadas no óleo *in-natura*, transesterificado e aditivado com a concentração de 0,5% em massa, de nanopartículas de Óxido de Zinco (ZnO). Essas três amostras de óleo foram submetidas ao ensaio tribológico na configuração cilindro-plano. As NP's de ZnO foram as que apresentação melhor relação, tamanho e geometria e por isso foram usadas como aditivos, onde a dispersão foi feita no óleo por agitação mecânica. No ensaio de TG foi verificado o aumento da estabilidade térmica do óleo após a transesterificação. Após aditivação das NP's o destaque foi à diminuição da acidez, perfil de viscosidade, e a diminuição na temperatura no contato corpo de prova e contra corpo, durante o ensaio tribológico. Isso corrobora com a ideia inicial de que as NP's aumentam a capacidade do óleo de dissipar energia térmica e contribui com a redução do atrito. No entanto o desgaste do corpo de prova foi maior, pois as NP's atuaram como um terceiro corpo, acelerando o processo de desgaste. Contudo, não se descarta a hipótese inicial do uso do óleo de Licuri de Gado aditivado com ZnO como biolubrificante. No entanto, é necessário avaliar seu uso em aplicações cuja baixa viscosidade seja necessária e objetivo principal do fluido seja a dissipação de energia térmica, como por exemplo, fluido de corte.

PALAVRAS-CHAVES: Licuri de Gado, Nanolubrificante, Nanopartículas, Óxido de Zinco, Biodegradável.

ABSTRACT

Vegetable oils are the alternative for the production of biodegradable and non-toxic lubricants, but the high oxidative rate is a complicating factor. Therefore, this work proposes the use of transesterified Licuri Gado oil, as base oil, since the Licuri oil is saturated and the transesterification delays its degradation, in contrast to reduce its viscosity and thermal dissipation capacity. To increase the thermal dissipation capacity of the fluid and act as an extreme pressure additive it is proposed to add the transesterified oil with Nanoparticles (NP's). The nanoparticles were produced by milling and by Polymeric Precursors. Then they were characterized by MEV, DRX and TG. The oil was extracted by cold pressing and then subjected to two transesterification methods: One route with heating and one route without heating. Specific mass, viscosity, acidity index, conductivity and thermal resistivity, thermogravimetry (TG) and tribological tests were performed in the in-natura oil, transesterified and added with the 0.5% by mass concentration of Zinc Oxide nanoparticles (ZnO). These three oil samples were submitted to the tribological test in the cylinder-plane configuration. The NPs of ZnO presented the best relation, size and geometry and were therefore used as additives, where the dispersion was made in the oil by mechanical agitation. In the TG assay the increase in the thermal stability of the oil after transesterification was verified. After addition of the NPs, the decrease was the acidity, viscosity profile, and the decrease in temperature in the contact body and against body during the tribological test. This corroborates the initial idea that NP's increase the oil's ability to dissipate thermal energy and contribute to the reduction of friction. However, the wear of the test piece was higher, because the NPs acted as a third body, accelerating the wear process. However, the initial hypothesis of the use of ZnO-added Cattle Licurized oil as a biolubricant is not ruled out. However, it is necessary to evaluate their use in applications whose low viscosity is required and the main purpose of the fluid is the dissipation of thermal energy, such as cutting fluid.

KEYWORDS: Licuri of Gado, Nanolubricant, Nanoparticles, Zinc Oxide, Biodegradable.

1 – INTRODUÇÃO

Os lubrificantes são compostos de óleo base e aditivos. O óleo base pode ser extraído do petróleo, sintetizados a partir dele, ou mesmo ter o éster sintetizado completamente em laboratório, e com o auxílio dos aditivos possuem alta performance. O maior inconveniente são os danos causados ao meio ambiente durante todo o processo principalmente o descarte indiscriminado. Os óleos minerais e sintéticos são difundidos em todo o mundo, por isso, embora os problemas causados por esse óleos sejam relativamente pequenos, eles ocorrem com grande frequência. Os óleos sintéticos são mais preocupantes, pois não são absorvidos e ainda contêm uma quantidade maior de aditivos que em altas concentrações são tóxicos. Além dos riscos ao meio ambiente existem também os riscos causados diretamente ao homem devido à toxicidade dos lubrificantes seja usado ou não. O contato direto do óleo sobre a pele pode causar uma série de problemas de saúde ao homem. De acordo com Oliveira e Alves (2006) na aplicação de lubrificantes como fluido de corte a vaporização do fluido causa problemas respiratórios e aumenta o risco de câncer em diferentes órgãos.

Devido esses problemas, empresas vem procurando desenvolver um lubrificante que não agride ao homem e ao meio ambiente. Assim pode-se dizer que os lubrificantes e o sistema de lubrificação influenciam ao mesmo tempo em que são influenciados pelo meio ambiente, devidos os impactos causados, eles passaram por vários processos de mudança para se obter um menor impacto ambiental. Uma alternativa é o uso do óleo vegetal como óleo base, e apesar das fontes de matéria prima ser diversas, o impasse é o alto poder oxidativo da maioria dos óleos vegetais.

No entanto, uma boa opção é o éster produzido a partir do Óleo de Licuri, pois além da transesterificação reduzir o processo oxidativo dos óleos vegetais, o Óleo de Licuri já é um óleo saturado e possui propriedade anti-oxidantes. A sua cadeia curta de carbono reduz seu peso molecular, interferindo em algumas propriedades físico-químicas como massa específica, viscosidade, condutividade térmica, entre outras. A transesterificação reduz ainda mais a viscosidade. Portanto, para auxiliar na redução do desgaste, uma solução é a aditivação de nanopartícula para ampliar a capacidade do óleo de dissipar energia ao mesmo tempo em que serve como aditivo de extrema pressão ou anti-desgaste.

Para não concorrer com a indústria de alimentos e ainda fortalecer a cadeia produtiva do Licuri este trabalho terá como matéria-prima o óleo extraído da amêndoa considerada imprópria para o consumo humano, conhecida como Licuri de Gado (LG).

1.1-Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar um nanolubrificante produzido a partir do óleo de Licuri de Gado, que apresente boas propriedades lubrificante, refrigerante e resistente à oxidação.

1.2 – Objetivos Específicos

Obtenção e caracterização das nanopartículas;

Obtenção e análise das propriedades físico-químicas do óleo de Licuri de Gado nas condições: *in-natura*, transesterificado e aditivado;

Análise das propriedades Tribológicas do óleo de Licuri de Gado nas condições: *in-natura*, transesterificado e aditivado;

Avaliar a contribuição da dissipação de energia térmica na moagem para o refino do grão;

Fortalecer a cadeia produtiva do Licuri agregando valor a um sub-produto;

Contribuir para a ciência com um trabalho inovador e servir de base para pesquisas futuras.

2-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentado um resumo do levantamento bibliográfico que serviu de base para esta pesquisa científica.

2.1- Licuri

Chamada de Nicuri e Ouricuri em algumas regiões, a *Syagrus Coronata*, no semiárido baiano é também conhecido como Licuri. Devido sua resistência aos períodos de estiagem comum no nordeste brasileiro, é fácil ouvir do sertanejo que: 'O primeiro e o ultimo verde que se ver é do Licuri'. Por isso também é chamado de Ouro Verde, nome que simboliza a importância socioeconômica dessa palmeira na vida dos agricultores do semiárido baiano. A foto da palmeira pode ser vista na Fig.1.

Figura 1. Foto da palmeira Licuri.



Fonte: Santos,C.(2017)

A palmeira do Licuri, conhecida como Licurizeiro, é encontrada nos estados de Pernambuco, Sergipe, Alagoas, Minas Gerais e Bahia, mas foi no centro norte do estado da

Bahia que Carvalho, A e Ferreira (2016) destacaram o agro extrativismo e a importância biocultural, devido às festas realizadas em comunidades baianas, para o Licuri.

A Figura 2 mostra a cadeia produtiva do Licuri e percebe-se que possui um grande potencial de exploração, indo desde a palha para produção de artesanato, passando pelo manejo e beneficiamento, até o desenvolvimento de produtos a partir do fruto.

Figura 2. Cadeia produtiva do Licuri.



Fonte: Silva,J.(2012)

As pesquisas desenvolvidas pelo Grupo de Pesquisa Produção e Química do IFBA - GPPQ/IFBA, coordenado pela Prof.^a Djane Santiago, passam por todas as etapas da cadeia produtiva, mas hoje o foco é nos produtos desenvolvidos a partir do fruto, chamado Coco Licuri.

O Coco Licuri é um fruto com alto potencial de exploração para as mais diversas áreas. A Figura 3 mostra a composição do fruto Licuri. De acordo com Santos, C (2017) e Silva, J (2012) o fruto é composto por uma casca externa, chamada de epicarpo, seguida por uma polpa fibrosa (mesocarpo), um endocarpo duro e da amêndoa conhecida como endosperma.

Figura 3. Foto do fruto Licuri (1) Epicarpo (2) Mesocarpo (3) Endocarpo (4) Endorperma



Fonte: Silva, J.(2012)

Crepaldi *et al* (2001) caracterizou a polpa e a amêndoa do Licuri destacando o alto valor nutricional, já Santos, L (2015) caracterizou o óleo presente no fruto e biomassa, assim como a fibra e casca, e concluiu que o Licuri possui potencial de desenvolvimento do semiárido nordestino.

O uso do Licuri na área de alimento já é bastante explorado. Em Caldeirão Grande, município do semiárido baiano, existe a Cooperativa de Colhedores e Beneficiadores de Licuri (COOPERLIC), fruto de um projeto de extensão do O Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia da Bahia (IFBA), Campus Salvador, coordenado pela Prof^a Djane Santiago

A COOPERLIC junto com o IFBA desenvolveram diversos produtos na área de alimentos. No entanto há frutos que são considerados impróprios para consumo humano, sendo descartados pela indústria de alimentos, conhecido como Licuri de Gado (LG).

A palmeira divide espaço com o gado e esse pode vir a usar o fruto como alimento, retirando a polpa e em seguida ruminando a amêndoa, por isso o nome de Licuri de Gado. O Licuri de Gado é aquele fruto que não foi colhido do pé, e sim catado no pasto. Nesse caso não há nenhum controle de qualidade do fruto, pois não se sabe o tempo em que se encontra do pasto, podendo está há semanas, meses e até anos. Assim o Licuri de Gado é um subproduto, o que abre várias possibilidades de pesquisa, fortalecendo a cadeia produtiva do Licuri, apresentada na Fig 2

2.1.1 – Óleo de Licuri

Jesus *et al* (2010) disse que o óleo do coco Licuri é extraído da amêndoa, já Crepaldi *et al* (2001) caracterizou a amêndoa e disse que aproximadamente 49,2% dela é composta de

lipídeo. Zambiazzi (2007, *apud* Trevizan *et al* 2014) disse que 83,2% dos ácidos graxos do óleo de Licuri é saturado, superando o óleo de coco que possui 80% e o de palma com 50%.

Miranda (2011) ao avaliar a qualidade do óleo de Licuri, em diferentes genótipos e em diferentes fase de maturação, encontrou diferentes concentrações de lipídeos, com valores entre 43,04% a 59,09%, valores compatíveis com outras oleogênicas. Miranda (2011) também concluiu na sua tese que o óleo de Licuri possui elevada capacidade anti-oxidante e boa estabilidade térmica.

A partir dessa informação conclui-se que o óleo de Licuri possui menor instabilidade oxidativa que os outros óleos vegetais, propriedade que levou a escolha do Óleo de Licuri como fonte de matéria prima para síntese do nanolubrificante. E também para contribuir com o fortalecimento da cadeia produtiva, este trabalho optou por usar o óleo foi extraído do Licuri de Gado.

2.2-Lubrificantes

De acordo com Vieira, L (2011, p. 13) “Lubrificante pode ser definido como qualquer substância colocada entre superfícies sólidas para facilitar seu movimento relativo, controlando, assim, o desgaste e a fricção.” Pensando no vasto campo de aplicação dos lubrificantes e os tipos de desgastes catalogados, pode-se reformular esse conceito e inserir a necessidade de dissipação da energia térmica, como no caso de aplicar o lubrificante como fluido de corte, por exemplo. Portanto é denominado lubrificante o material, sólido ou fluido, inserido entre duas partes sólidas que se encontram em movimento relativo, com o objetivo de reduzir o atrito e/ou dissipar a energia térmica gerada retardando assim o desgaste das sólidas.

Rodrigues (2010) afirmou que as principais atribuições de um lubrificante são reduzir o atrito, através da separação de superfícies quando estão em movimento relativo, e dissipar o calor do sistema. No antigo Egito há registro de um homem despejando óleo em um trenó que transportava um monumento, isso comprova que desde os tempos antigos o homem necessita diminuir a resistência provocada pela força de atrito. Naquela época o uso de óleo de animal e vegetal era comum. Os óleos vegetais apresentam bom desempenho de lubricidade, alto índice de viscosidade e alto ponto de fulgor, por isso podem desempenhar o papel de um lubrificante. No entanto, a maioria dos óleos vegetais possui cadeia carbônica insaturada, o que resulta em alta instabilidade oxidativa que aumenta a viscosidade e acidez, além de alto ponto de fluidez.

Com a evolução dos sistemas mecânicos o mercado passou a exigir lubrificantes com maior desempenho. Os lubrificantes possuem uma grande variedade de aplicação, sendo divididos em dois grandes grupos: os automotivos e industriais. Geralmente os lubrificantes são encontrados no estado líquido e semi-líquidos, mas podem ser também ser sólidos e gasoso. Hoje além de lubrificar e refrigerar, eles possuem funções secundárias como promover limpeza das partículas sólidas encontradas em um Motor de Combustão Interna (MCI) ou em um processo de usinagem.

A aplicação de um lubrificante está relacionada com suas propriedades físico-químicas, portanto para se conhecer um lubrificante deve-se conhecer sua reologia. A viscosidade é considerada a mais importante das propriedades de um lubrificante sendo parâmetro de classificação norma da Society Automotive Engineering (SAE).

Porém outras características são importantes para os lubrificantes como sua estabilidade térmica, principalmente quando o óleo base for de origem vegetal, por isso análises termogravimétricas são realizadas, para conhecer e avaliar as reações endotérmicas e exotérmicas do óleo quando submetido ao aquecimento.

Quando o objetivo principal do lubrificante for refrigerar o sistema, como no caso de fluido de corte, a condutividade térmica K (W/m.K) é uma propriedade importante, pois quantifica a capacidade do óleo em transferir energia térmica. Quanto maior a condutividade térmica maior a capacidade do óleo de dissipar energia térmica.

Os óleos base utilizados na produção dos lubrificantes são, em sua maioria, de origem mineral ou sintética. Os óleos minerais são oriundos do refino do petróleo, portanto são formados por uma mistura complexa com moléculas de diferente tamanho e composição como hidrocarbonetos, nitrogênio, enxofre e metais; de difícil controle químico de acordo com Dennen (1994 *apud* Azevedo, 2005).

2.2.1-Óleo Base

Os lubrificantes líquidos são formados por, em média, a 93% de óleo base e os outros 7% de aditivos, podendo variar essa proporção de acordo com a aplicação (MATOS, 2011). Para óleos de corte a proporção é de 99% para 1% de aditivos segundo o mesmo autor. O óleo base é classificado de acordo com sua origem: mineral, sintético ou éster.

Os óleos de base mineral são produzidos a partir do petróleo bruto apresentando cadeia complexas composta por anéis naftênicos, aromáticos ou parafínicos, cuja proporção muda de acordo com as características do local de extração (PETTERSSON, 2007). O que

possui maior cadeia são os parafínicos e, segundo Matos (2011), melhor Índice de Viscosidade. Para Bowden e Tabor (1964, *apud* Maru, 2011) quanto maior a cadeia principal menor o coeficiente de atrito. Mesmo com as características satisfatórias os óleos minerais passaram a não atender algumas necessidades do mercado surgindo assim os óleos sintéticos.

Já os de base sintética são indicados para aplicações onde as condições de trabalho são adversas, exigindo assim maior resistência oxidativa, porém seu custo é duas a três vezes maior do que os minerais.

Outra classificação dos óleos base é o éster sintético. Os primeiros foram desenvolvidos durante a segunda guerra mundial para serem utilizados nos motores das aeronaves. Em seguida foram produzidos os ésteres de alto desempenho aplicados até hoje na indústria aeronáutica, cujas propriedades variam com a sua estrutura química de acordo com Pettersson (2007).

Os lubrificantes encontrados hoje no mercado possuem excelente desempenho, atribuído não só a qualidade dos óleos base como também aos aditivos utilizados. No entanto a indústria vem buscando novas fontes de matéria-prima para sua produção, devido os problemas causados ao meio ambiente.

2.2.2-Impactos Ambientais

A evolução dos lubrificantes, que passaram a ter maior vida útil e conseqüentemente menor produção de resíduos, e as mudanças nos sistemas de lubrificação como a técnica conhecida como Mínima Quantidade de Líquido (MQL) são exemplos de como os lubrificantes e o sistema de lubrificação influenciam ao mesmo tempo em que são influenciados pelo meio ambiente. Essas evoluções foram necessárias para se obter um menor impacto ambiental.

O maior problema dos lubrificantes é no seu uso e descarte final, e, embora esses problemas causados sejam considerados relativamente pequenos, eles ocorrem com grande frequência. Na Europa são usados em 5 milhões/ ano de barris de lubrificantes, desses 40% a 50% poluem o meio ambiente, seja por meio da atmosfera ou vazamentos que contaminam o solo e reservatórios de água. Existem ainda os resíduos como lata de óleos que corresponde a 90 milhões e 20 milhões de filtros que não são descartados corretamente segundo Luther (2007).

No Brasil a resolução do (CONAMA) no 362/2005 trata do descarte final dos óleos usados ou contaminados e do refino desses óleos para serem usados novamente como base

para novo óleos de acordo com Associação de Proteção ao Meio da Cianorte (APROMAC) (2007). Infelizmente apenas 24% são reaproveitados sendo descartados indevidamente 76%. A maior preocupação são óleos sintéticos, pois não são absorvidos pela natureza e ainda contém uma quantidade maior de aditivos que em altas concentrações são tóxicos. Embora os óleos minerais tenham condições de serem absorvidos, através de micro-organismos, é importante ressaltar que isso não é possível com a quantidade descartada.

Além dos riscos ao meio ambiente existem também os riscos causados diretamente ao homem devido à toxicidade dos lubrificantes seja usado ou novo. O contato direto do óleo sobre a pele pode causar uma série de problemas de saúde ao homem. Na aplicação de lubrificantes como fluido de corte a vaporização do fluido devido seu poder refrigerante causa problema respiratórios e aumenta o risco de câncer em diferentes órgãos, sendo os emulsionáveis, de maneira geral, o fluido com menor risco ao operador de acordo com Oliveira e Alves (2006).

2.2.3-Aditivos

Os aditivos acrescentam, retiram ou modificam as propriedades físico-químicas do óleo lubrificante. Os aditivos possuem tamanha responsabilidade nesse processo que os lubrificantes minerais ou sintéticos são classificados conforme o pacote de aditivos que recebe. Essa classificação é o grau da International Petroleum Association (API).

Os aditivos são divididos pela influência química e física no óleo base como os antioxidantes, emulsificadores, melhoradores do índice de viscosidade. E os que interferem na superfície do material como os anticorrosivos, detergente-dispersante, agentes de extrema pressão, antidesgaste (BRAUN, 2007).

Os lubrificantes sofrem oxidação devido o contato com o oxigênio ou pela degradação térmica em temperatura elevada. Isso forma compostos de alto peso molecular e ácidos orgânicos que aumenta sua viscosidade e acidez. Os ácidos atacam as superfícies metálicas e os compostos de alto peso molecular, em grande quantidade, constitui o que se conhece como 'borra'. Em um Motor de Combustão Interna (MCI), por exemplo, a oxidação é intensificada, pois o óleo tanto tem contato com o oxigênio como trabalha em temperaturas elevadas, por isso os antioxidantes são considerados importantes aditivos para compor o óleo de motor, assim como outros lubrificantes que trabalham nessas mesmas condições.

Além de proteger o sistema um lubrificante com maior estabilidade oxidativa possui um maior tempo de vida útil diminuindo seu tempo de troca e consequentemente menor geração de resíduos. Segundo Oliveira (2009, p.46) o 'fenômeno da oxidação inicia com a

formação de peróxidos e os aditivos antioxidantes atuam no impedimento da formação destes compostos.'

Já os aditivos Antidesgaste (AD) e Extrema Pressão (EP) são importantes conter no óleo base, pois formam uma camada de baixa resistência ao cisalhamento devido à estrutura polar destes aditivos que por adsorção ou absorção química formam esse filme protetor reduzindo o atrito, pois reage como um sabão de acordo com Braun (2007).

Com a elevação da temperatura ocorre reação triboquímica, que se trata da reação das superfícies metálicas com os aditivos Antidesgaste (AD) e Extrema Pressão (EP), de modo a formar os fosforetos de ferro, sulfetos, sulfatos, óxidos e carbonetos, dependendo da química do aditivo. Assim as asperezas são suavizadas reduzindo desgaste o por deformação plástica do metal evitando a microsoldagem das partes móveis em condições de EP.

Braun (2007) diz ainda que os AD e EP não são diferentes fazendo parte de ambos os grupos. Já Oliveira (2009) em sua tese relatou a semelhança desses dois grupos, mas o separou. Para os aditivos de EP ele comenta a formação de fosfetos, sulfetos ou cloretos de ferro nas superfícies metálicas. Quando aborda aditivo AD Oliveira (2009) diz que o mais utilizado é o Dialquil Ditiofosfato de Zinco (ZDDP) que apesar apresentar um bom comportamento antioxidante, de acordo com Braithwaite (1967 *apud* Oliveira, 2009), eles causam a deterioração dos catalisadores dos veículos segundo Silva, A. (2008).

Os aditivos AD e EP estão sendo mais avaliados na condição de sólidos, como nano ou micro partículas adicionadas aos óleos lubrificantes. Como exemplo tem-se o Diamond Like Carbon (DLC) estudado por Vicente (2005) ou o carbonitreto de ferro estudados por Oliveira (2009), já Garcia *et al* (2016) avaliou partículas de óxidos com tamanho de grãos aglomerados variando entre nano e micro métricas em lubrificantes automotivos.

2.2.4-Biolubrificantes

Hoje as pesquisas estão voltadas para produtos biodegradáveis e não tóxicos que não afetam o meio ambiente e o homem como os biolubrificantes e bioaditivos. No entanto desenvolver o lubrificante com bom desempenho e que não agrida o homem e ao meio ambiente não é uma tarefa fácil.

Os óleos vegetais possuem características físico-químicas satisfatórias como boas propriedades de lubricidade, alto índice de viscosidade, sendo maior até que os óleos minerais, alto ponto de fulgor. Além das vantagens citadas, os óleos vegetais apresentam vantagens características como citado por Perez (2009):

Baixas emissões devido a que os ésteres têm o ponto de ebulição em intervalos de temperatura mais alta, são compostos totalmente livres de aromáticos e os 90% dos óleos biodegradáveis não contaminam a água, diminuição das perdas por evaporação de óleo e prevenção do risco de poluição ao ambiente. (PEREZ, 2009, p16).

Salimon *et al* (2011) ressaltou ainda que os óleos vegetais possuem pequenas variações da viscosidade em relação a temperatura, e que os ésteres polares contribui para sua aderência em superfícies metálicas, o que é importante para regime de lubrificação limítrofe. Apesar disso o maior problema em desenvolver lubrificantes a partir do óleo vegetal é o seu alto poder oxidativo, que leva a formação de insolúveis, e pouca resistência a corrosão, relatado também por Salimon *et al* (2011) .

Para diminuir essa oxidação o óleo vegetal tem que passar por uma reação de epoxidação ou transesterificação. Mesmo sendo um processo mais simples e rápido do que a epoxidação, a transesterificação não é a rota química mais utilizada na produção de biolubrificantes por reduzir a viscosidade do óleo comprovada por Perez (2009) ao avaliar as propriedades físico-químicas do biolubrificante produzido a partir do óleo de mamona. Já Santos, E (2011) usou o óleo de soja refinado como fonte de matéria prima para a produção do biolubrificante, que foi dividida em duas etapas. Na primeira etapa foi realizado o processo de transesterificação do óleo, para melhorar as propriedades de fluidez através da redução da viscosidade. Na segunda etapa foi feito a epoxidação o éster resultante da primeira reação, para redução do número de iodo e aumento da viscosidade.

Na reação de epoxidação uma ligação dupla de carbono é quebrada para inserção de uma molécula de oxigênio. Lage *et al* (2014) constatou o aumento da massa específica e da viscosidade em diferentes óleos vegetais. Esse aumento na viscosidade também foi concluído por Salimon *et al* (2011), assim como a diminuição da estabilidade oxidativa conforme aumentava a cadeia de ésteres de cadeia média. Ainda nesse trabalho o autor constatou a redução do ponto de fluidez, comportamento que Madankar *et al* (2013) destacou na epoxidação do óleo de canola.

2.3- Transesterificação

Como para reação de epoxidação tem como princípio inserir oxigênio em uma ligação dupla, não será possível utilizar esse método neste trabalho de pesquisa, uma vez que o óleo de Licuri é saturado, não possui ligações duplas, por isso optou-se pelo processo de transesterificação.

O processo de transesterificação constitui da reação dos triglicerídeos com um álcool, podendo esse álcool ser o metanol, etanol ou propanol, na presença de um catalisador que pode ser uma base ou um ácido forte. Essa reação quebra a cadeia de triglicerídeos, que é resultante do processo de esterificação entre o glicerol e ácidos graxos, em um novo éster e a glicerina como subproduto da reação, conforme Fig 4.

Figura 4. Esquema da síntese de reação entre a molécula de triglicerídeo, álcool e catalisado e os produtos gerados.



Fonte: Geris *et al* (2007)

Geris *et al* (2007, p.6) disse que a transesterificação trata-se de um 'processo relativamente simples e que reduz a massa molecular para um terço em relação aos triacilglicerídeos, como também reduz a viscosidade e aumenta a volatilidade.'

Existem várias maneiras de realizar esse processo, podendo variar o álcool, o catalisador ou mesmo acrescentar aquecimento. Para Geris *et al* (2007) a reação enzimática causa menor impacto ambiental que os outros catalisadores, embora não sejam usados industrialmente. Já entre os alcoóis o mais usado é o metanol por conta do custo e do tempo de separação da glicerina que é menor do que o etanol.

Vieira, J *et al* (2010) utilizou o álcool metílico e ácido sulfúrico como catalisador, já Geris *et al* (2007) optou por usar uma base como catalisador. Os catalisadores bases formam muito sabão, precisando de várias lavagens o que gera muitos efluentes e também desperdício.

Porém a reação ocorre em um intervalo de tempo menor do que os ácidos, e são mais fáceis de manipulá-los e seu custo é baixo.

Além da escolha dos reagentes a concentração é um fator importante. Barboza *et al* (2012) utilizou os mesmo reagente que Geris *et al* (2007), porém em concentrações diferentes e sem aquecimento. Isso porque os óleos eram distintos, com características distintas, um saturado e outro insaturado, assim a escolha da rota a ser utilizada é função do óleo a ser transesterificado.

Ao quebrar a cadeia de triglicerídeos na síntese de transesterificação, o óleo é refinado, diminuindo assim sua viscosidade, porém esse processo é necessário, pois diminui o poder oxidativo dos óleos vegetais e melhorara a interação com os aditivos.

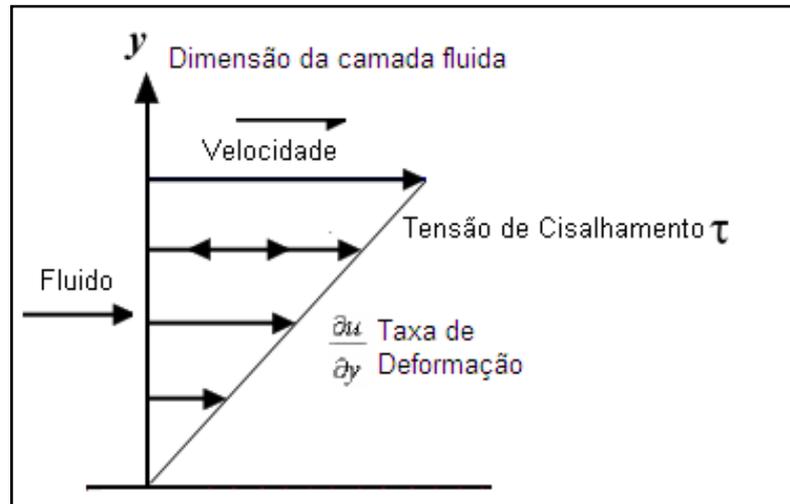
2.4-Tribologia

Tribologia é a segmento da mecânica que estuda o atrito e sua relação com o desgaste e a lubrificação, bem como a interação com as superfícies. Por isso essa ciência rompe as barreiras da mecânica e perpassa por outras áreas como a química, física e materiais.

2.4.1-Atrito

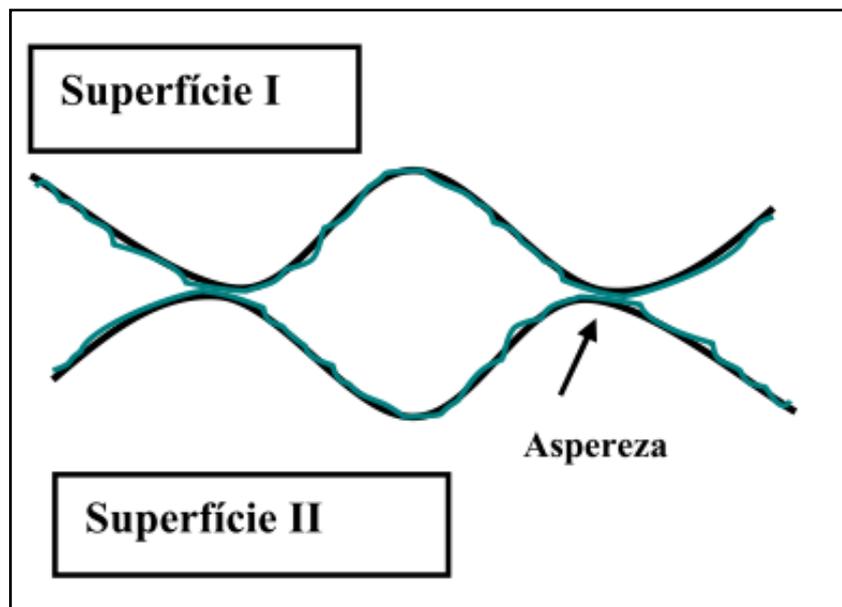
Mang e Dresel (2007) definiram o atrito como a força mecânica que resiste ao movimento ou dificulta a movimentação entre superfícies em deslizamento ou rolamento. Já Hutchings (1992) disse que 'A força de atrito pode ser definida como a resistência encontrada por um corpo em detrimento de outro.' O atrito é dividido em interno e externo e apesar dos dois conceitos apresentados não terem feito menção clara aos tipos de atrito, pode-se dizer que o conceito dado por Hutchings foi mais amplo, uma vez que Mang e Dresel condicionou a resistência à dois tipo de movimento, que são exemplo de atrito externo. Já Hutchings se limitou a falar da resistência seja ela externa ou interna. O atrito interno é conhecido como atrito fluido, pois trata-se do deslizamento de uma camada de fluido em relação a outra, a essa característica dos fluidos está associada a viscosidade conforme mostrado na Fig 5.

Figura 5. Esquemas do comportamento da viscosidade de um fluido newtoniano.



Já o atrito externo ocorre quando há contato sólido-sólido, principalmente por causa das asperezas presentes na superfície, conforme mostrado na Fig.6.

Figura 6. Esquema ilustrativo da irregularidade superficial.

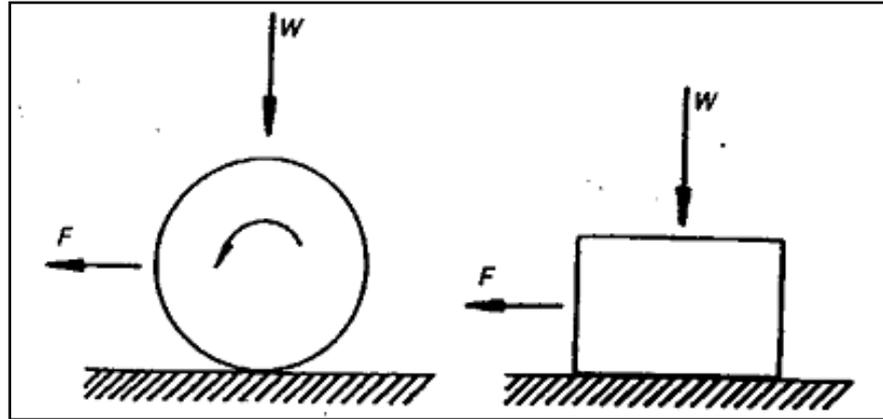


Fonte: Oliveira 2008.

O atrito externo é dividido em estático e dinâmico. Quando o atrito faz referência à resistência do corpo para sair do repouso esse é chamado de atrito estático. Já quando o corpo se encontra em movimento relativo é chamado de atrito dinâmico e é classificado de acordo com o tipo de movimento do corpo, se é deslizamento ou rolamento.

A Figura 7 ilustra os dois tipos de movimento e embora na prática não exista rolamento puro, pode-se dizer que sob as mesmas condições de carga e material e sem lubrificação o atrito de rolamento é inferior ao de deslizamento.

Figura 7. Esquema ilustrativo dos tipos de atrito dinâmico.

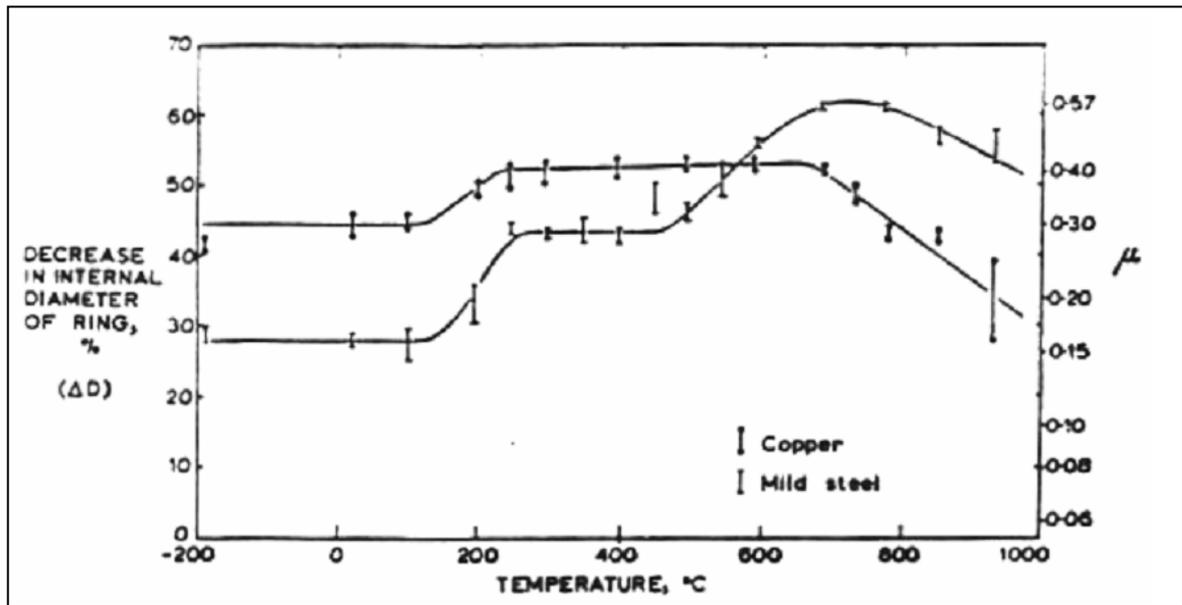


Fonte: Hutchings 1992

O atrito dissipa energia em forma de calor, por isso, Day e Newcomb (1984) relacionaram a distribuição de calor com o desempenho de materiais compósitos usados em freios; e ainda afirmou que esta transformação de energia tem sido analisada através de técnicas de elementos finitos. Trindade (2011) apresentou técnicas de determinação de atrito por meio de dissipação térmica e em seu trabalho e propôs um novo método com base na energia dissipada pelo atrito durante a vibração livre de um sistema mecânico.

A temperatura também foi relacionada ao atrito como possível parâmetro de influência por Male e Cockroft (1964 *apud* Börder, 2006), que realizaram ensaios tribológicos sem lubrificação com objetivo de avaliar quais variáveis influenciavam o coeficiente de atrito (μ). Para realização dos experimentos os corpos de prova foram confeccionados com diferentes materiais e dimensões, além de serem submetidos a diferentes temperaturas de trabalho. Para uma faixa de temperatura de 0°C até 150°C o alumínio, latão alfa, cobre e aço carbono, a temperatura não teve influência. No entanto, logo após essa faixa, coeficiente de atrito começa a aumentar em função da temperatura e para o aço e o cobre essa elevação de μ atinge valores entre 720°C a 750°C e depois decresce até 1000°C, temperatura limite do ensaio de acordo com a Fig 8.

Figura 8. Variação do coeficiente de atrito em função da temperatura para aço e cobre



Fonte: Border 2006.

A partir da discussão dos resultados de Male e Cockroft (1964 *apud* Börder, 2006), levantou-se o questionamento de quais sistemas mecânicos podem ter seus coeficientes de atritos influenciados devido as suas temperaturas de trabalho. Para isso é necessário conhecer as temperaturas de trabalho as quais os sistemas estão submetidos.

De acordo com Oliveira (2009) um Motor de Combustão Interna (MCI) possui temperaturas próximas à 100°C, isso em condições normais. Essa temperatura de 100°C deve ser a temperatura média limitada pelo fluido de arrefecimento, que é a água, pois Barros (2003) limitou a temperatura na parede do cilindro em 800K. Já em um processo de usinagem Carvalho, S. *et al* (2004) determinou a temperatura máxima medida a interface cavaco-ferramenta no valor de 1100°C. Ao se falar em atrito é comum relacionar ao desgaste, no entanto, nem sempre possuem relação direta, pois uma característica está relacionada ao sistema e a outra ao material. Silva, R *et al* (2006) comprovou que pode-se ter um sistema com alto atrito e baixa taxa de desgaste ou com baixo atrito e alto desgaste conforme apresentado por Cavalcanti (2014)

2.4.2-Desgaste

De forma geral a definição de desgaste dada por Para Gagg e Lewis (2007) parece adequada quando se diz que 'o desgaste é a perda progressiva de material de uma determinada

superfície'. Porém pode-se ampliar essa definição ao dizer que o desgaste é uma mudança comutativa e indesejável motivadas pela remoção gradual e discreta de partículas de superfície em movimento relativo predominante em ações mecânicas.

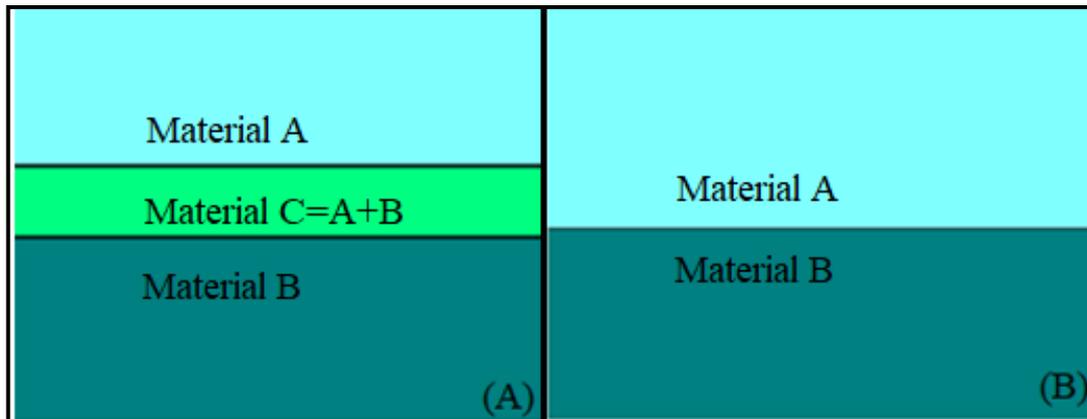
Ao utilizar o termo mudança e remoção no lugar de perda, o ultimo conceito se encaixa com o resultado apresentado por Rodrigues (2013) onde o desgaste da superfície ocorreu através da acomodação do material, implicando em alteração da geometria, porém sem perda do material detectado na base mássica.

Além da perda de rendimento, o desgaste causa perda precisão das classes de ajustes ao altera a geometria, aumentando assim as folgas causando vibração chegando à falha. Em um cilindro de um Motor de Combustão Interna (MCI), por exemplo, o desgaste causa ovalização e conicidade comprometendo o sistema. Já em um processo de usinagem, que representa 60% dos principais processos de fabricação na indústria, o desgaste da ferramenta de corte compromete a qualidade da peça usinada.

O tipo de desgaste é influenciado pelas variáveis do processo, portanto, para minimiza-lo deve-se conhecer o sistema tribológico. O desgaste é classificado em abrasivo, adesivo, fadiga de superfície e reação química, além dessas já citadas, em uma ferramenta de corte ocorre ainda o desgaste por difusão. Os desgastes mais comuns em ferramentas de corte são por difusão, abrasão ou adesão. O desgaste adesivo é responsável pela maioria dos danos que ocorre em sistemas práticos.

O desgaste por adesão ou aderência é identificado pelo cisalhamento superficial ou transferência de material de uma superfície para outra durante o movimento relativo. Adesão e aderência são termos distintos muitas vezes usados para explicar o mesmo fenômeno, porém de forma errônea, pois se tratam de dois processos diferentes. A adesão ocorre quando há interação eletromagnética explicada pela físico-química, já a aderência trata-se apenas de uma resistência de separação dos corpos. Na adesão há formação de uma nova fase composta pelos materiais envolvidos, como mostrado na Fig. 9 (a). Já na Fig. 9 (b) não há presença de fase composta, nesse caso, só a interface que ao ser rompida não ocorre transferência de um material para o outro.

Figura 9. Esquemas da interfase formada por adesão (A) e interface pela aderência (B).



Fonte: Adaptado de Rodrigues (2013)

Apesar do desgaste está relacionado ao sistema e não ao material, o tipo do material influencia no processo, principalmente no desgaste adesivo, segundo Gagg e Lewis (2007) chega a induzir ao erro quando se deseja diagnosticar o tipo de desgaste.

O desgaste por abrasão é considerado por Kassim (2000, *apud*, Ribeiro, R 2004) o tipo de desgaste mais severo e comum, segundo ele ocorre em cerca de 50% dos casos. A remoção de material nesse processo ocorre por meio de uma partícula dura que pode esta ligada ao contra corpo ou solta entre as duas superfícies, caracterizando-se desgaste abrasivo de dois ou três corpos, respectivamente (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2013).

De acordo com Vicente (2005) o desgaste de três corpos é de duas a três vezes menor que o de dois corpos. Antes o desgaste abrasivo era considerado apenas como um corte, depois em escalas micro percebeu-se que de acordo com o comportamento mecânico do material, pode ocorrer diferente interação entre as partículas e o corpo, e assim diferentes mecanismos de falhas. De modo geral a resistência ao desgaste abrasivo de aço carbono e aço baixa liga melhora com o aumento do conteúdo do carbono, independente dos outros elementos de liga (TIER, 1998).

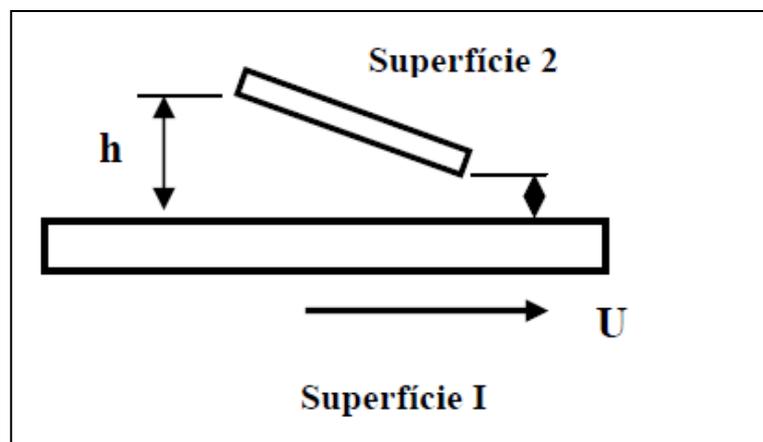
O desgaste por difusão, em estado sólido, ocorre através de transferência de material por meio dos átomos pertencentes à rede cristalina que migra de uma para outra por efeito da temperatura. Molinari e Nouari (2002) modelaram o desgaste por difusão de ferramentas de corte a alta velocidade, e a difusão na interface foi controlada pela temperatura. O desgaste é um processo natural, principalmente em superfícies metálicas devido à interação com o meio, porém há fatores que podem acelerar ou retardar o desgaste. A metodologia mais utilizada para se retardar o efeito do desgaste é a lubrificação.

2.4.3-Regimes de Lubrificação

Para classificar um regime de lubrificação devem-se conhecer as variáveis envolvidas no processo de lubrificação. Além da carga aplicada e rotação, as propriedades físico-químicas do óleo, pois a viscosidade é um dos parâmetros envolvidos e que está relacionada à espessura do filme lubrificante.

Na Lubrificação Hidrodinâmica (HD) a variável mais importante lubrificante é a viscosidade, isso porque a viscosidade do fluido rege a espessura do filme lubrificante. Isso porque, neste regime de lubrificação, a camada fluida deve ter espessura suficiente para não permitir o contato sólido e conseqüentemente o desgaste de acordo Oliveira, A (2009); e Oliveira, J (2006) disse que nesse regime a camada de fluido deve variar entre 0,025-0,25mm. No entanto, há muita perda de energia nos sistemas com esse regime de lubrificação, isso porque o atrito fluido é alto. A Figura 10 apresenta um esboço típico para lubrificação HD que deve possuir uma inclinação entre as superfícies para gerar o chamado efeito de cunha.

Figura 10. Esboço esquemático para dedução da equação de Reynolds



Fonte: Oliveira, A (2009)

Na Lubrificação Elastohidrodinâmica (EHD) o contato característico é não conforme, por isso o suporte de carga é o resultado da contribuição mútua das superfícies em contato e da pressão hidrodinâmica gerada no filme de óleo, já que a área de contato é pequena segundo Rodrigues (2013). Para se calcular a espessura do filme de óleo, neste caso, é necessária a resolução da equação de Reynolds acoplada com expressões que considerem a elasticidade dos materiais sob contato.

Já a Lubrificação Limítrofe diferente da lubrificação HD a espessura do filme lubrificante na ordem de $10\mu\text{m}$, sendo um valor menor do que a rugosidade combinada das

superfícies em contato. Esse regime ocorre em situação de cargas elevadas e baixa velocidade. De acordo com Oliveira, A (2009) nesse caso, para reduzir o desgaste o lubrificante deve possuir aditivos antidesgaste (AD) e de extrema pressão (EP), pois são capazes de reagir com as superfícies e formam compostos de baixa tensão cisalhante.

2.5-Nanofluidos

A nanotecnologia, ciência cujo termo foi criado em 1974 pelo pesquisador japonês Nori Taniguchi, tem sofrido grandes adaptações de acordo com a aplicação. Definida como a construção de dispositivos e materiais funcionais mediante controle da matéria em escalas de nanômetros (CHAUPIS, 2011).

Na área térmica o desafio de resfriar determinados sistemas é grande, sendo necessário aumentar a área de troca térmica, como em alguns sistemas o aumento da área passar a ser um problema viu-se a necessidade de melhorar as propriedades térmicas do fluido de trabalho com o incremento de nanopartículas em fluidos refrigerantes convencionais. Assim surgiram os fluidos compostos por partículas nanométricas, chamados de nanofluidos, que além de aumentar a troca térmica do fluido, com a adição de nanopartículas metálicas apresentam, ainda, vantagens em relação à partículas em escalas micro ou mili como menor risco abrasivo e maior facilidade para escoar em micro canais.

Os nanofluidos podem ser obtidos mediante dois tipos de processo em diferenciados: o primeiro a dispersão de nanopartículas produzidas com antecedência, por meios físicos ou químicos, no fluido base; e o segundo pela degradação de um material base e sua dispersão direta dentro do fluido base. (CHAUPIS, 2011, p 23)

Dentro da dispersão de nanopartículas há o método de um passo onde o vapor do sólido é condensado no fluido base e o método de dois passos onde o as nanopartículas são produzidas em forma de pó para depois entrarem em contato com o fluido base. Dentro do método de dois passos há diversas metodologias para a produção das nanopartículas conforme a Tab 1.

Tabela1. Diferença entre diversas metodologias de produção de nanopartícula.

Método	Aglomerção	Altas Dureza	Síntese por Volume
Síntese e Vácuo	Sim	Possível	Possível
Sputtering	Não	Sim	Não
Condensação via gás inerte	Sim	Não	Sim
Ablação a laser	Provável	Sim	Possível
Hidrólise na Chama	Sim	Não	Sim
Síntese por Combustão	Sim	Possível	Sim
Síntese por condensação	Provável	Não	Sim
Sol-gel	Sim	Sim	Sim
Ablação a laser de micropart	Não	Sim	Sim

Fonte: Chow (1998, *apud* Toniolo 2004)

Os diversos métodos de produção de nanopartículas permitem variações de fatores como concentração volumétrica, materiais das nanopartículas e tamanho. Esses fatores, junto com o tipo de fluidos base e aditivos utilizados, influenciam diretamente propriedades físico-químicas do nanofluido.

Por isso Fonseca (2010) determinou experimentalmente a densidade, viscosidade e condutividade térmica de nanofluidos e comparou-os com vários modelos matemáticos e, para uma concentração de 1% em base mássica, constatou que nessa proporção o fluido permanece com comportamento newtoniano, além do aumento das três propriedades mencionadas, sem do a mais expressiva a viscosidade, com aumento de 13% à 60°C.

Garcia *et al* (2016) avaliou o uso nanopartículas como aditivos de extrema pressão ou anti desgaste em lubrificantes ‘Fuel Economy’ na proporção de 0,5% em massa. Já Xia Wenzhen *et al* (2017) que avaliou as propriedades de nanopartículas de TiO₂ variando as concentrações das nano partículas e do óleo na emulsão, nesse artigo foi usado as concentrações de TiO₂ vaiaram de 0% a 2% do peso.

2.5.1-Nanopartículas (NP's)

Além dos métodos apresentados na Tab 1 existe outros métodos de produção mais conhecidos, como a Moagem de Alta Energia (MAE) e o Método dos Precussores Poliméricos conhecido como Método de Pechini.

A Moagem de Alta Energia (MAE), de acordo com Fenili (2013), é um processo a seco para produção de pós metálicos, compostos e cerâmicos com uma microestrutura homogênea. Carreño *et al* (2008) obteve nanopartículas cerâmicas, por meio da MAE, com uso de um moinho atritador com rotação de 500rpm. Os parâmetros que influenciam o tamanho do grão são: tipos de moinho, rotação, tempo de moagem e a relação esferas/amostra.

No início do processo de moagem, as partículas frágeis são fragmentadas e as partículas dúcteis tornam-se achatadas por um processo de micro forjamento. As partículas achatadas sofrem soldagem a frio, enquanto as partículas frágeis são distribuídas na superfície do material mais mole (NOWOSIELSKI; PILARCZYK, 2005). Já D'Incau *et al* (2007) observou o que ele chamou de dobramento das partículas antes da formação dos grãos nanocristalinos de FeMo.

O processo re-soldagem aumenta o tamanho do grão, por isso, para auxiliar na formação das nanopartículas um aditivo pode ser utilizado como feito por Chin *et al* (2005) que adicionou um meio dispersante à moagem. Portanto, o uso ou não de um aditivo, assim como o tipo e quantidade, passam a ser parâmetros importantes que influencia no tamanho do grão.

O Método dos Precussores Poliméricos, também conhecido como Método Pechine, devido Magio Pechini que desenvolveu a patente, consiste em uma reação entre um ácido policarboxílico, um poliálcool e um metal que pode está na forma de nitrato, sob aquecimento e agitação constante. Como resultado tem a formação de uma resina polimérica que é aquecida, com o objetivo de retirar material orgânico, para em seguida ser calcinada.

Costa *et al* (2007) destacou como vantagem desse método a possibilidade de preparação de complexos de boa homogeneidade ao nível molecular e controle estequiométrico. Além desses pode-se citar também a síntese a baixas temperaturas, porém o custo dos reagentes e a formação pós-aglomerados são considerados como pontos negativos deste método, mesmo assim apresentou ser o método mais viável e bem sucedido na preparação de materiais em escala nanométrica com resultados favoráveis apresentados por Cho (1998), Assis (2014) e vários outros autores.

No entanto Ribeiro, M (2012) chamou a atenção para o efeito da temperatura na etapa de calcinação, portanto, é viável realizar uma análise termogravimétrica (TG) no *puff* para se determinar a temperatura apropriada para calcinação da sua amostra. Essa temperatura é necessária para mudança da estrutura do material, de amorfa para cristalina, assim como para definir o tamanho do grão. Portanto é necessário fazer a caracterização do material após a calcinação.

O método Pechini contribui para aglomeração das partículas, o que pode dificultar medição do tamanho da partícula através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Por isso é aconselhável calcular o tamanho do cristalito, que é o diâmetro médio da partícula, através da Equação Scherrer apresentada na Eq. 1.

$$\delta = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Eq.(1)}$$

Onde :

λ é o comprimento de onda do material usado no difratômetro;

β é a meia largura, meia altura do pico analisado;

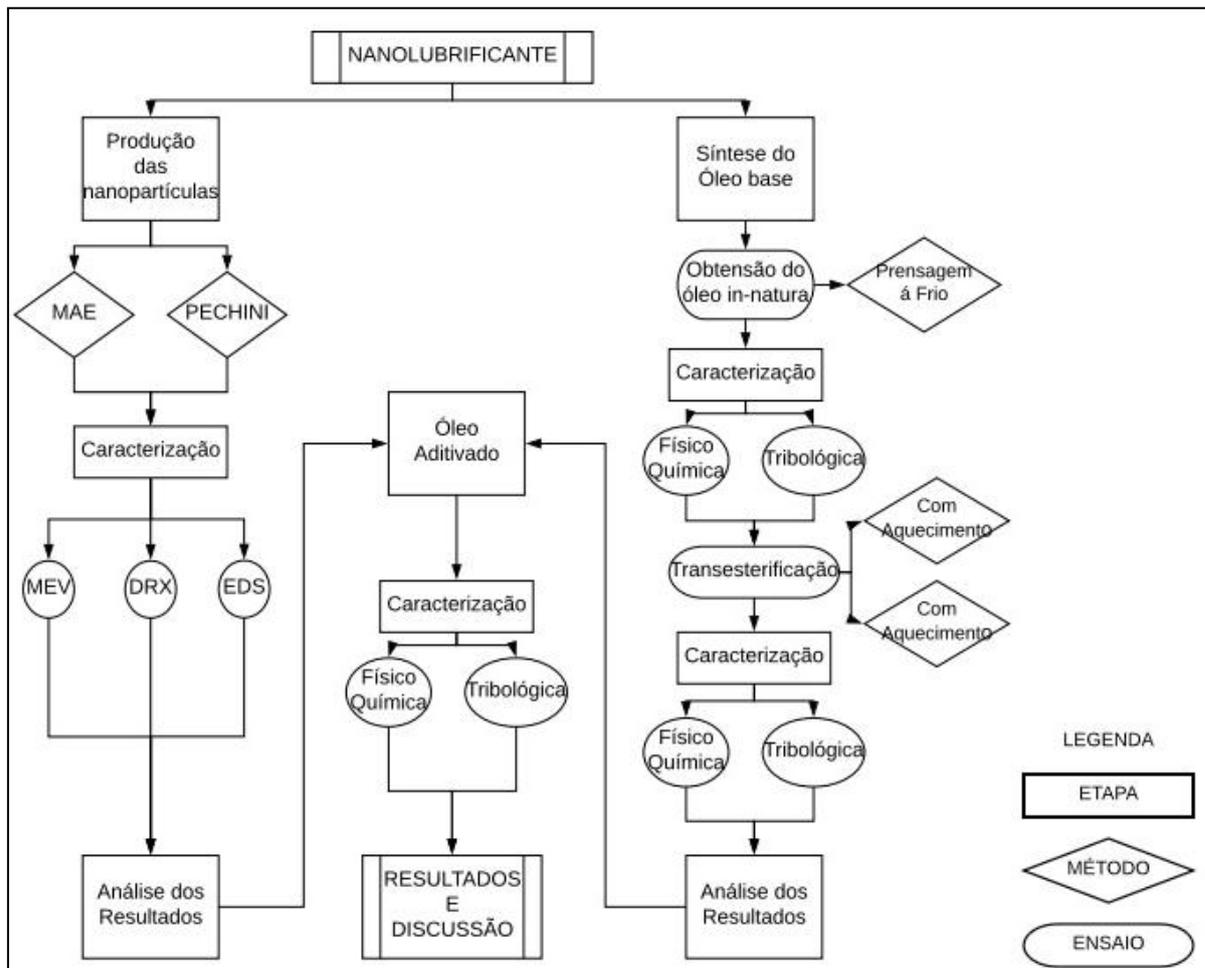
θ é o ângulo de Bragg correspondente ao pico;

K Constante que depende da geometria da partícula, Devido às dimensões nanométricas pode-se aproximar a geometria da partícula a uma esfera e usar o valor de K igual a 0,94.

3-MATERIAIS E MÉTODOS

Para atingir o objetivo várias etapas serão realizadas como pode ser visto no fluxograma apresentado na Fig 11. Neste capítulo será descrito os procedimentos experimentais realizados em cada etapa apresentada no fluxograma.

Figura 11. Fluxograma com as etapas da pesquisa.



Os procedimentos realizados em cada etapa foram executados em diferentes laboratórios, como listados abaixo:

Extração, transesterificação e caracterização físico-química: Laboratório de Química do Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia da Bahia, Campus Salvador.

Condutividade térmica e resistividade: Laboratório de Mecânica dos Fluidos, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Viscosidade dinâmica e comportamento newtoniano: Laboratório de Petróleo, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Produção das nanopartículas de óxidos: Laboratório de Química do Departamento de Química do Campus Jacobina e Campus Salvador. Sala de Fornos do Departamento Acadêmico de Tecnologia Mecânica do Campus Salvador. Todos os departamentos do Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia da Bahia.

Produção das nanopartículas metálicas: Laboratório de Moagem de Alta Energia do Departamento Acadêmico de Tecnologia Mecânica do Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia da Bahia, Campus Salvador.

Preparação dos corpos de prova: Laboratório de metalografia e oficina de produção mecânica do Departamento Acadêmico de Tecnologia Mecânica, Campus Salvador; e oficina de produção mecânica do Campus Simões Filho. Todos do Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia da Bahia.

Ensaio tribológico: Oficina de produção mecânica do Departamento Acadêmico de Tecnologia Mecânica do Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia da Bahia, Campus Salvador.

MEV, DRX, EDS, TG, DSC: Laboratório de caracterização de materiais do Departamento Acadêmico de Tecnologia Mecânica do Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia da Bahia, Campus Salvador.

3.1-NANOPARTÍCULAS

Com base na revisão da literatura, foram escolhidos dois métodos de produção de nanopartículas. Nesse tópico será apresentado o procedimento experimental desses métodos.

3.1.1-Nanopartículas por moagem

O silício é o segundo material mais encontrado na terra e o alumínio é o metal mais abundante, além de serem classificados como semicondutores e condutores, respectivamente, característica que para os sólidos está relacionado com a capacidade de dissipação térmica. Por esses motivos foram selecionados para a produção das nanopartículas através do método da Moagem de Alta Energia (MAE).

Os materiais, que já foram adquiridos no estado de pó e passados por uma sequência de peneiras até 270 mesh para desaglomerar, e depois pesados numa balança de precisão, onde cada amostra ficou com 30g. Em seguida os materiais foram processados,

separadamente, por moagem de alta energia, em um moinho do tipo atritor horizontal, mostrado na Fig 12, com recipiente de aço inoxidável e esferas de aço cromo.

Figura 12. Moinho atritor horizontal do Laboratório de Moagem de Alta Energia do IFBA.



A moagem foi de 30 min foi feita, com rotação de 800 rpm para reduzir o tamanho dos grãos. Posteriormente os pós foram peneirados numa sequência de peneiras até 270 mesh para desaglomerar.

Ao analisar os resultados da moagem no moinho atritador, percebeu-se a necessidade de uma nova moagem, agora em um moinho planetário marca NOAH e modelo NQM-2 Planetary Ball Mill, mostrado na Fig 13. A rotação do carrossel foi de 159 rpm e a do tanque de 318 rpm, durante 6h de moagem com intervalos de 15min para resfriamento do material a cada 30min de moagem. Esse procedimento foi utilizado com objetivo de evitar o processo de re-soldagem, e conseqüentemente, o aumento do tamanho do grão, resultante da alta energia térmica gerada durante a moagem de alta energia.

Figura 13. Moinho Planetário do Laboratório de Moagem de Alta Energia do IFBA. (A) Fechado (B) Aberto mostrando o Carrossel



A relação esfera/amostra foi de 30/1, e foi utilizado ácido esteárico como aditivo dispersante na razão de 2% em base mássica. Após a moagem, utilizou-se a peneira vibratória circular para promover a separação do material. A Figura 14 mostra as cubas e esferas utilizadas no ensaio.

Figura 14. Cubas com as esferas após a limpeza



3.1.2-Precussores Poliméricos

O método químico utilizado foi o Método dos Precussores Poliméricos, também conhecido como Método de Pechini. Os reagentes utilizados foram o ácido cítrico anidro, um nitrato como fornecedor do metal necessário para formar o óxido, e o polietileno glicol para promover a polimerização, nessa sequência.

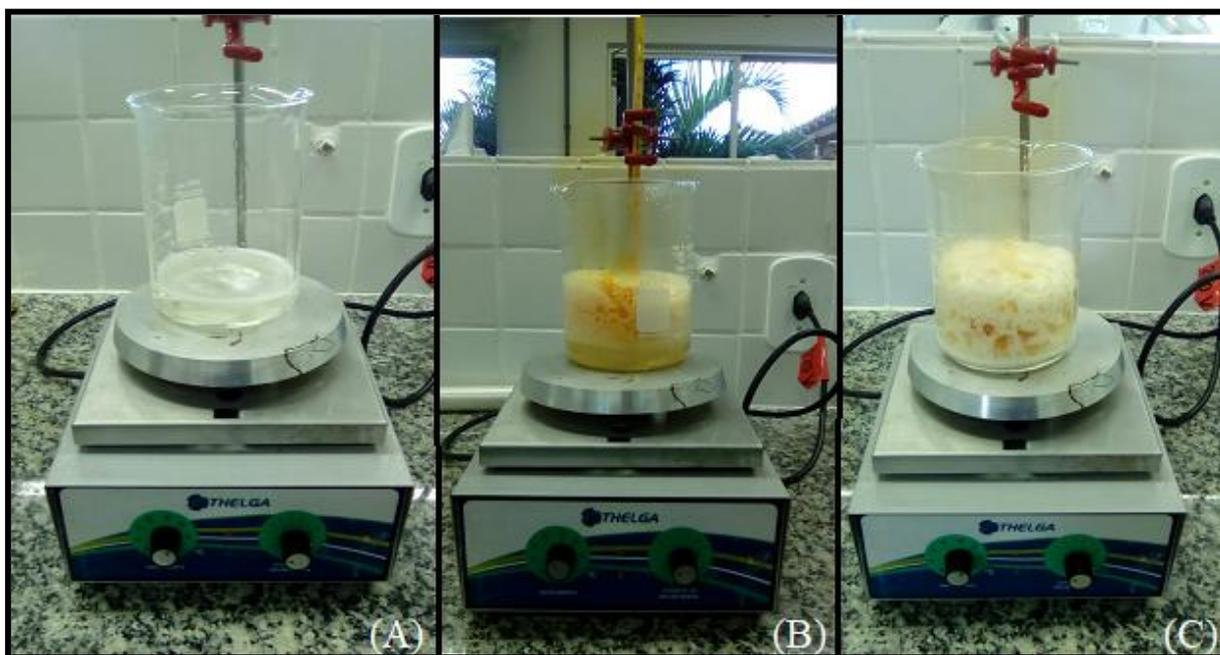
Para produção 5g de óxido foi realizado o cálculo estequiométrico dos reagentes considerando uma razão de AC:Metal de 3:1 e AC:EG 60%:40%, dissolvidos em água destilada, sob agitação magnética constante e aquecimento com temperatura entre 100°C e 110°C.

- ✓ Água destilada (40ml) – Entre 50°C e 70°C
- ✓ Ácido cítrico anidro (C₆H₈O₇) – AC
- ✓ Nitrato de alumínio (AlNO₃9H₂O) – NAl
- ✓ Nitrato de Cobre (CuNO₃3H₂O) – Ncu
- ✓ Nitrato de Zinco (ZnNO₃6H₂O) – NZn
- ✓ Polietileno Glicol (HOC₂H₄O) nH – EG
- ✓ Óxido de Alumínio (Al₂O₃): Transformando as frações molares em gramas calculou que eram necessário 56,5306g de ácido cítrico, 36,7927g de nitrato de alumínio e 37,6871g de etileno glicol.

✓ Óxido de Cobre (CuO): Transformando as frações molares em gramas calculou que era necessário 36,2288g de ácido cítrico, 15,1861g de nitrato de cobre e 24,1525g de etileno glicol.

✓ Óxido de Zinco (ZnO): Transformando as frações molares em gramas calculou que eram necessário 35,4124g de ácido cítrico, 18,2778g de nitrato de zinco e 23,6082 de etileno glicol. A reação do zinco pode ser vista na Fig 15.

Figura 15. Foto do processo de síntese do óxido de zinco. (A) Início da reação (B) Durante a síntese (C) Final da síntese



Após a formação do gel polimérico, o mesmo foi colocado em um forno tipo mufla com taxa de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 400°C para retirada da parte orgânica. O resultado foi material aglomerado chamado de *puff*. Com o auxílio de um pistilo o *puff* foi desaglomerado e colocado novamente no forno para calcinar até a temperatura de 900°C para obtenção do pó final. Esse procedimento foi realizado com as amostras dos três materiais.

3.1.3- Caracterização das nanopartículas

A análise Termogravimétrica (TG) foi realizada no *puff*, com objetivo de avaliar o comportamento do material e assim determinar a temperatura ideal para calcinação de cada material. Os parâmetros de ensaio foram: Taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em atmosfera

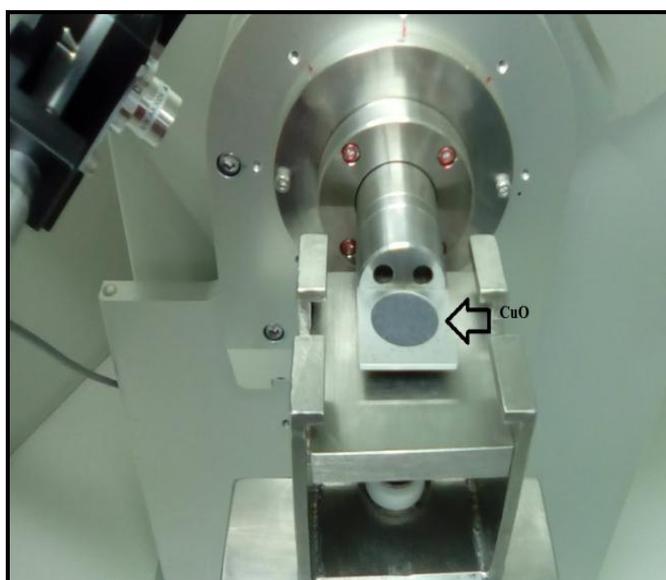
de nitrogênio com fluxo de 50ml/min, no intervalo da temperatura ambiente até 1000°C. A Figura 16 mostra o equipamento utilizado no ensaio.

Figura 16. Equipamento de análise termogravimétrica.



A Difractometria de Raio-X (DRX) foi realizada nas amostras após a calcinação para verificar a formação dos planos cristalinos. O DRX utilizado possui eletrodo de cobre, logo o comprimento de onda (λ) igual a $1,54 \text{ \AA}$. A voltagem utilizada foi de 40KV, corrente de 30mA, faixa de varredura de 5° a 80° , com passo de varredura de $0,02^\circ$. A Figura 17 mostra o momento em que o óxido de cobre foi analisado.

Figura 17. Análise de DRX no CuO



O Microscópio Eletrônico de Varredura – MEV e a Espectrometria de Energia Dispersiva – EDS foram utilizados para analisar o tamanho das nanopartículas e para identificar a composição das amostras, respectivamente. A EDS é realizada no mesmo equipamento do MEV do tipo TESCAN © 3SEM. A tensão foi de 15V e o detector do tipo SE.

Como já dito na revisão da literatura, o Tamanho do cristalito é determinado pela Equação de Scherrer apresentada na Eq.1. Os parâmetros utilizados na equação do difratograma de cada amostra, considerando o pico de maior intensidade.

3.2-Obtenção do óleo de Licuri de Gado

O Licuri de Gado é aquele que ao cair da palmeira é consumido pelo gado e depois ruminado. Os membros da COOPERLIC catam esse Licuri e depois põem para secar ao sol para retirar a umidade. Em seguida separam a amêndoa para extração do óleo.

Na cooperativa o óleo foi obtido por meio da prensagem a frio da amêndoa do Licuri de Gado. A prensa usada foi uma prensa elétrica da marca Scott Tech, modelo ERT60 III com potência nominal de 2,2 KW. A Figura 18 mostra a prensa utilizada.

Figura 18. Foto da prensa no galpão da COOPERLIC



3.3- Transesterificação

O processo de transesterificação inicialmente foi realizado pelo método apresentado por Geris *et al* (2007), no entanto houve muita formação do sabão por isso resolveu-se estudar e comparar o método citado, chamado neste trabalho de Rota com aquecimento, com o Método apresentado por Barboza *et al* (2012) intitulado Rota sem aquecimento.

3.3.1-Rota com aquecimento

A primeira rota de transesterificação foi por catálise básica, baseada na metodologia desenvolvida e publicada por Geris *et al* (2007). Portanto, a cada 100 ml do óleo de Licuri *in natura* foi adicionada uma mistura de Metóxido de Potássio, preparado usando 35ml de CH₃OH e 1,5g de KOH (catalisador), sob aquecimento numa temperatura em torno de 45°C e agitação constante, mostrado na Fig 19 (A). Após 25 minutos, aproximadamente, verificou-se que a reação estava completa devido a mudança de coloração observada, sendo a mistura transferida para um funil de separação de 250ml.

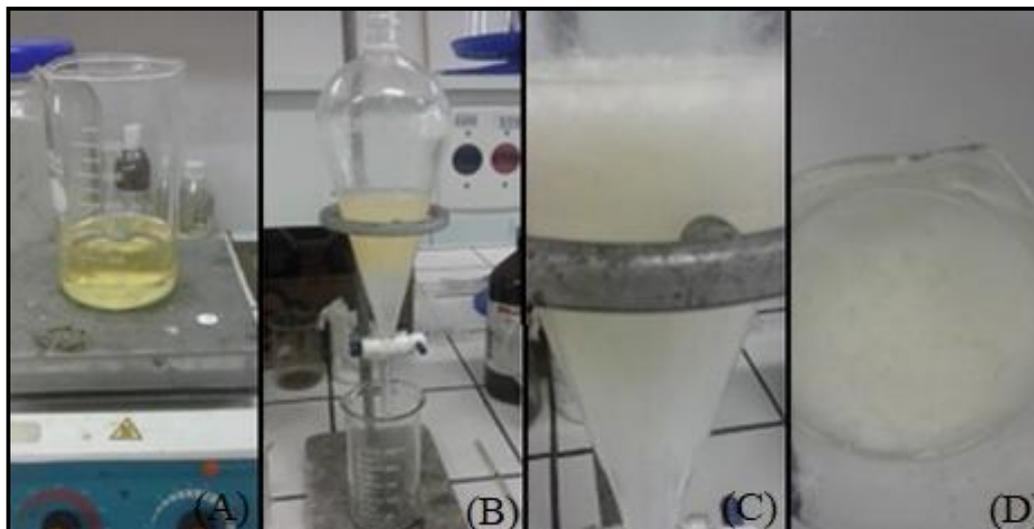
A mistura foi deixada sob ação da gravidade para observar com nitidez a separação das duas fases formadas como ilustrado na Fig 19. (B). Devido à diferença de massa específica a fase superior foi formada pelo éster e a inferior pela glicerina. A glicerina PE então retirada e descartada, deixando no funil apenas o éster de óleo de Licuri de Gado.

Na etapa seguinte iniciou-se o processo de lavagem do éster para eliminar excesso de base da reação. Foi então utilizado 50 ml de ácido clorídrico 0,5% (v/v) percolando as fases formadas, e descartando a inferior.

Em seguida foi realizada a lavagem com 50 ml cloreto de sódio repetindo o processo feito para o ácido clorídrico. Por fim, o éster foi lavado com água destilada para eliminação dos resquícios do hidróxido e do sal adicionados anteriormente.

No entanto durante o processo de lavagem houve uma grande quantidade de formação de sabão, como pode ser observado na Fig 19. (C) e Fig 19. (D). O éster foi separado do sabão com auxílio de uma centrífuga e mesmo assim com uma baixa taxa de rendimento.

Figura 19. Fotos das etapas de Transesterificação com aquecimento: (A) Óleo em aquecimento (B) Separação da fase aquosa e do óleo transesterificado (C) Formação de sabão no funil de separação (D) Mistura de sabão e óleo.



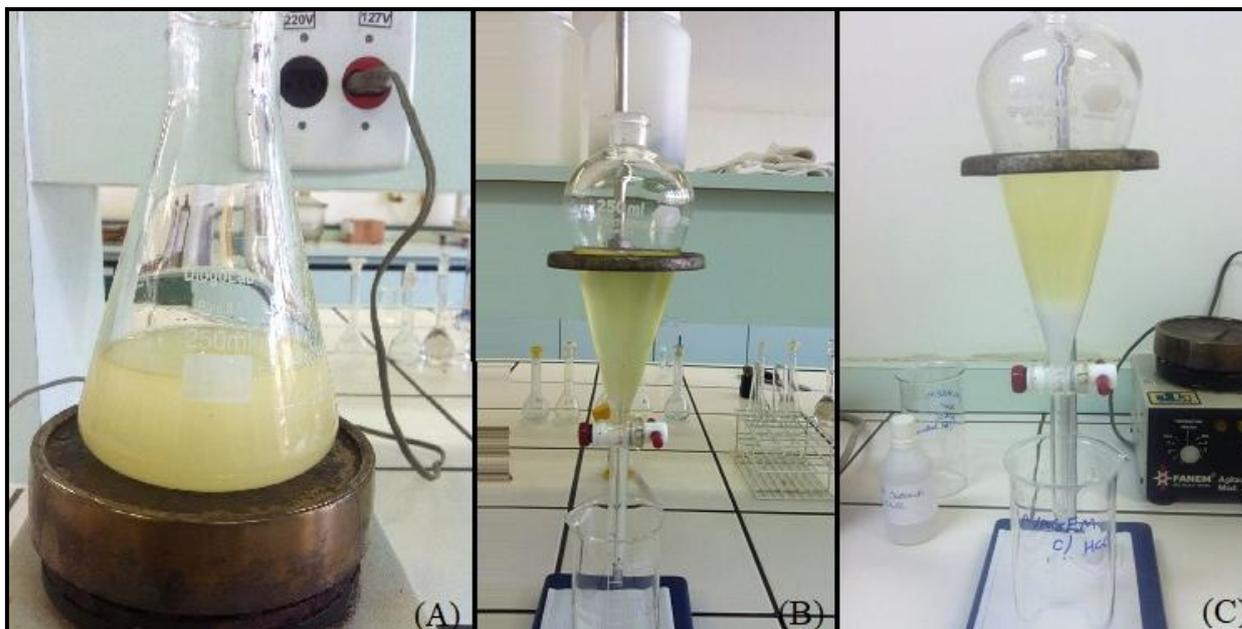
Após a transesterificação iniciou-se o processo de caracterização do óleo, submetendo-o aos ensaios de massa específica, índice de acidez, viscosidade, condutividade térmica e resistividade.

3.3.2-Rota sem aquecimento

Para melhor rendimento no processo de transesterificação do óleo de Licuri de gado, adotou-se a metodologia de Barboza *et al* (2012). Onde para cada 100 g de óleo foi utilizado 28 ml de metanol P.A. e 1% da solução KOH m/m. Inicialmente foi feita a diluição do catalisador (KOH) no metanol sob agitação constante.

Em seguida foi adicionado o óleo e a mistura continuou sob agitação constante de intensidade moderada por 30 min, conforme mostrado na Fig 20 (A). Ao formar a reação, transferiu-se o conteúdo para um funil de separação para decantação, mostrado na Fig 20 (B), onde a glicerina constituinte da fase inferior foi retirada. Logo após iniciou-se o processo de lavagens. Foram 5 lavagens com 5 ml de solução aquosa de ácido clorídrico à 5% (v/v), em seguida mais 5 lavagens de 5 ml com solução saturada de cloreto de sódio, retirando sempre a fase inferior após cada lavagem. Para finalizar foi feita lavagem com 25 ml de água destilada até a fase inferior apresentar-se límpida, ilustrado no Fig 20 (C), e com pH neutro.

Figura 20. Fotos das etapas de Transesterificação sem aquecimento: (A) Mistura reacional sob agitação (B) Decantação (C) Lavagem com HCl



3.4-Análise físico-química

Os ensaios físico-químicos realizados foram os de índice de acidez, massa específica viscosidade, condutividade térmica e resistividade térmica nos óleos nas condições de *in-natura*, transesterificado e transesterificado aditivado com nanopartículas.

3.4.1-Massa específica

A primeira etapa para determinação da massa específica foi à calibração do picnômetro. Para a determinação do volume real, a vidraria com valor de referência de 25,00ml foi pesada em vazio, utilizando uma balança analítica onde as correntes de ar eram evitadas. Em seguida o picnômetro foi pesado com água destilada a temperatura ambiente de 25°C, Sendo assim, a massa do fluido analisado foi calculado como a massa do picnômetro cheio menos a massa do picnômetro vazio, e a massa específica da água a essa temperatura é conhecida e igual a 0,9970 g/ml. Com todas essas informações o volume foi calculado aplicando a Eq. 2

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Eq.(2)

Onde:

ρ = Massa específica [Kg/m³]

m = Massa do óleo [Kg]

V = Volume [m³]

Após a calibração do picnômetro a vidraria foi pesada novamente com os óleos a serem analisados como pode ser visto na Fig 21. A massa específica foi determinada aplicando a Eq. 2.

Figura 21. Fotos do ensaio de massa específica (A) Picnômetro e termômetro, utilizados na determinação da massa específica do óleo de Licuri (B) Determinação da massa específica do LG



3.4.2-Índice de acidez

O método de titulação ácido-base foi usado para determinar o índice de acidez, onde o titulante foi uma solução de hidróxido de potássio 0,1027mol/l preparada utilizando 6,2715g KOH (triturado) e 1000 ml de água isenta de CO₂. A solução foi então padronizada usando 0,2558g de Biftalato de Potássio.

Em seguida uma mistura Éter Etilico/Etanol 2:1 v/v para solubilização de 2g de óleo e adicionada 2 gotas de solução alcoólica fenolftaleína (indicador ácido-base). O fim da titulação se deu quando a solução apresentou uma coloração rósea, indicando que o meio já se encontra alcalina, como mostrado na Fig 22.

Figura 22. Foto das amostras de óleo após a titulação.



O cálculo da determinação do índice de acidez foi feito com base na Eq. 3.

$$IA = \frac{(A - B) * N * 56,1}{W}$$

Eq. (3)

Onde:

IA = Índice de Acidez [mgKOH/gÓleo]

A = Volume de KOH da amostra [l]

B = Volume do ensaio em branco [l]

N = Normalidade do KOH [mol/l]

W = Massa da amostra [g]

56,1= Constante da massa molar do KOH [g/mol]

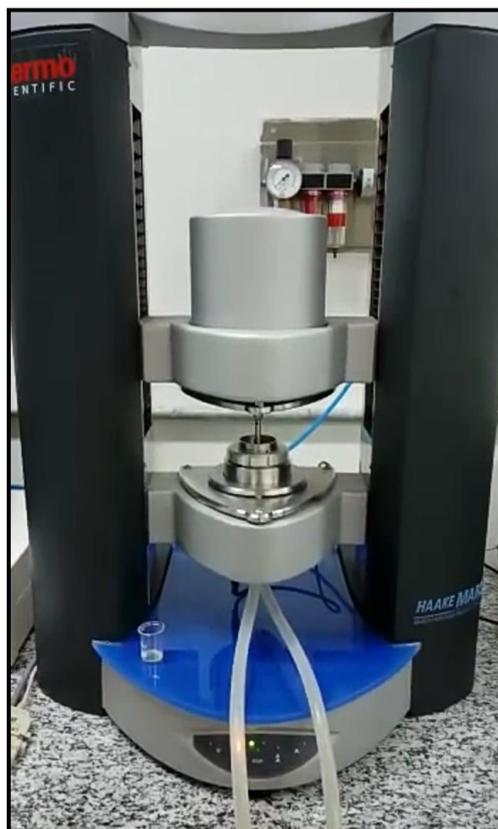
3.4.3-Viscosidade e Comportamento Newtoniano

A viscosidade dinâmica e análise do comportamento do fluido foram realizadas por meio da utilização de um reômetro da marca Haake Mars, modelo Thermo Fisher Scientific.

O primeiro a se verificar foi se o fluido possui um comportamento newtoniano variando a taxa de deformação de $7 (s^{-1})$ a $100(s^{-1})$, com temperatura constante de $25^{\circ}C$.

A viscosidade foi analisada variando a temperatura de 25°C até 90°C, para uma taxa de deformação constante de $10(s^{-1})$ e os pontos foram lidos a cada 1°C. A temperatura de aquecimento foi limitada em 90°C pois o fluido térmico utilizado no reômetro ser água. A Figura 23 apresenta uma foto do equipamento.

Figura 23. Foto do reômetro do Laboratório de Petróleo da UFRN



3.4.4-Conduktividade Térmica

A condutividade térmica e a resistividade térmica foram determinadas através do analisador de propriedades térmicas Decagon Devices, modelo KD2 Pro, conforme pode ser visto na Fig 24. Para realização do ensaio foi utilizado um tubo de ensaio, de modo que o sensor permanecesse o mais vertical possível como indicado no manual e intervalo de medição. Como esse equipamento se baseia no método do fio quente, na especificação de uso do equipamento aborda a necessidade de um intervalo entre uma medição e outra de 15 minutos.

Figura 24. Foto do ensaio de Condutividade e Resistividade (A) Óleo *in-natura* (B) Óleo Transesterificado



3.4.5-Termogravimetria

A Termogravimetria (TG) é uma análise que tem por objetivo avaliar a estabilidade térmica do material. Sendo assim o óleo de Licuri de Gado foi submetido a esse teste nas condições *in-natura* e transesterificado. Esse ensaio foi realizado tendo em vista dois objetivos. O primeiro foi o de confirmar a hipótese levantada a partir da revisão da literatura de que o óleo de Licuri possui maior estabilidade térmica, devido a sua cadeia saturada, quando comparado a outros óleos vegetais. O segundo objetivo foi de confirmar a hipótese levantada a partir da revisão da literatura de que o processo de transesterificação aumenta a estabilidade térmica do óleo.

Para tanto, foi realizado o TG com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50ml/min, no intervalo da temperatura ambiente de 25°C até 700°C.

3.5-Ensaio dinâmico

Após a caracterização físico-química verificou-se a necessidade de avaliar o desempenho do óleo de Licuri de Gado em condições que simulasse uma aplicação, por isso resolveu-se fazer o ensaio dinâmico.

Para realização do ensaio dois corpos sólidos foram submetidos a um movimento relativo enquanto que o óleo analisado é gotejado no contato com objetivo de penetrar no contato, atuar como uma película protetora e assim reduzir atrito e dissipar a energia térmica

gerada durante o ensaio. A variável resposta era a temperatura do contato medida durante o ensaio.

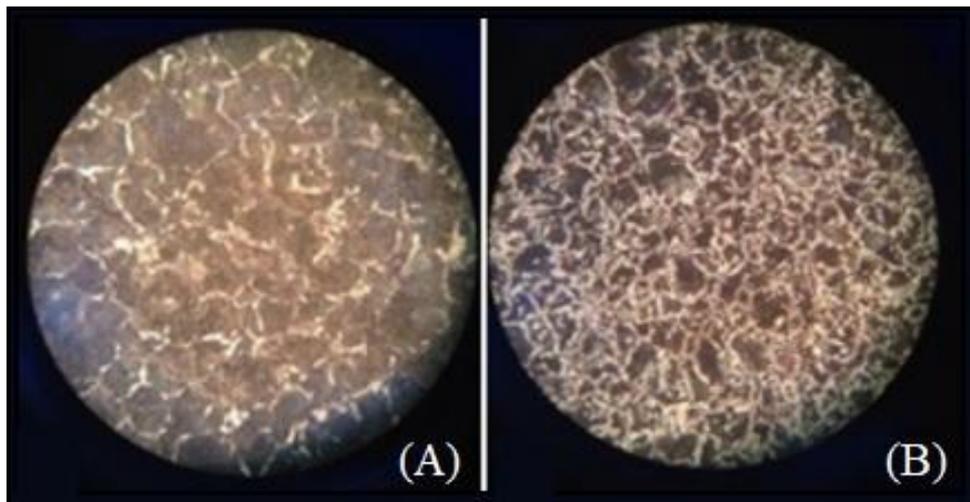
Nesse tópico serão apresentadas todas as etapas necessárias para realização do ensaio dinâmico.

3.5.1-Confeção dos corpos de prova

Com base na revisão realizada, concluiu-se que o tipo de desgaste mais severo, por esse motivo foi selecionado para realização do ensaio tribológico, e que tipo de desgaste ocorre em materiais de durezas distintas. Portanto, para simular esse tipo de desgaste os corpos de prova e contra-corpos foram fabricados com aço 1045 e 1060, respectivamente.

A matéria prima utilizada na confecção dos corpos de prova e contra-corpos foram submetidos à análise da estrutura microscópica, com o objetivo de atestar a especificação dos materiais utilizados neste trabalho. Sendo assim uma pequena amostra de cada tarugo foi retirada e embutida com resina e em seguida lixadas, polidas e atacadas com Nital (Ácido nítrico com álcool 5%) por 10s; sua estrutura foi revelada e visualizada no microscópio conforme Fig 25.

Figura 25. Microestrutura (A) Aço 1045 (B) Aço 1060



Após a certificação do material deu-se início a confecção do contra-corpo na Oficina de Fabricação Mecânica o IFBA - Campus Salvador sobre a orientação do Prof. Raimundo Paranhos e os corpos de prova na e Oficina de Fabricação Mecânica o IFBA - Campus Simões Filho sobre a orientação do Prof. Rui Mota, conforme Fig.26

Figura 26. Fabricação do contra-corpo



Para melhor acabamento superficial, os corpos de prova foram lixados com lixas de SiC nas seguintes granulometrias: #100, #240, #320, #400, #600, #1200. Já os contra-corpos receberam tratamento de retífica 0,5. As especificações do corpo de prova podem ser vistas na Fig 27 e o contra corpo na Fig 28.

Figura 27. Especificação do corpo de prova

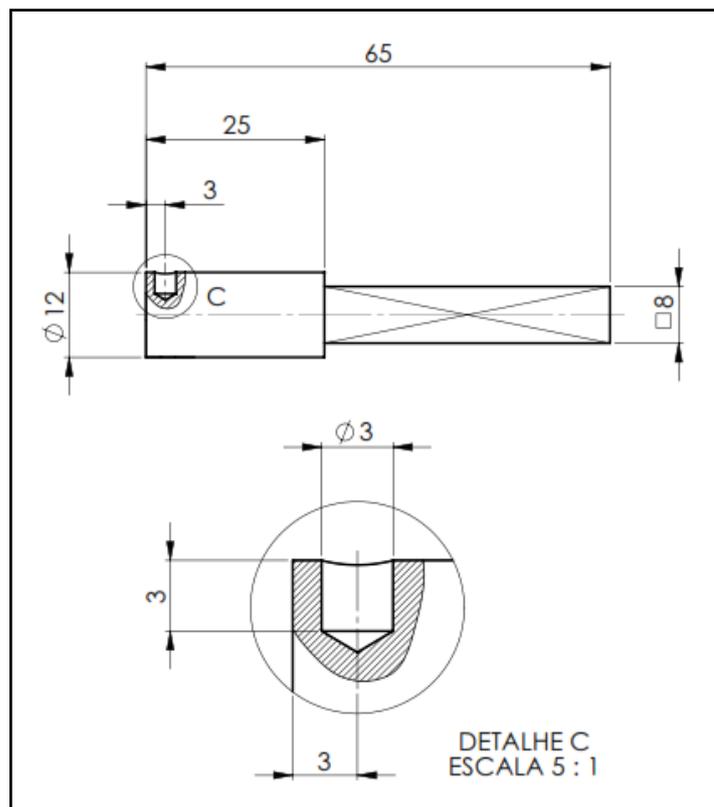
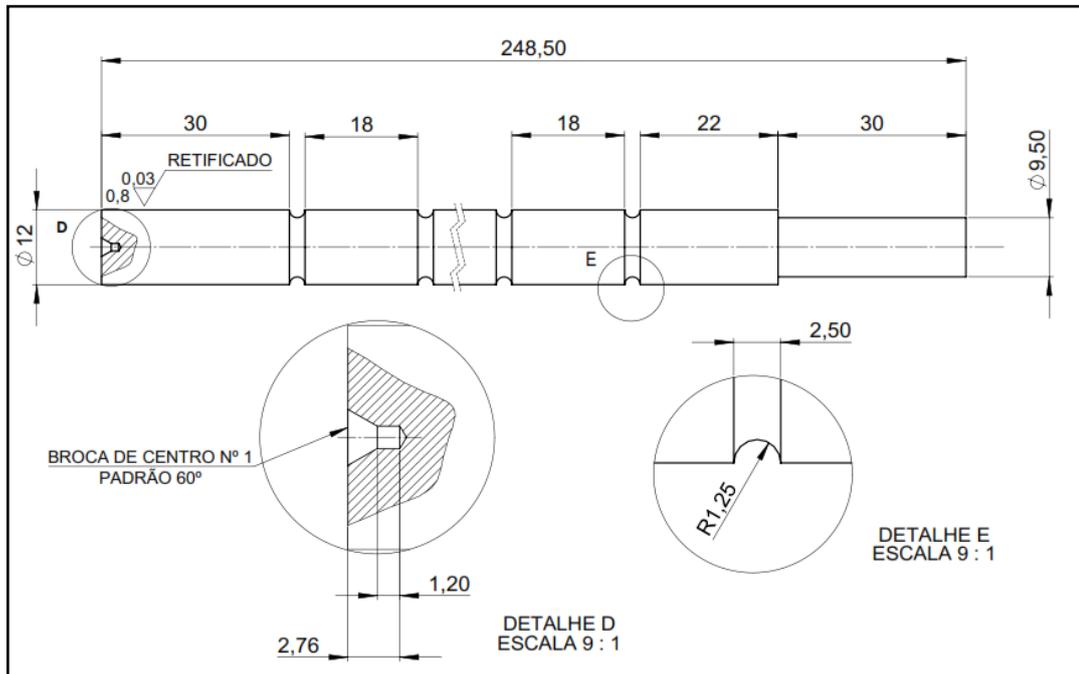


Figura 28. Especificação do contra-corpo



3.5.2 Ensaio cilindro-plano

Após a fabricação dos corpos de prova foram realizados os ensaios tribológicos na configuração cilindro-plano. Um torno mecânico da Oficina de Fabricação Mecânica do DATM foi utilizado. O contra-corpo foi preso na placa do torno e o corpo de prova foi fixado no castelo, com o auxílio de um porta-ferramenta.

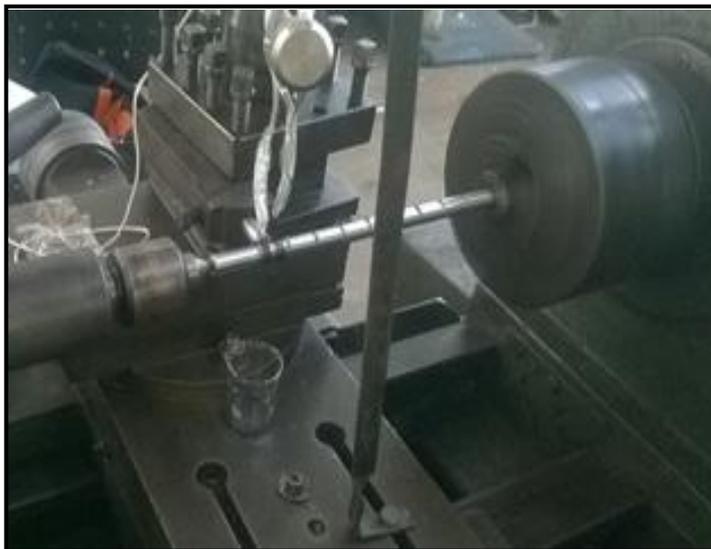
A fim de avaliar a influência da rotação no processo, primeiramente fixou-se a distância percorrida com o mesmo valor de Rodrigues (2013) e o tipo de óleo usado, e variou a rotação em três níveis: 450 rpm, 660 rpm e 1000 rpm. Nesse momento a temperatura do corpo de prova foi aferida por um termopar do tipo K, a cada minuto.

Após avaliar a influência da rotação, constatou-se que para mesma distância e vazão a temperatura aumenta conforme a rotação aumenta. Por esse motivo fixou-se a rotação em maior valor, 1310 rpm, à distância continuou fixa e variou os óleos em três níveis: *in-natura*, transesterificado e transesterificado aditivado. Nessa etapa do ensaio a temperatura do corpo de prova era aferida por um termopar do tipo K, a cada segundo, por meio de um *datalogger*.

A revisão da literatura apresentou o regime de lubrificação, caracterizado por um filme lubrificante menor do que rugosidade combinada das duas superfícies, permitindo o contato sólido-sólido. Logo se conclui que esse regime possui a condição de trabalho mais severa, e para simular-ló foi fixada a vazão em uma gota por minuto e controlada por um gotejador do

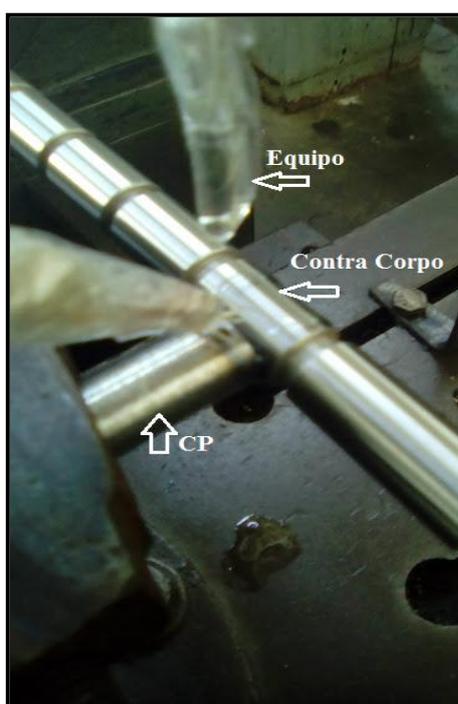
tipo equipo conforme Rodrigues (2013) e Cavalcanti (2014). As massas dos corpos de prova foram medidas, antes e depois do ensaio, em uma balança de precisão para se determinar a quantidade de massa perdida. A Figura 29 ilustra o ensaio realizado.

Figura 29. Foto do torno no momento do ensaio tribológico.



Para melhor compreensão do ensaio, a Fig. 30 mostra o detalhe do contato entre o contra-corpo e o corpo de prova.

Figura 30. Detalhe do contato no momento do ensaio tribológico.



4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados todos os resultados dos ensaios realizados para caracterizar as nanopartículas, bem como os ensaios de caracterização físico-química e tribológica do óleo de Licuri de Gado nas condições *in-natura*, transesterificado e transesterificado aditivado com as nanopartículas. A discussão será fomentada ao realizar uma análise comparativa com artigos encontrados na literatura e dos dados apresentados a fim de validar os resultados aqui apresentados.

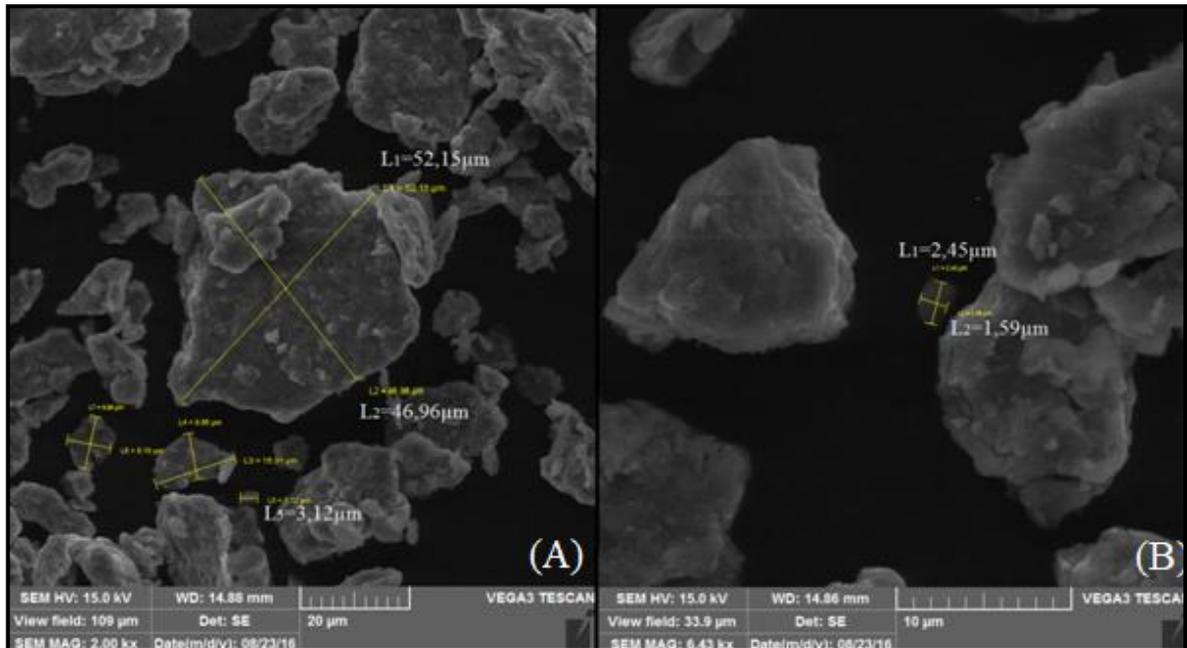
4.1-PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

A preparação das nanopartículas ocorreu por dois métodos, o método de moagem e o dos precursores poliméricos, a fim de avaliar o método que obteria o melhor refino do grão. Sendo assim, além deste tópico apresentar os resultados das nanopartículas obtidas através dos dois métodos, também será avaliado os resultados de um método em relação ao outro, além da análise comparativa com artigos encontrados na literatura e com isso determinar qual apresentou melhor resultado.

4.1.1 - Nanopartículas por moagem

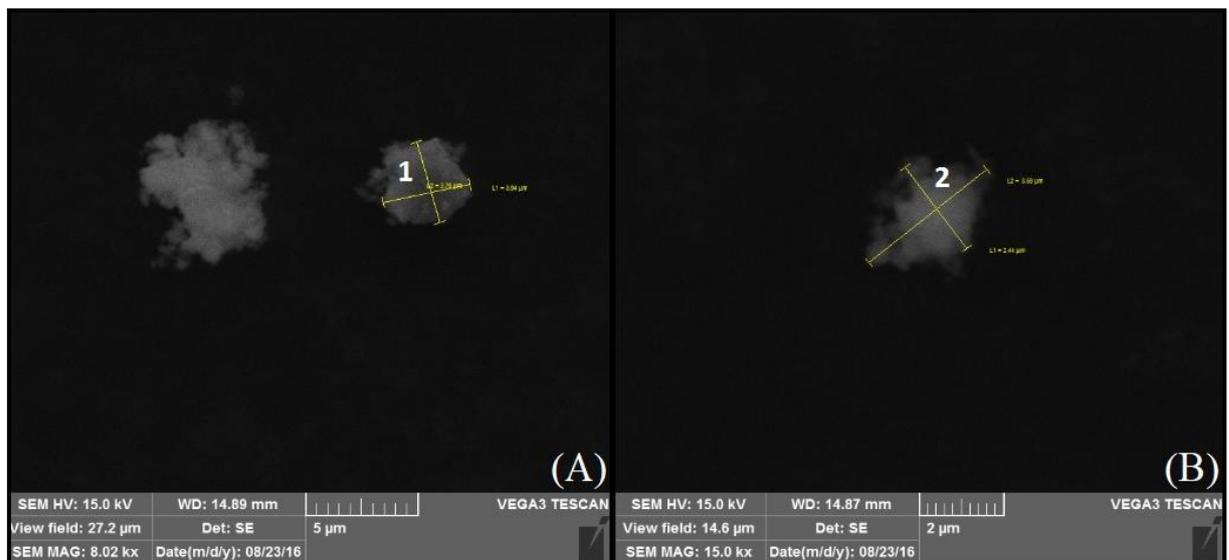
Nas imagens obtidas pelo MEV para observar o tamanho das partículas moídas a 800 rpm durante 30 minutos, mostradas nas Fig. 31 e Fig 32. As partículas ficaram em tamanho micrométrico, isso se deve aos parâmetros da Moagem de Alta Energia - MAE como: tempo e velocidade de rotação. A MAE é caracterizada pela micro soldagem das partículas, ou o que Carvalho, J (2013) chama de soldagem a frio, que resulta no aumento do grão. Torres e Schaefer (2009) também abordaram a discussão da aglomeração dos grãos, esse pode ter isso outro fator que dificultou o refino do grão. A Figura 31 mostra a imagem do MEV das partículas de alumínio

Figura 31. MEV das partículas de alumínio com ampliação de 6000x (A) e 2000x (B).



Na Figura 31 os grãos cujas dimensões foram medidas estão indicados pelas linhas de cota e além do tamanho micrométrico, as partículas apresentaram formas irregulares, característica do processo de MAE. As formas irregulares estão mais perceptíveis nas partículas de silício, como pode ser visto na Fig 32.

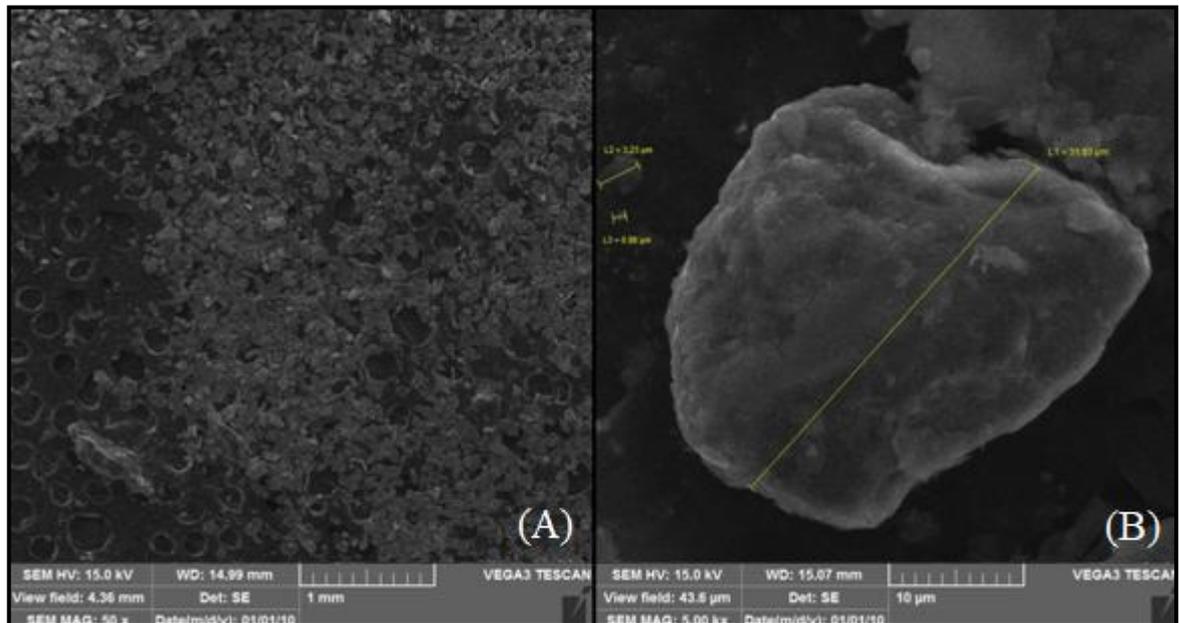
Figura 32. MEV das partículas de silício com ampliação de 8000x (A) e 15000x (B)



Ao analisar a Fig. 31 e a Fig 32 conclui-se que não se trata de um corpo rígido e sim um aglomerado de pós. Quando se trata do tamanho de partícula, é importante levar em conta

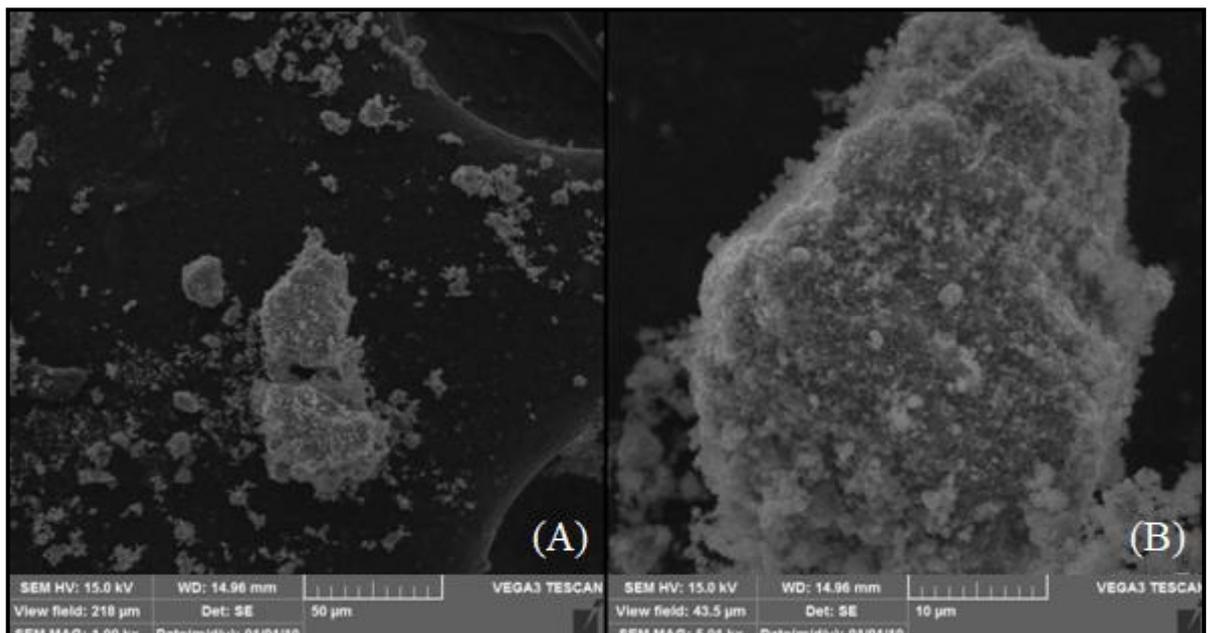
a distribuição das dimensões de partículas, do ponto de vista das propriedades finais. Por isso que foi realizada a segunda etapa da moagem e após 6h o resultado está nas Fig 33 e Fig 34.

Figura 33. MEV das partículas de Al após 6h de moagem, com ampliação de 50x (A) e 5000x (B)



Ao analisar a Fig.33 percebe-se um aumento do grão após a segunda etapa da moagem. Mesmo fenômeno percebido na Fig. 34.

Figura 34. MEV das partículas de Si após 6h de moagem, com ampliação de 1000x (A) e 5100x (B)



Portanto, ao analisar a Fig 33 e a Fig 34 concluí-se que a hipótese levantada inicialmente de trabalhar com uma menor rotação e inserção de um intervalo na moagem para dissipação de energia térmica como solução para evitar a re-soldagem e por consequência o aumento no tamanho do grão, não foi sustentada.

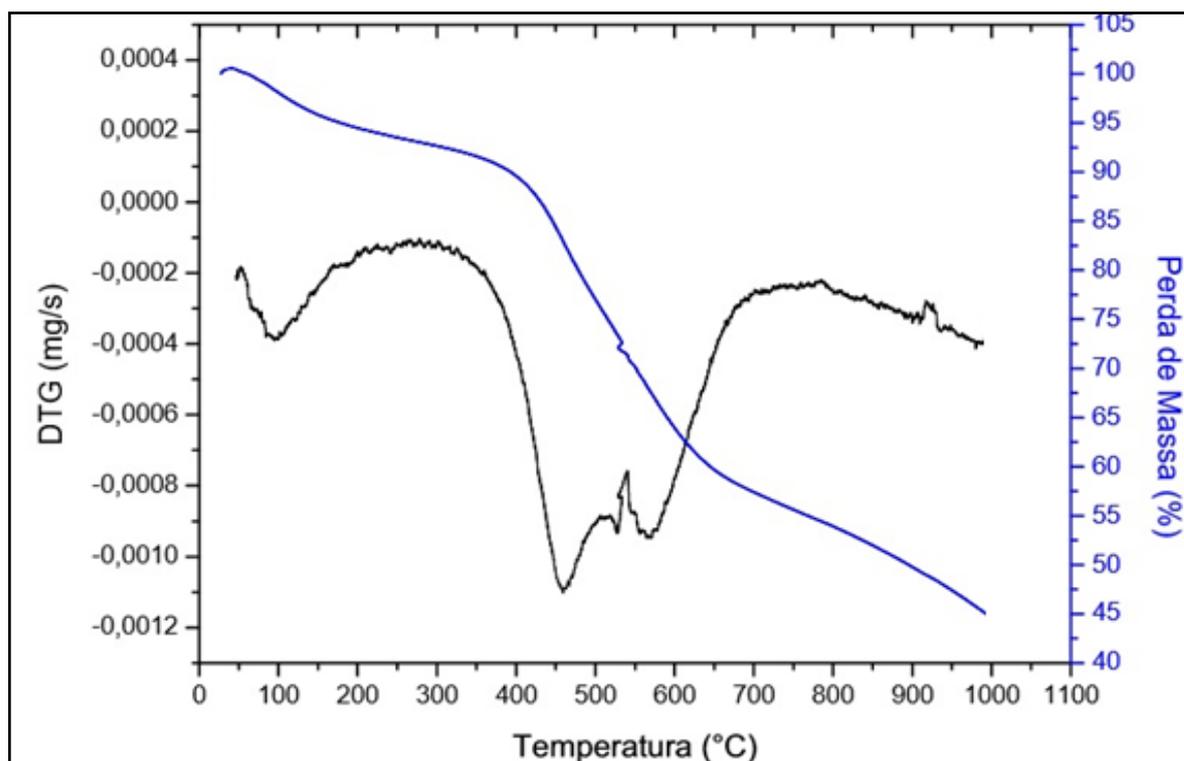
Pelas imagens do MEV é perceptível que se trata, ainda, de um aglomerado de partículas, principalmente na imagem do silício, logo não houve melhorias na segunda etapa da moagem, mesmo com o uso do aditivo e o tempo de resfriamento as partículas continuam em escalas micrométricas.

Por isso foi estudado um novo método de obtenção das nanopartículas, e segundo a revisão da literatura o que apresentou resultados satisfatórios foi o método dos precursores poliméricos.

4.1.2-Precusores Poliméricos

Antes da confecção das nanopartículas de óxidos foi feita uma análise termogravimétrica do *puff* resultante do aquecimento a 400°C da resina polimérica. O objetivo é avaliar a perda da massa orgânica e com isso determinar a temperatura de calcinação. A Figura 35 mostra o resultado da Termogravimetria (TG) do alumínio.

Figura 35. Termogravimetria do *puff* do alumínio

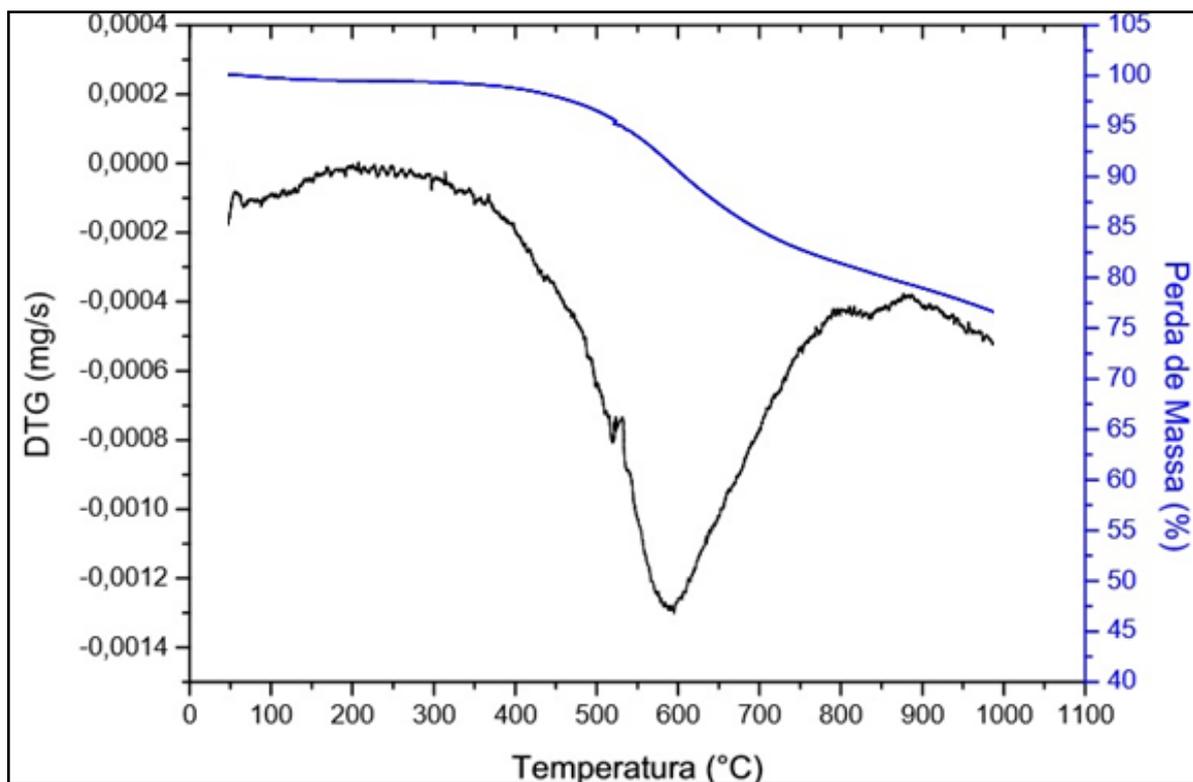


O perfil do gráfico da Fig 35 apresenta uma queda da massa em função do aumento da temperatura. Como não houve perda de massa nula, ou seja, a massa não ficou constante, pode-se inferir que após a temperatura de 1000°C há possibilidade de perda de massa devido a tendência do gráfico.

Atribui-se esse comportamento ao uso do fluxo nitrogênio durante o ensaio. Mesmo assim percebe-se uma alta porcentagem de massa perdida entre as temperaturas de 400°C e 650°C. Utilizando o mesmo gás durante o TG Silva, M (2016) sintetizou óxidos de alumínio a partir de esferas híbridas e mostrou através do TG que a maior perda de material orgânico ocorreu entre 400°C e 500°C devido oxidação da matéria orgânica.

Já a perda de massa do *puff* de cobre foi bem menor do que o de alumínio. Mesmo apresentando um comportamento de queda, devido o gás inerte, enquanto que o alumínio tinha apenas 45%, ao chegar à temperatura limite do ensaio, a amostra de cobre ainda tinha aproximadamente 75% da sua massa inicial, como pode ser visto na Fig 36.

Figura 36. Termogravimetria do *puff* de cobre.



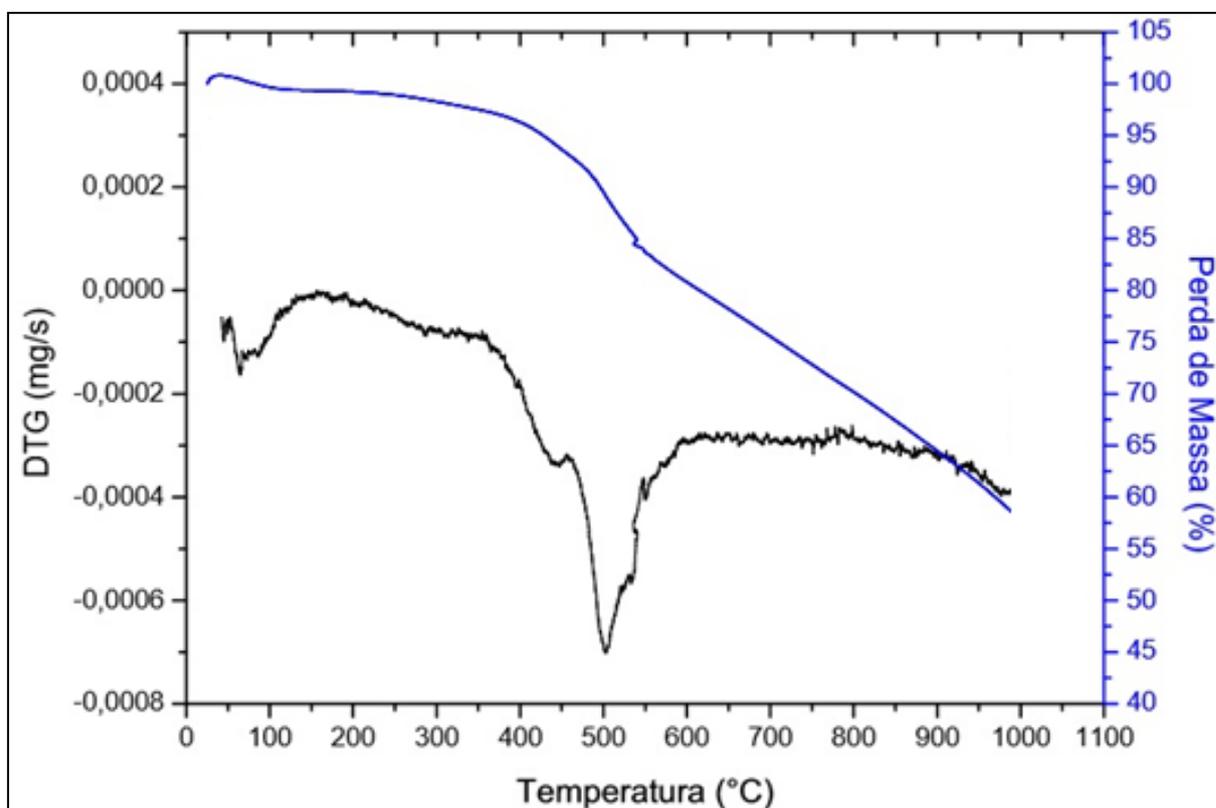
Lee *et al* (2008) apresentou análise térmica sob gás Nitrogênio (N_2) e ar para nanopartículas de cobre. Sob a atmosfera de N_2 verificou-se uma perda de massa de 7,4% até 600°C, cujo autor associou a massa dos orgânicos voláteis. Quando submetido ao ar observou-se um ganho de massa em 20% até 180°C. Neste trabalho, para a temperatura de 600°C, o *puff* de cobre apresentou um percentual de perda de massa igual a 9,39%, mas que seria maior caso o gás utilizado fosse um gás oxidante como o

ar ou o próprio oxigênio. Apesar do cobre começar a oxidar quando submetido a temperaturas baixas a estrutura mais estável do cobre é o COBRE (I) que só é possível temperatura acima de 800°C (PATNAIK, 2003). Na temperatura de 800°C a porcentagem de perda de massa foi 18,57%.

Um ponto a se observar na Fig 36 é que, diferente do alumínio, a perda de massa do cobre é suave, havendo um patamar quase constante até a temperatura próxima a 500°C, depois houve um ponto de queda que pode ser comprovada confrontando a linha da DTG.

Essa queda mais suave também foi verificada no início do ensaio do *puff* de zinco, sendo que ficou mais acentuada a partir de 400°C e ao chegar a 500°C a queda teve um perfil aproximadamente linear comprovada pelo patamar quase constante da DTG, com presença de alguns ruídos como apresentado na Fig 37.

Figura 37. Termogravimetria do *puff* de zinco.



Zanatta (2009) utilizou o método polioli variando o sal precursor e o tempo de preparação do Óxido de Zinco (ZnO). Para o acetato de zinco o autor apresentou a curva de TG e DTG com perfil similar ao apresentado na Fig 37. Ao se utilizar nitrato como sal precursor só se obteve ZnO após submeter a amostra a temperatura de 600°C durante um ensaio de TG com fluxo de ar sintético. Mas o composto antes do aquecimento apresentou uma perda de massa de 50% até 600°C.

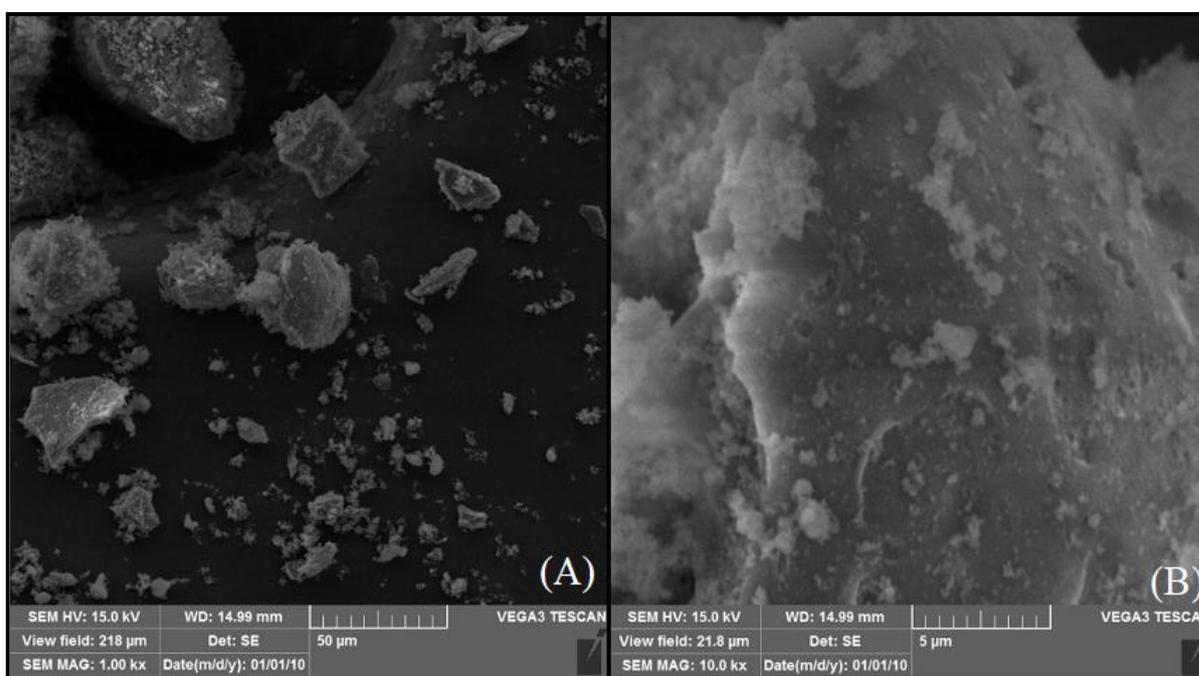
Como os três materiais apresentaram tendência de queda de massa após a temperatura de 1000°C e que a porcentagem de perda de massa foi baixa devido ao gás utilizado no ensaio. Já que

Lessing (1989 *apud* Galvão 2010) disse que a temperatura de calcinação varia entre 300°C e 900°C e era necessária uma temperatura acima de 800°C para atingir o estágio mais estável do cobre, a temperatura de calcinação fixada em 900°C.

Uma vez fixada à temperatura foi iniciada a calcinação do *puff* dos três materiais, um de cada vez para não haver contaminação das amostras. Após a calcinação o material foi caracterizado por meio de MEV, EDS e DRX e Cálculo do tamanho do cristalito.

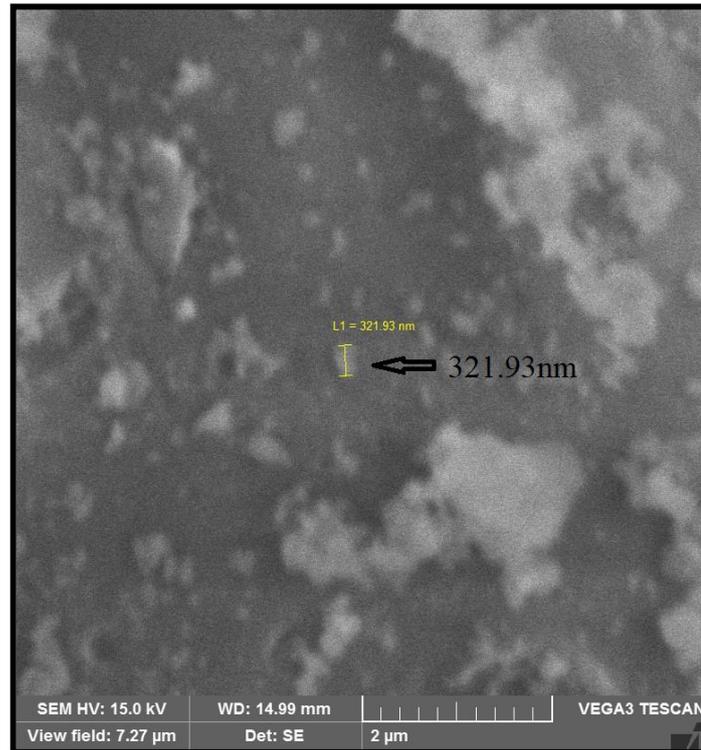
A Figura 38 mostra a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do óxido de alumínio, e pode-se observar que as nanopartículas apresentam uma forma irregular e uma estrutura plana.

Figura 38. MEV do óxido de alumínio aglomerados. (A)1000x e (B)10000x



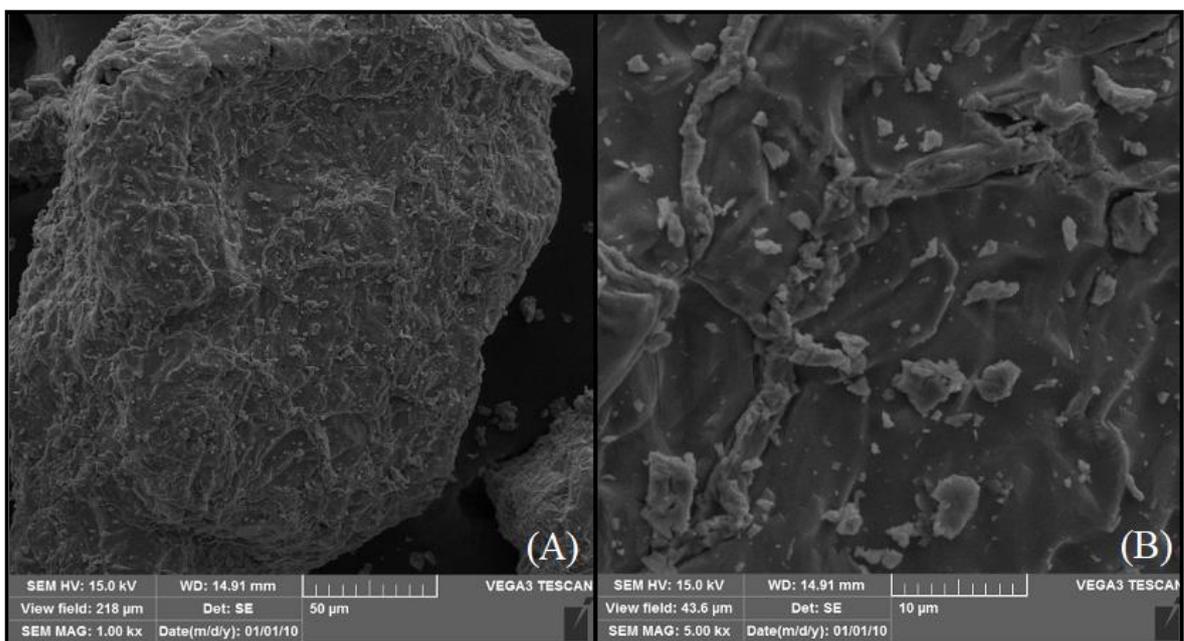
A Figura 39 mostra a ampliação do MEV em 30 mil vezes, onde foi possível fazer a medição de um dos grãos. Em relação ao tamanho dos grãos formados a partir das partículas aglomeradas pode-se dizer que o pelo método dos precursores poliméricos apresentou resultado satisfatório quando comparado ao método de moagem, pois houve uma mudança na escala de medição dos grãos, que saiu de micrométrico para nanométrico.

Figura 39. MEV do óxido de alumínio mostrando tamanho dos grãos



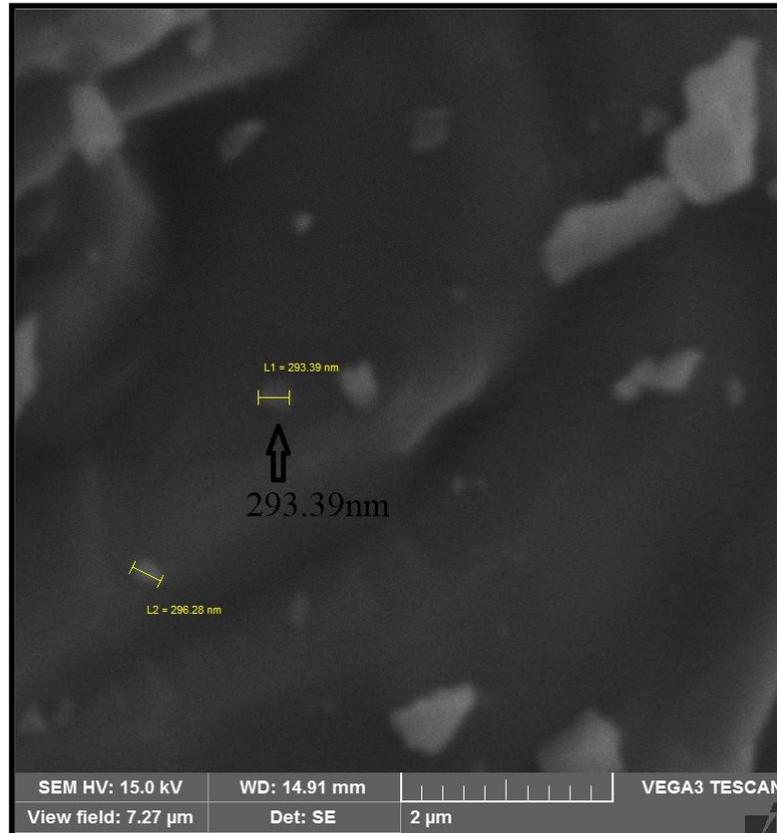
As nanopartículas de óxido de cobre apresentaram uma estrutura irregular e plana, assim como o alumínio, como pode ser visto na Fig 40, Mas ao observar a Fig 36 (A) percebe-se uma maior aglomeração das partículas do que na Fig 34 (A).

Figura 40. MEV do óxido de cobre aglomerados. (A)1000x e (B)5000x



A Figura 41 mostra a imagem do MEV ampliada 30mil vezes e a indicação de medição de um dos grãos, que apresentam um refino do grão, tanto comparado ao método de moagem como comparado ao óxido de alumínio obtido pelo precursores poliméricos. No entanto houve uma tendência maior de aglomeração.

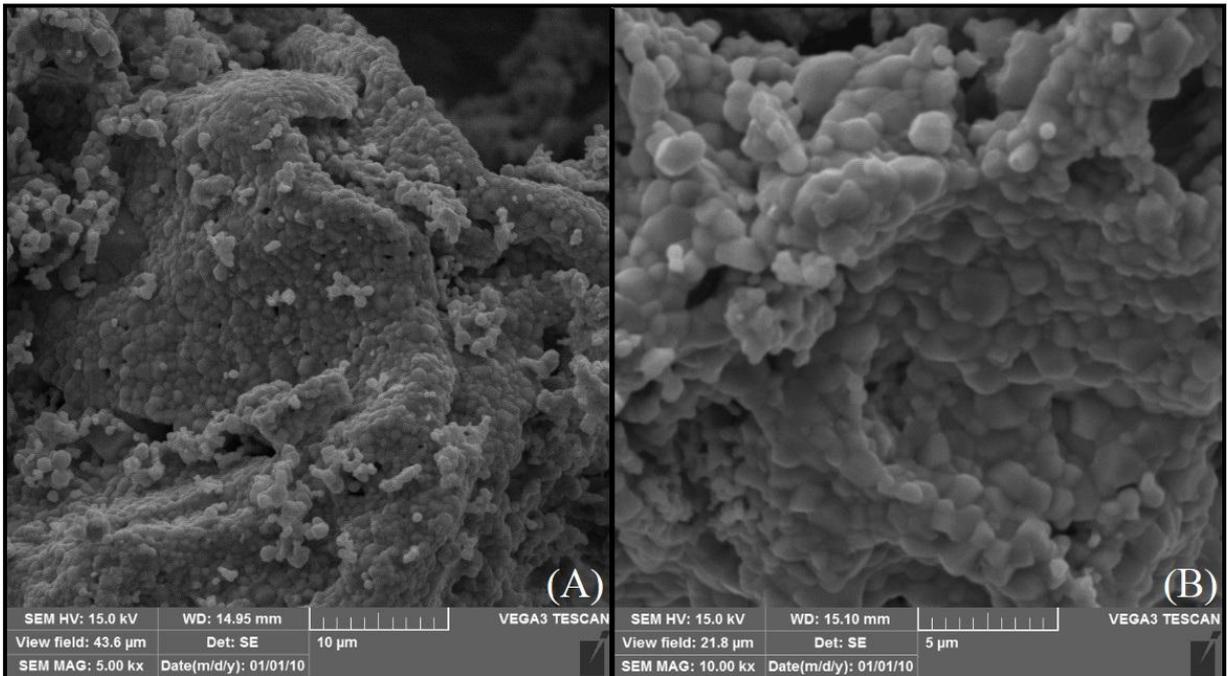
Figura 41. MEV do óxido de cobre mostrando tamanho dos grãos



Para aplicação como aditivos de um nanolubrificante a geometria irregular e plana, percebida nas amostras do Al_2O_3 e CuO não é interessante pois dificulta a interação do óleo lubrificante com a parte sólida.

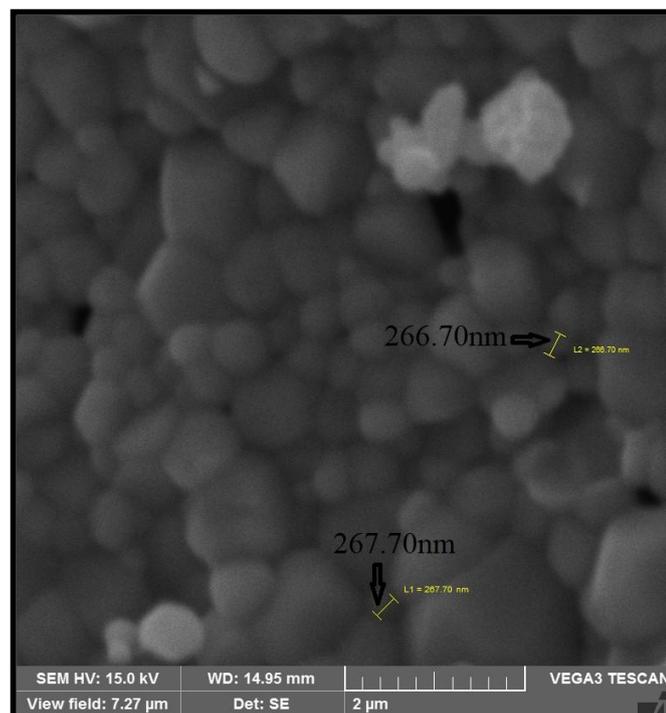
Já as nanopartículas de óxido de zinco apresentaram geometria diferente das outras, mais uniforme, com estrutura esférica e contorno de grão mais definido como pode ser visto na Fig 42.

Figura 42. MEV do óxido de zinco aglomerados. (A)5000x e (B)10000x



A Figura 43 mostra o MEV ampliado 30mil vezes e o tamanho de dois dos grãos, com valores menores do que aqueles apresentados nas Fig 39 e Fig 41 que corroboram com a ideia de que o método conhecido como Pechine possibilita a síntese de grãos com refino maior do que os produzidos pelo método de moagem.

Figura 43. MEV do óxido de zinco mostrando tamanho dos grãos



Os formatos arredondados das partículas de zinco é a geometria mais interessante para aplicação em nanolubrificantes, pois estruturas arredondadas diminui o atrito e contribui para interação entre o lubrificante e a parte sólida, devido o ângulo de molhabilidade.

Quanto ao tamanho no grão é possível observar, em todas as microscopias apresentadas o estado de aglomeração dos materiais, como apresentado em Assis *et al* (2014). Isso é uma característica do método dos precursores poliméricos. Observa-se também que nas imagens cujo aumento é de 30mil vezes as mesmas estão desfocadas, isso é devido a uma limitação do aparelho utilizado que permitiu determinar o tamanho do grão somente indicado nas figuras. No entanto isso não quer dizer que aquele seja o tamanho da partícula, e sim do grão, o aglomerado de partículas. O tamanho da partícula será definido pela equação de Scherrer.

Durante a produção das nanopartículas pode haver contaminação em alguma etapa, por tanto para avaliar a composição é feito a análise de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS).

O EDS possui uma instabilidade quando o elemento oxigênio é considerado durante a análise podendo apresentar erro na proporção quando considerado esse elemento. Como as amostras são de óxidos achou-se viável avaliar sem e com a presença do oxigênio. As Figuras 44, 45 e 46 apresentam os resultados sem considerar o oxigênio.

Figura 44. Espectro alumínio determinadas por EDS para o sistema Al_2O_3 , sem considerar o oxigênio

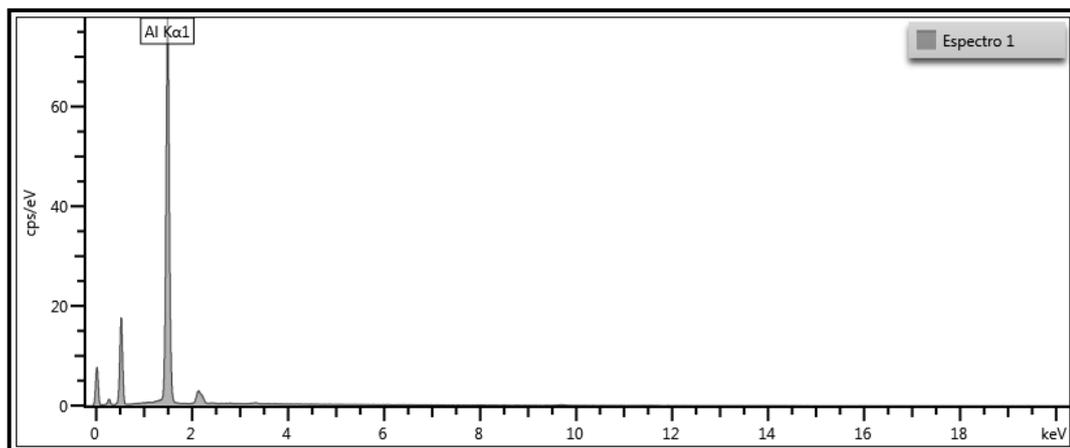


Figura 45. Espectro cobre determinadas por EDS para o sistema CuO, sem considerar o oxigênio

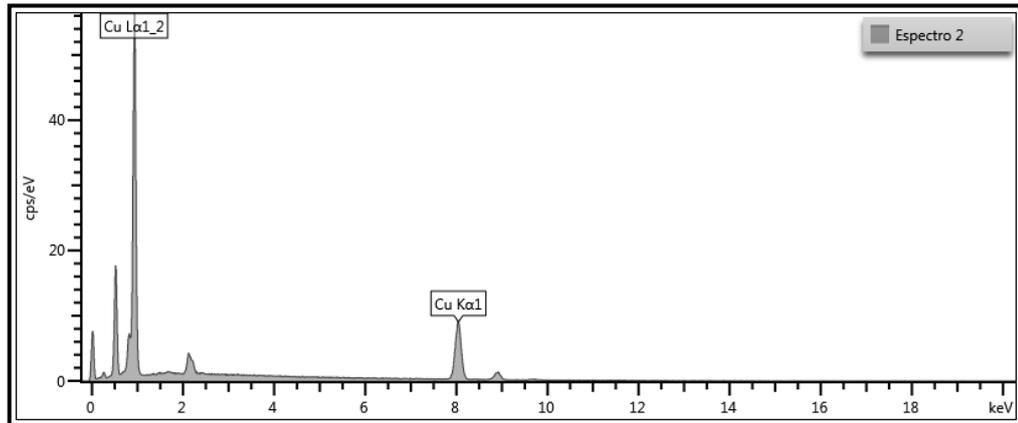
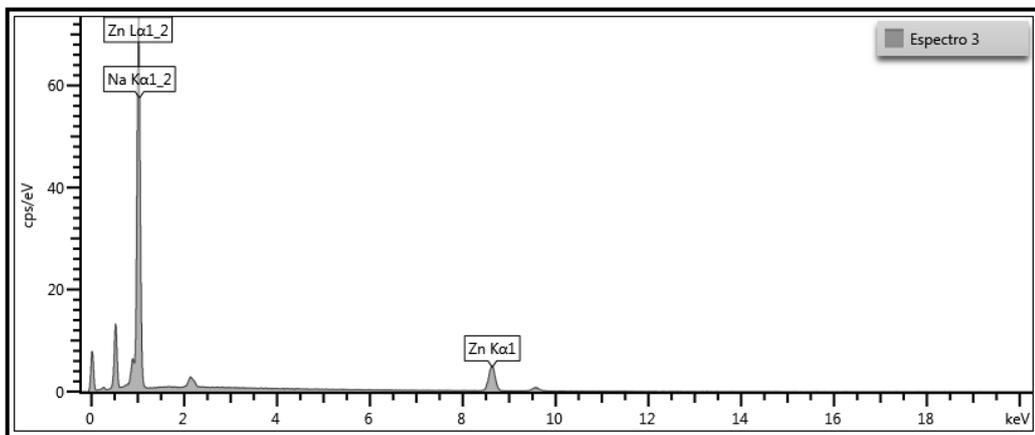


Figura 46. Espectro zinco determinadas por EDS para o sistema ZnO, sem considerar o oxigênio



As Figuras 47, 48 e 49 apresentam os resultados do EDS considerando o oxigênio. Embora as proporções sejam diferentes, ao comparadas com os resultados desconsiderando o oxigênio, o importante nesse ensaio é atestar os elementos constituintes das amostras.

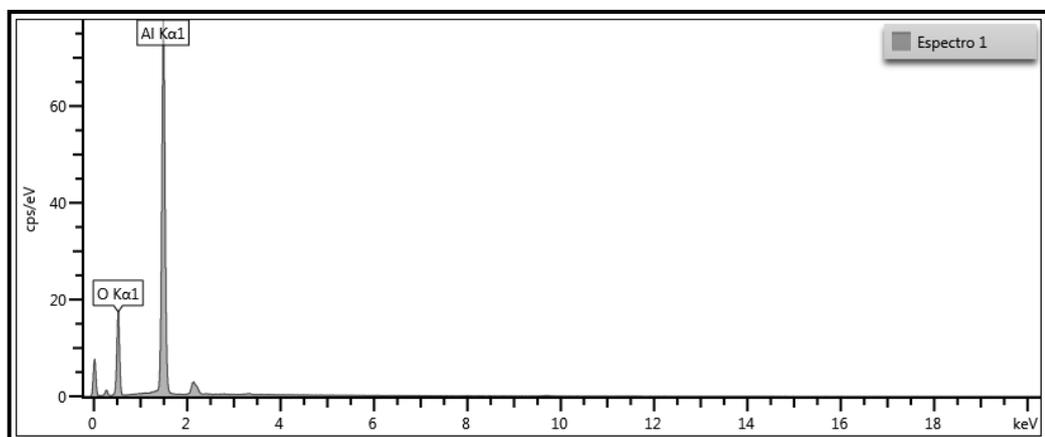
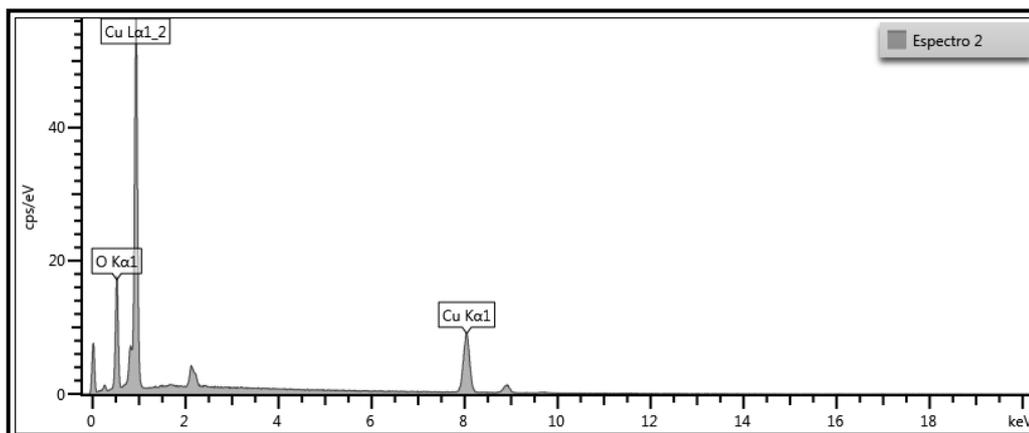
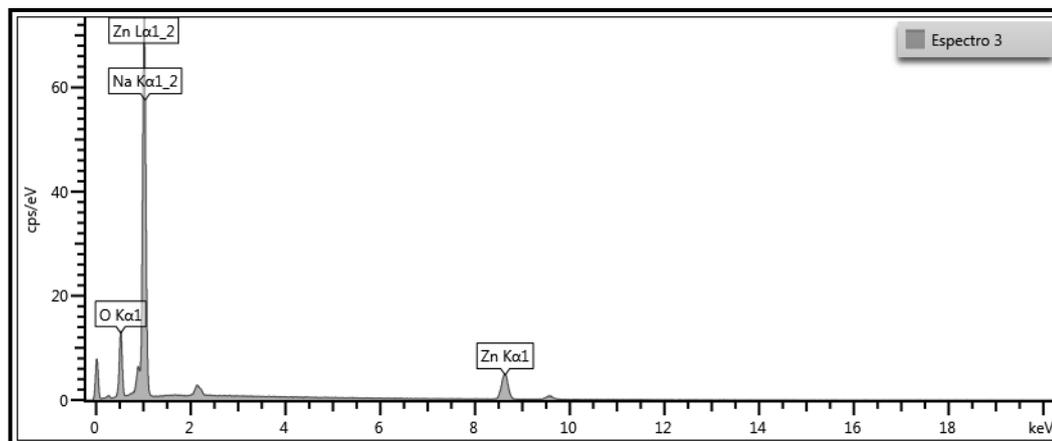
Figura 47. Espectro alumínio determinadas por EDS para o sistema Al₂O₃, com oxigênio

Figura 48. Espectro cobre determinadas por EDS para o sistema CuO, com oxigênio



No caso do ZnO o EDS mostrou a presença de sódio, como apresentado na Fig 49, esse elemento não era esperado mas é comum aparecer contaminação de elementos presentes no ambiente de trabalho, como a proporção foi pequena esse valor foi desprezado.

Figura 49. Espectro zinco determinadas por EDS para o sistema ZnO, com oxigênio



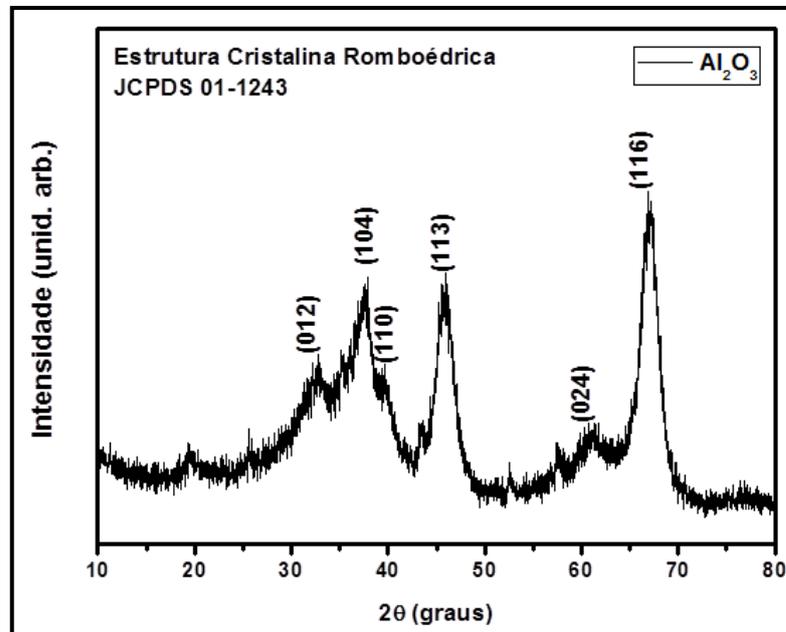
Além da composição das amostras, outra análise importante após a calcinação é a Difratomia de Raio-X (DRX) para verificar se a estrutura do material é cristalina, além de fornecer as variáveis para aplicação da Equação de Scherrer.

Sendo assim, a partir da análise no DRX foi possível identificar os picos cristalinos ao relacionar intensidade relativa e a posição do pico no difratograma. As Figuras 50,51 e 52 mostram os difratogramas já com a indicação da carta padrão usada e do plano cristalino correspondente a cada pico.

Como pode ser observado na Fig 50 a amostra de Al_2O_3 apresentou-se parcialmente cristalina com estrutura cristalina romboédrica. Isso ocorreu porque a temperatura usada para calcinação só permite oxidação de aproximadamente 68% das nanopartículas de alumínio de

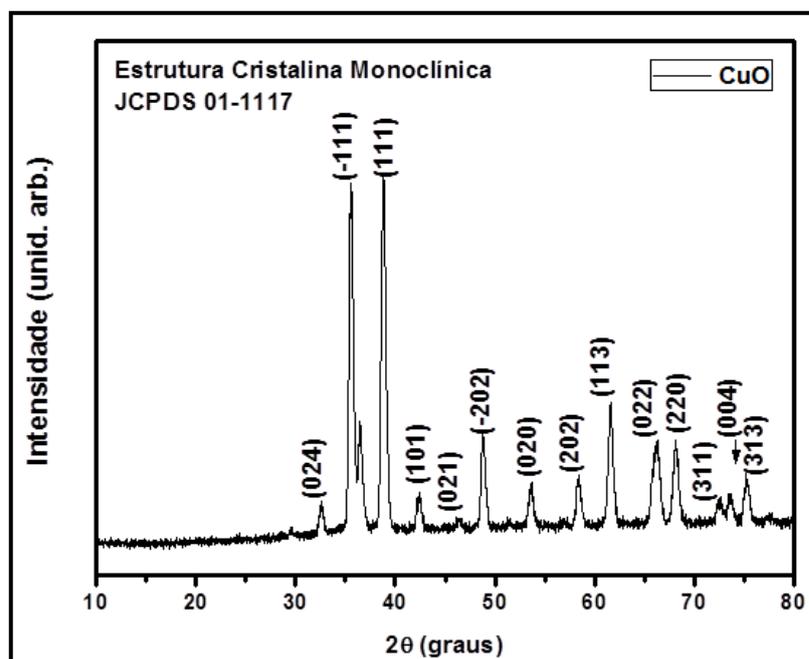
acordo com Park *et al.* (2005) e Silva, M (2016) afirmou que a fase mais estável do óxido de alumínio é após a temperatura de 1100°C.

Figura 50. Difratoograma do Al_2O_3



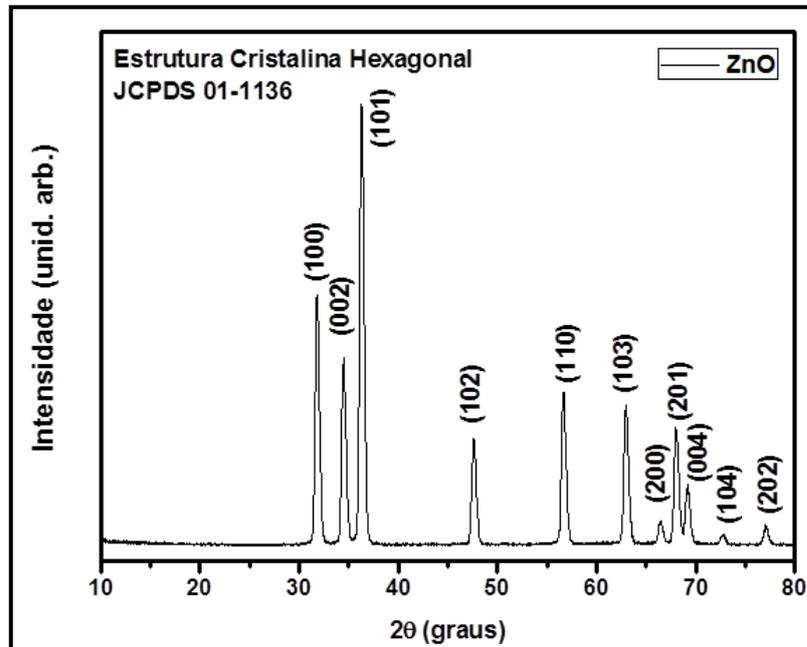
Já o difratograma da Fig 51 apresentou um perfil cristalino e uma estrutura monoclinica. Esse comportamento era esperado, pois Patnaik (2003) disse que após a temperatura de 800°C o cobre já está oxidado e na forma mais estável

. Figura 51. Difratoograma do CuO



O difratograma do óxido de zinco apresentado na Fig 52 também apresenta uma estrutura completamente cristalina e hexagonal.

Figura 52. Difratograma do ZnO



Cavalcante *et al.* (2015) avaliou nanopartículas de ZnO calcinadas à 400°C e 800°C mas só obteve estrutura cristalina na segunda temperatura que, apesar da carta de referência ser diferente, o difratograma foi similar ao deste trabalho ocorrendo divergência em apenas um plano cristalino.

O DRX fornece as informações necessárias para o cálculo do tamanho do cristalito. Para aplicação da Eq. 2.1 foi usado o valor da constante K igual a 0,9; o mesmo valor utilizado por Assis *et al* (2014).

A Tabela 2 mostra o resultado do cálculo do tamanho do cristalito a partir dos parâmetros fornecidos pelo difratograma, do pico de maior intensidade. As informações coletadas do pico de maior intensidade são aquelas que resultarão em um maior tamanho do cristalito.

Tabela 2. Valores dos parâmetros usados na Equação de Scherrer e o valor do tamanho do cristalito.

Amostra	Planos	2θ (°)	cos θ (°)	β (°)	β (rad)	δ (nm)
Al ₂ O ₃	116	67,0469	0,8336694	1,036	0,018081	9,20604
CuO	-111	35,5188	0,9523486	0,1378	0,002404	60,58731
ZnO	101	36,2806	0,9502999	0,12	0,002094	69,7244

O Al_2O_3 apresentou menor valor de nanopartícula, no entanto, como óxido de alumínio estava parcialmente cristalino, acredita-se que não houve energia térmica suficiente para oxidação completa dos cátions e formação completa dos cristalitos. De acordo com Lessing (1989 *apud* Galvão 2010) a temperatura de calcinação varia entre 300°C e 900°C , como a temperatura utilizada neste trabalho foi 900°C uma hipótese para o óxido de alumínio não ter cristalizado completamente é o fator tempo pode ter sido insuficiente.

Portanto, com base nos resultados apresentados concluiu-se que as nanopartículas de óxido de zinco são as mais indicadas para aditivção do óleo, pois apresentaram melhor tamanho de grão, dentro do perfil cristalino, e geometria favorável para melhor interação com o óleo.

4.2- Transesterificação

4.2.1-Rota com aquecimento.

Foram realizadas quatro tentativas de transesterificar o óleo de Licuri não obtendo sucesso, pois nos processos de lavagem houve formação de grande quantidade de sabão, com característica pastosa, sendo necessário realizar a separação do óleo e do sabão por meio da centrifugação para conseguir amostra do óleo que foi transesterificado. Deste modo, tornou-se inviável, devido ao tempo e gasto de reagentes, utilizar um método com rendimento de 10%.

Por isso buscou-se na literatura um novo método de transesterificação que com uma taxa de sucesso maior.

4.2.2-Rota sem aquecimento

Na rota sem aquecimento o tempo de processo é maior devido à reação e as sucessivas lavagens, porém torna-se um processo de menor custo, pois a quantidade de reagentes utilizada é menor além da eliminação do consumo de energia. Devido às perdas nas etapas de separação das fases ocorreu uma perda de óleo de aproximadamente 25%, um rendimento bem maior do que aquele obtido por meio da rota com aquecimento. Portanto o método de Barboza *et al* (2012) foi utilizado na reação de transesterificação dos óleos analisados a seguir.

4.3-Análise físico-química

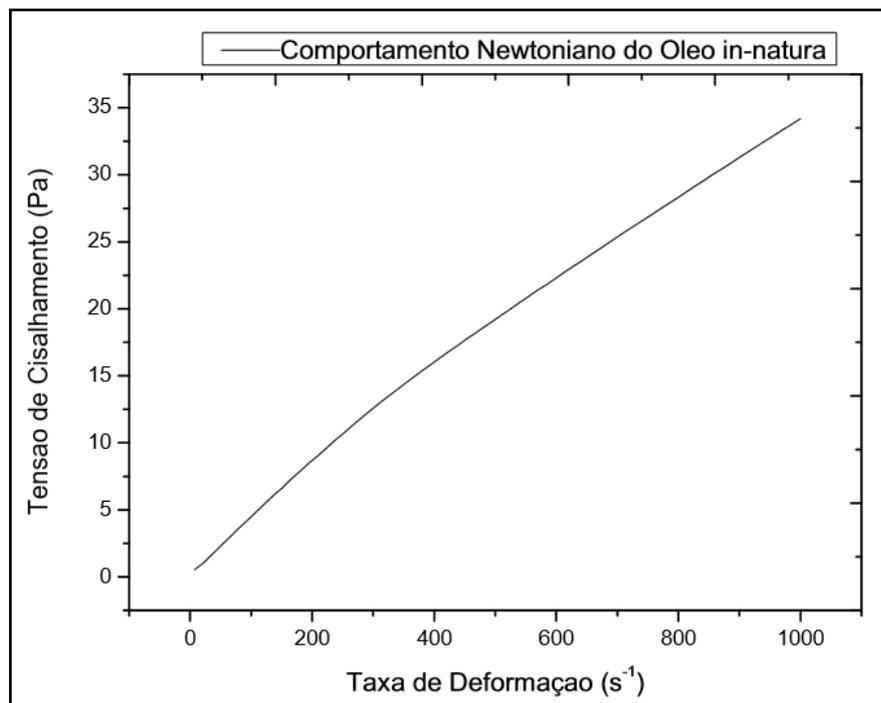
Neste tópico serão apresentados todos os resultados, assim como serão levantadas todas as discussões acerca dos dados obtidos a partir dos ensaios realizados para caracterização físico-química do óleo de Licuri de Gado nas condições *in-natura*, transesterificado e transesterificado aditivado.

4.3.1-Licuri de Gado *in-natura*

Inicialmente foi feita uma análise reológica do óleo de Licuri de Gado a fim de verificar se o mesmo tratava-se de um fluido newtoniano, além de conhecer a curva de viscosidade do mesmo.

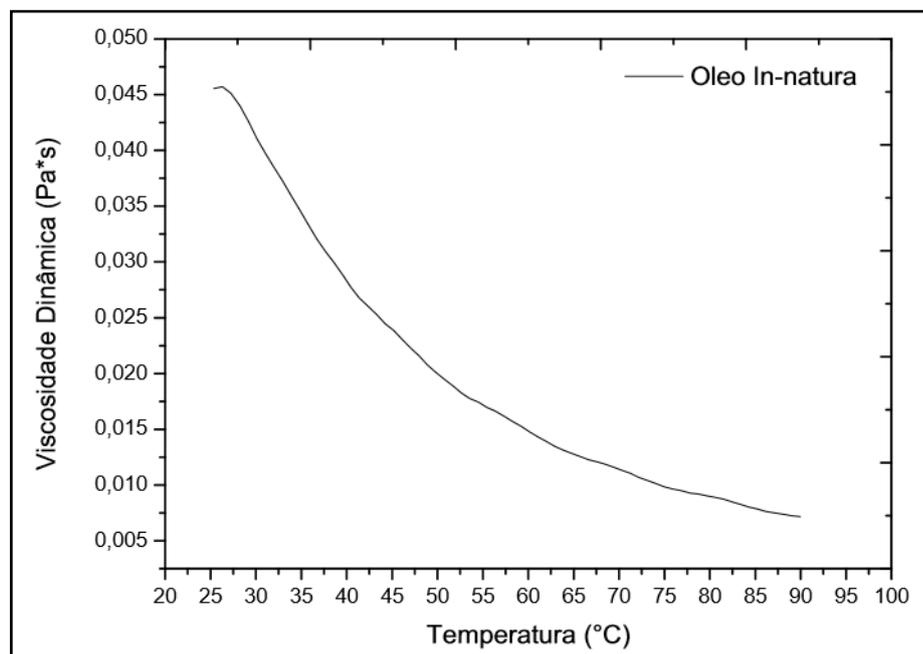
A Figura 53 mostra o perfil linear da curva Tensão versus Deformação, com R^2 igual à 0,9952, comprovando que o óleo comporta-se com um fluido newtoniano.

Figura 53. Comportamento newtoniano do óleo de Licuri de Gado *in-natura*.



A Figura 54 ilustra o comportamento da viscosidade em função da temperatura. O ideal seria trabalhar também na temperatura de 100°C, contudo isso não foi possível devido às limitações do banho termostático disponível. Todavia é possível realizar uma comparação com os óleos vegetais e os lubrificantes comerciais disponíveis na literatura.

Figura 54. Comportamento da viscosidade do óleo de Licuri de Gado *in-natura*.



A Figura 54 apresenta um perfil de uma equação potencial com um erro quadrado de 0,9926. Aos 45,18°C houve uma queda na viscosidade de aproximadamente 50%, havendo uma redução na queda até chegar ao mínimo de 0,007Pa.s com temperatura de 89,95°C.

Comparando os valores da viscosidade dinâmica e o comportamento apresentado na Fig 54 com o comportamento dos diversos óleos apresentados no livro do Çengel e Cimbala (2015) verificou-se que o valor da viscosidade do OLG à 80°C é aproximadamente igual à viscosidade do SAE 10 a mesma temperatura, no entanto a equação da curva é diferente o que faz com que os outros pontos se distanciem, devido a queda brusca do OLG.

Quando comparado com o óleo de castanha de caju, apresentado por Rodrigues *et al* (2010), o óleo de Licuri de Gado apresentou valor menor, na ordem de quase 10 vezes a diferença já que a viscosidade do óleo citado é de 0,107 Pa.s, para temperatura de 40°C. Já Cavalcanti (2014), para mesma temperatura de 40°C apresentou valor de aproximadamente 0,03 Pa.s, quando convertido de cP.

Deste modo, dentro da literatura é possível compreender que o OLG possui maior capacidade ao escoamento o que é um ponto importante para determinadas aplicações como, por exemplo, para indústria metal mecânica devido contato na interface ferramenta-peça.

Além das propriedades reológicas outras propriedades fisicoquímicas são importantes para a caracterização do óleo, e essas estão apresentadas na Tab. 3.

Tabela 3: Média e do desvio padrão para as análises físico-químicas do óleo *in natura*.

PROPRIEDADE	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
Massa específica (25°C) (g/ml)	0,9173	0,000018
Índice de acidez (mgKOH/g)	3,707	1,206
Condutividade térmica (25°C) (W/mK)	0,156	0
Resistividade térmica (25°C) (°C cm/W)	639,3	0,4

Baseado nos resultados obtidos em laboratório, verificou-se que os valores de massa específica menores valores apresentados por outros óleos vegetais como pode ser visto em Rodrigues *et al* (2010). Todos os ensaios físico-químicos deste trabalho foram realizados sob temperatura do ambiente de 25°C, e, embora Rodrigues *et al* (2010) apresentou massa específica de 0,9856 g/cm³ sob temperatura ambiente de 26°C, isso não afeta a conclusão que o óleo de Licuri de Gado possui massa específica menor do que o óleo da castanha de caju. Já quando comparado com o óleo da carnaúba apresentado Cavalcanti (2014), cujo valor é de 0,9139 g/cm³, pode-se dizer que os valores são próximos.

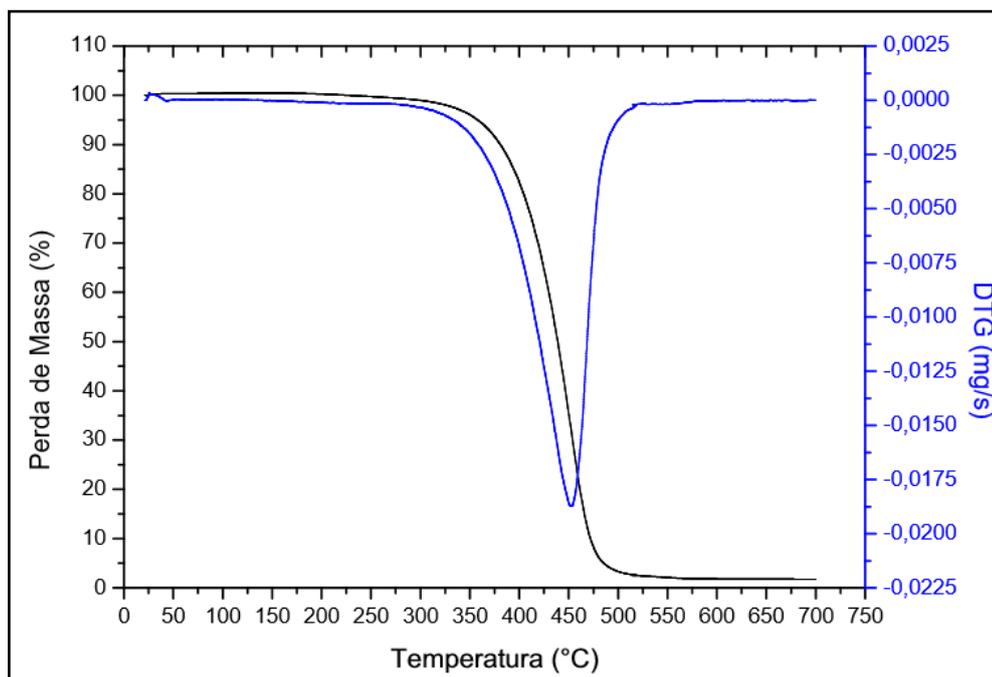
A condutividade térmica foi bem próxima dos óleos vegetais, segundo a literatura. Pode ser evidenciado ainda, comparando os óleos de LG com o Fluido de Corte Comercial (FCC), apresentado por Rodrigues (2013), o valor de condutividade do LG é maior que o FCC, caracterizando-o como melhor dissipador de calor.

O óleo de Licuri de Gado apresentou um baixo índice de acidez, quando comparado a óleos vegetais apresentados nas literaturas já citadas assim como o fluido de corte comercial, de base mineral, apresentado por Rodrigues (2013), mas quando comparado ao óleo de carnaúba trabalho por Cavalcanti (2014) ele apresentou um valor na ordem de 10 vezes maior.

A acidez de um óleo vegetal está relacionada ao tempo de exposição do fruto. Como o Licuri de Gado é um fruto que não há qualquer tipo de controle de qualidade, podendo esta há dias ou há meses no pasto no momento que for catado, é compreensiva a acidez elevada. Porém isso dificulta comparação com outros artigos da literatura, por isso o ensaio de acidez deve está associado à análise de estabilidade térmica.

Por isso foi feita a análise Termogravimétrica (TG) com o auxílio da Derivada da TG (DTG), que tem o objetivo de auxiliar a compreensão dos gráficos de TG e identificar reações sobrepostas, pois cada pico corresponde a uma reação. A Figura 55 mostra a mostra o gráfico resultante dos ensaios de TG e DTG.

Figura 55. Gráfico TG e DTG do Óleo Licuri de Gado *in-natura*.



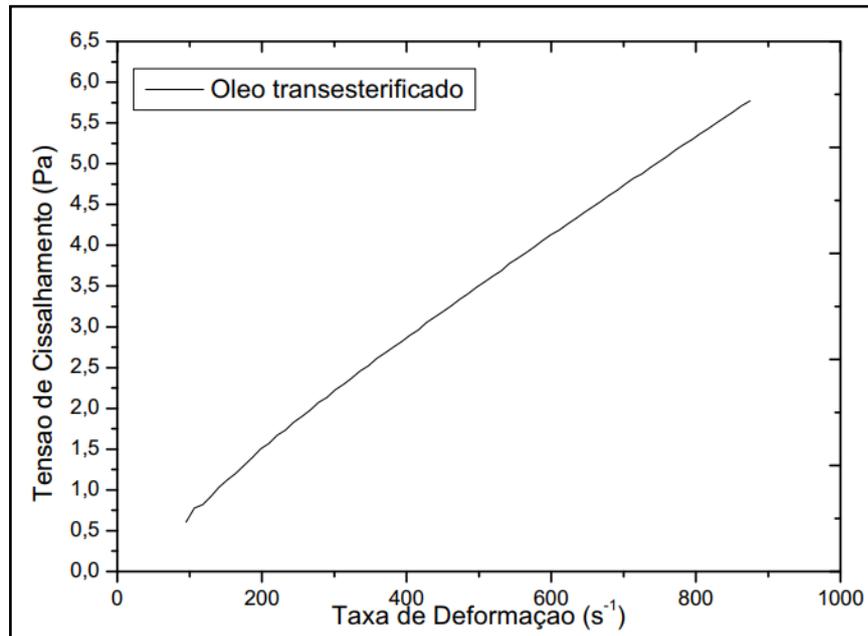
Miranda (2011) avaliou a estabilidade térmica do óleo de Licuri e concluiu que ele possui uma boa estabilidade, pois até as temperaturas de 210°C a variação mássica era insignificante. Até 350°C a variação de massa é tão pequena que ao observar na Fig 58 a região de temperatura até esse limite, o perfil apresenta-se quase que constante. Até 350°C tem-se uma perda de apenas 4% da massa inicial, porém após essa temperatura a curva de queda passa a ter uma inclinação mais acentuada. Apesar disso o óleo de Licuri continua sendo uma boa fonte de matéria prima, pois sua cadeia saturada retarda a oxidação.

4.3.2- Óleo de Licuri de Gado transesterificado

Após a transesterificação os mesmos ensaios realizados no óleo *in-natura* foram realizado no Óleo de Licuri de Gado Transesterificado – OLG.T.

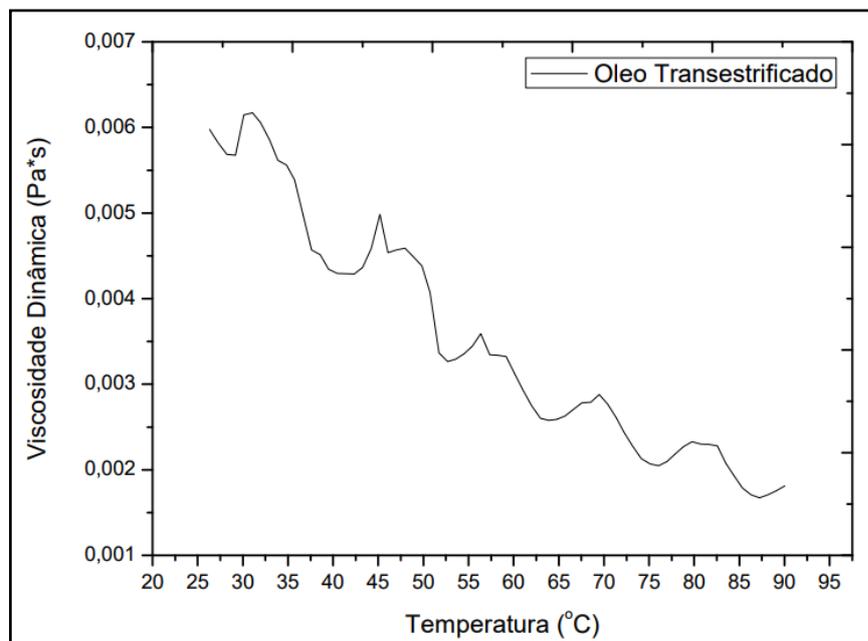
A Figura 56 mostra a curva tensão-Deformação onde o perfil se apresenta linear mantendo o comportamento newtoniano mesmo após a transesterificação, com R^2 de 0,9961.

Figura 56. Comportamento newtoniano do óleo de Licuri de Gado transesterificado.



Após a transesterificação o óleo manteve o comportamento newtoniano, já o comportamento da viscosidade divergiu bastante do perfil do fluido natural. Como pode ser visto na Fig 57 a viscosidade caiu com o aumento da temperatura como esperado, no entanto, houve picos de queda e de aumento brusco.

Figura 57. Comportamento da viscosidade do óleo de Licuri de Gado transesterificado.



Ao analisar a curva do gráfico apresentado na Fig 60 verificou-se que a equação que melhor descreve o comportamento da viscosidade é uma equação exponencial, porém o R² foi

de 0,885. Esse baixo valor é devido os picos que necessitam de um tratamento de dados específico para *outlier*, uma área da estatística para eventos raros.

Mas ao comparar os valores de forma pontual, para temperatura de 26°C a viscosidade foi igual, dentro apenas do erro estatístico, ao valor do éster de soja apresentado por Rodrigues (2013) que foi de 0,006 Pa.s enquanto do óleo de Licuri de Gado transesterificado foi de 0,0059 Pa.s. Santos, N (2008) avaliou a viscosidade a viscosidade do óleo de Babaçu transesterificado por rota metílica e etílica e para temperatura de 40°C apresentaram valores de 0,00343 Pa.s e 0,003 Pa,s, respectivamente, ambos inferiores ao valor do óleo de Licuri de Gado transesterificado que foi igual à 0,00429 Pa.s

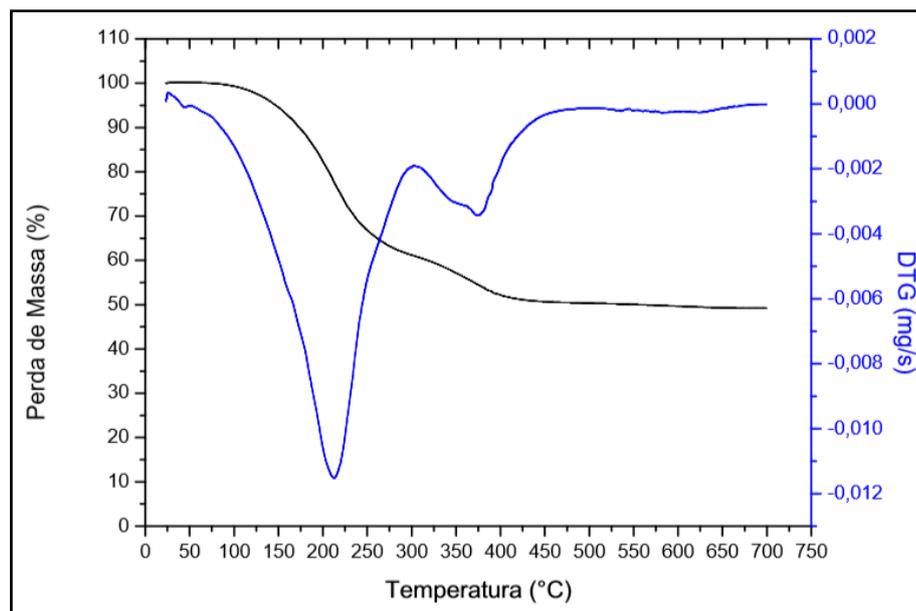
A Tabela 4 apresenta os valores das propriedades físico-químicas após a transesterificação, determinados para uma temperatura ambiente de 25°C.

Tabela 4. Média e do desvio padrão para as análises físico-químicas transesterificado.

PROPRIEDADE	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
Massa específica (25°C) (g/ml)	0,8806	0,0002
Índice de acidez (mgKOH/g)	0,6880	0,0995
Condutividade térmica (25°C) (W/mK)	0,1483	0,0006
Resistividade térmica (25°C) (°C cm/W)	674,83	1,91

Após a transesterificação foi observado que a condutividade térmica e resistividade não mostraram muita alteração nos resultados, a redução foi de aproximadamente 5%. Entretanto foi observado que o índice de acidez apresentou valores inferiores aos do óleo *in-natura*. A massa específica foi reduzida como esperado. Além das propriedades apresentadas na Tab 4 foi realizada análise de TG e DTG no óleo transesterificado, como pode ser visto na Fig 58.

Figura 58. Gráfico de TG e DTG do Óleo de Licuri de Gado transesterificado.



Se comparados gráficos das Fig 58 e 55 percebe-se que o perfil mudou, não houve a queda brusca de massa e sim uma perda de massa gradual. Ao analisar o DTG da Fig 58 compara-lo com o da Fig 55 percebe-se que os eventos, da primeira figura citada, ocorreram a temperaturas mais baixas, distinguindo a porcentagem de massa perdida, assim como a temperatura a qual a massa não mais variou.

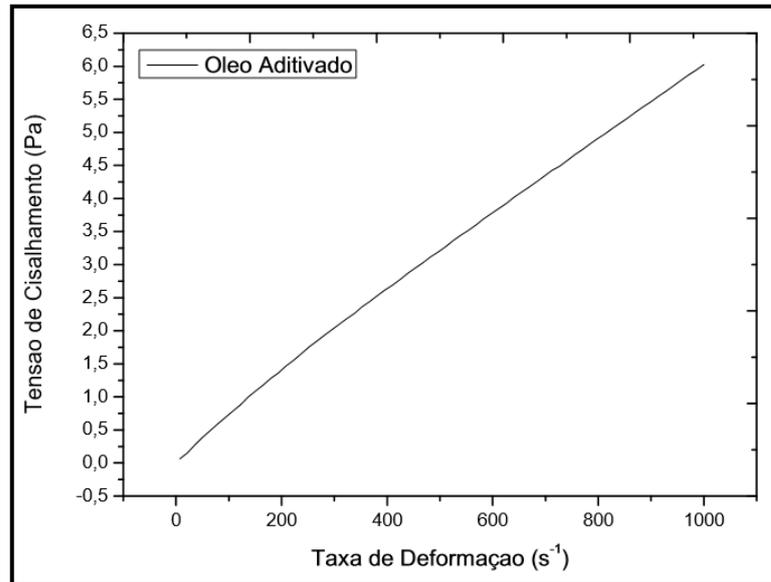
A 400°C, o óleo de Licuri de Gado transesterificado, estava com aproximadamente 50% da sua massa inicial e ao término no ensaio essa porcentagem praticamente não variou. Isso é explicado pelo processo de transesterificação que quebra a cadeia de triglicerídeo retirando parte da matéria orgânica, que é a responsável pelo alto poder oxidativo do óleo. Sendo assim pode-se concluir que a transesterificação contribuiu para o aumento da resistência à oxidação do óleo.

4.3.3-Licuri de Gado transesterificado e aditivado

Após a conclusão que as Nanopartículas – NP's de óxidos de zinco apresentaram as melhores propriedades para aditivação, as mesmas foram adicionadas com uma proporção de 0,5% em massa sob agitação mecânica, no óleo de Licuri de Gado transesterificado, pela rota sem aquecimento, formando um nanolubrificante. Em seguida todos os ensaios foram repetidos para a nova configuração do óleo que será chamado neste trabalho de óleo aditivado.

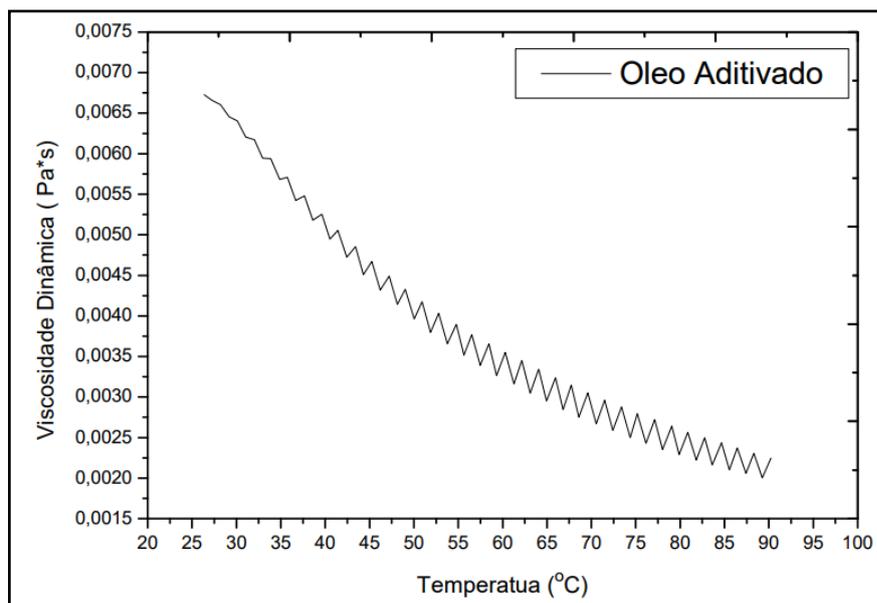
A Figura 59 mostra que mesmo após a adição das NP's o óleo transesterificado, agora aditivado, continua a ter o comportamento newtoniano, pois apresenta um R^2 de 0,9987 quando ajustado a uma função linear.

Figura 59. Comportamento Newtoniano do óleo de Licuri de Gado aditivado.



O óleo de Licuri de Gado aditivado continuou apresentando o comportamento de fluido newtoniano. Por outro lado, a viscosidade apresentou um perfil divergente daqueles apresentados nas Fig 54 e 57, veja na Fig 60.

Figura 60. Comportamento da viscosidade do óleo de Licuri de Gado aditivado com as NP's de ZnO



A viscosidade caiu com o aumento da temperatura, mas com perfil diferente do óleo *in-natura* e do transesterificado. A equação que melhor se ajusta ao perfil mostra na Fig 59 é de uma função polinomial com R^2 de 0,9889, esse valor representa um ajuste com pequena margem de erro, mesmo com a variação da viscosidade.

A frequência de picos e vales no gráfico pode ser justificada pela interferência nas nanopartículas de óxido de zinco. Santos, N (2008) diz que a viscosidade é devido às forças de atração entre as moléculas que as mantêm unidas e dificultam o movimento entre si. Essas forças de atração podem estar sofrendo interferência devido à presença de forças de repulsão devido à presença das nanoprtículas.

As outras propriedades físico-químicas estão na Tab 5, mas não apresentaram grandes diferenças em relação a aquelas mostradas na Tab 4, com exceção da acidez que houve uma redução significativa.

Tabela 5. Média e do desvio padrão para as análises físico-químicas do óleo aditivado com as NP's ZnO.

PROPRIEDADE	MÉDIA	DESVIO PADRÃO
Massa específica (25°C) (g/ml)	0,8804	0,0006
Índice de acidez (mgKOH/g)	0,3333	0,1153
Condutividade térmica (25°C) (W/mK)	0,1516	0,0015
Resistividade térmica (25°C) (°C cm/W)	658,5666	5,4994

Ao comparar a condutividade e a resistividade do óleo de Licuri de Gado transesterificado e aditivado com o apenas transesterificado percebe-se um leve aumento da condutividade em 2,25% e diminuição da resistividade em 2,41%. Já no índice de acidez teve-se uma queda de 51,55% isso ocorreu, pois o zinco possui propriedades que combate a acidez.

4.4-Ensaio Tribológico

Primeiramente foi avaliado o comportamento tribológico do óleo *in-natura*, variando a rotação a fim de correlacionar as variáveis: velocidade angular/rotação, perda de massa, temperatura, atrito e desgaste. Após a conclusão de que a maior velocidade configurava a condição mais severa de ensaio, por isso no ensaio tribológico do óleo transesterificado e aditivado fixou-se a rotação no maior valor.

4.4.1-Óleo *in-natura*

Tabela 6 apresenta os resultados de perda de massa do primeiro ensaio tribológico, para cada nível de rotação.

Tabela 6. Dados do ensaio tribológico com o óleo *in-natura*, variando rotação.

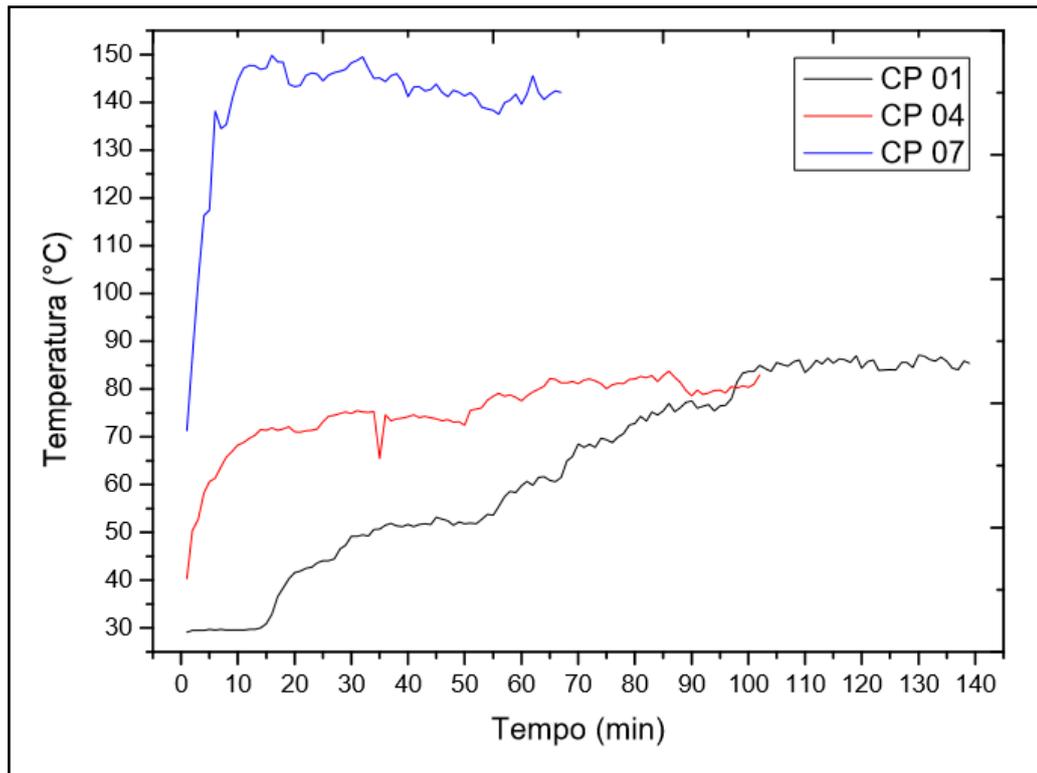
CORPO DE PROVA	ROTAÇÃO (RPM)	FORÇA CISALHANTE (N)	TEMPO (min)	VARIAÇÃO DE MASSA (g)
CP 01	450	75,8216	139	-0,0020
CP 04	660	61,2916	102	-0,0016
CP 07	1000	36,7749	67	-0,0029

Ao analisar os resultados apresentados na Tab 6 verifica-se que a maior perda de massa foi do par tribológico submetido a maior rotação, no entanto, a perda de massa não acompanhou o aumento de rotação como esperado.

Esperava-se uma maior perda de massa no CP 04 quando comparado ao CP 01, pois quanto maior a velocidade relativa entre os corpos maior o atrito, o que levanta a hipótese de maior desgaste e por consequência, maior perda de massa, uma vez que o desgaste simulado foi o desgaste abrasivo, uma vez que o material do corpo de prova e do contra corpo eram diferentes. Em vez disso houve uma redução da perda de massa quando comparada ao CP 01 de 20%.

Embora a hipótese de que o aumento de perda de massa está relacionado ao aumento da rotação não foi comprovada, a hipótese do aumento do atrito com o aumento da rotação foi aceita. Isso porque o atrito é energia mecânica convertida em energia térmica não aproveitada, por isso que a temperatura é uma variável resposta nos ensaios tribológicos. Sendo assim é possível ver que o par tribológico submetidos a maiores rotações apresentou maiores temperaturas, como pode ser visto na Fig. 61.

Figura 61. Gráfico de Temperatura x Tempo do óleo *in-natura*.

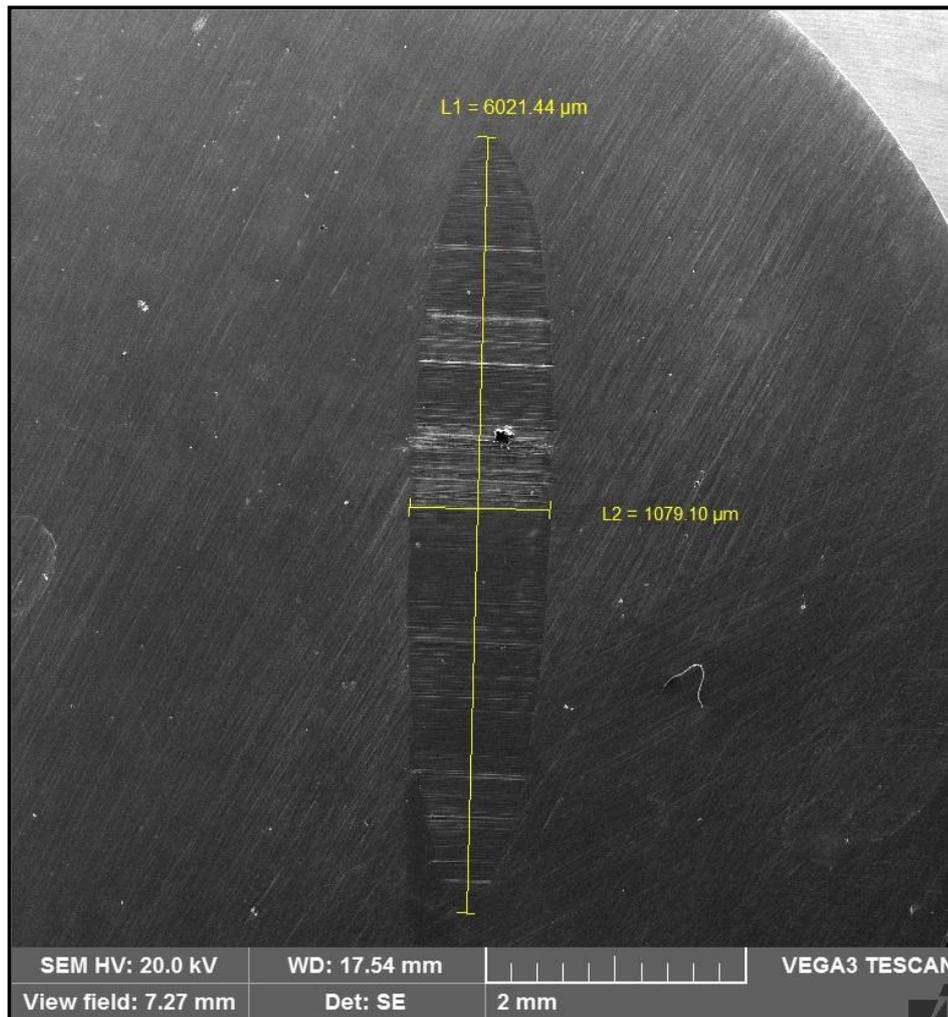


A Figura 61 apresenta o gráfico de comportamento da temperatura em função do tempo e nele é possível perceber não só o aumento da inclinação da curva com o aumento de rotação, mas também que as temperaturas dos CP 01 e CP 04 tendem a igualar após 80min de ensaio.

Ao analisar o comportamento da temperatura do CP 01 o maior R^2 foi obtido com uma linha de tendência descrita por um equação polinomial de grau 2, com valor de $R^2= 0,9788$, enquanto que a linha de tendência que descreve o comportamento do CP 04 foi uma função logarítmica com $R^2=0,8988$, ou seja, um ajuste com erro de mais de 10% o que restringe os métodos de extrapolação.

Após o ensaio tribológico os corpos de prova foram analisados no Microscópio Eletrônico de Varredura, a fim de determinar o tamanho da escara resultante do desgaste, como pode ser visto na Fig 62.

Figura 62. MEV com as dimensões da escara do CP01

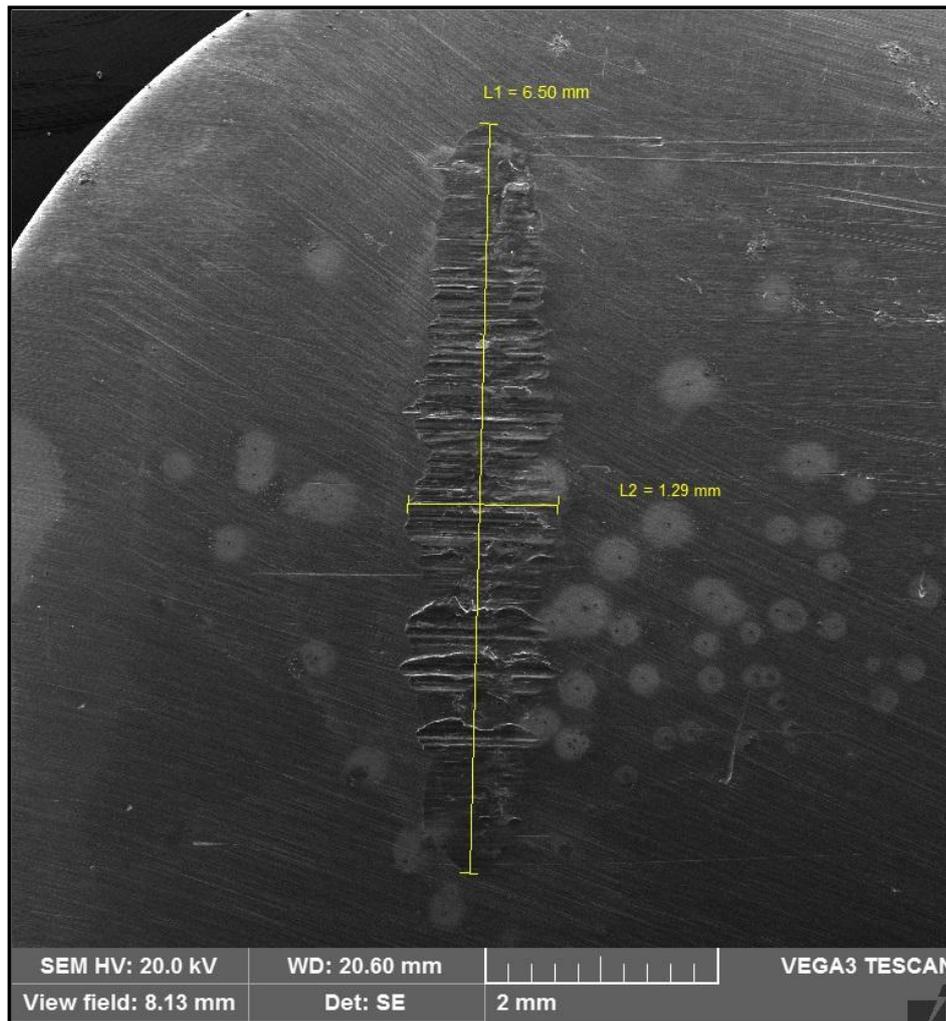


Associando as imagens de MEV da Fig 62, Fig 63 e a Fig 64, com os dados de temperatura da Fig 61 percebe a correlação entre o desgaste e a temperatura. O corpo de prova que apresentou menor dano foi o CP 01. Para a potência do torno mecânico calculou-se a força cisalhante que variava conforme a rotação variava, portanto com uma potencia constante, para rotações menores determinavam-se forças cisalhantes maiores.

O CP 01 foi o par tribológico com maior força cisalhante e menor rotação, por isso atribui a velocidade o fator de maior peso quando associado ao desgaste, uma vez que menor velocidade permite o fluido ter melhor aderência na interface corpo de prova e contracorpo, o que contribui também para o resfriamento do contato.

A Figura 63 apresenta as dimensões da escara do CP 04, cujo par tribológico trabalhou com valores de rotação e força intermediários, quando comparado com os outros corpos de prova.

Figura 63. MEV com as dimensões da escara do CP 04

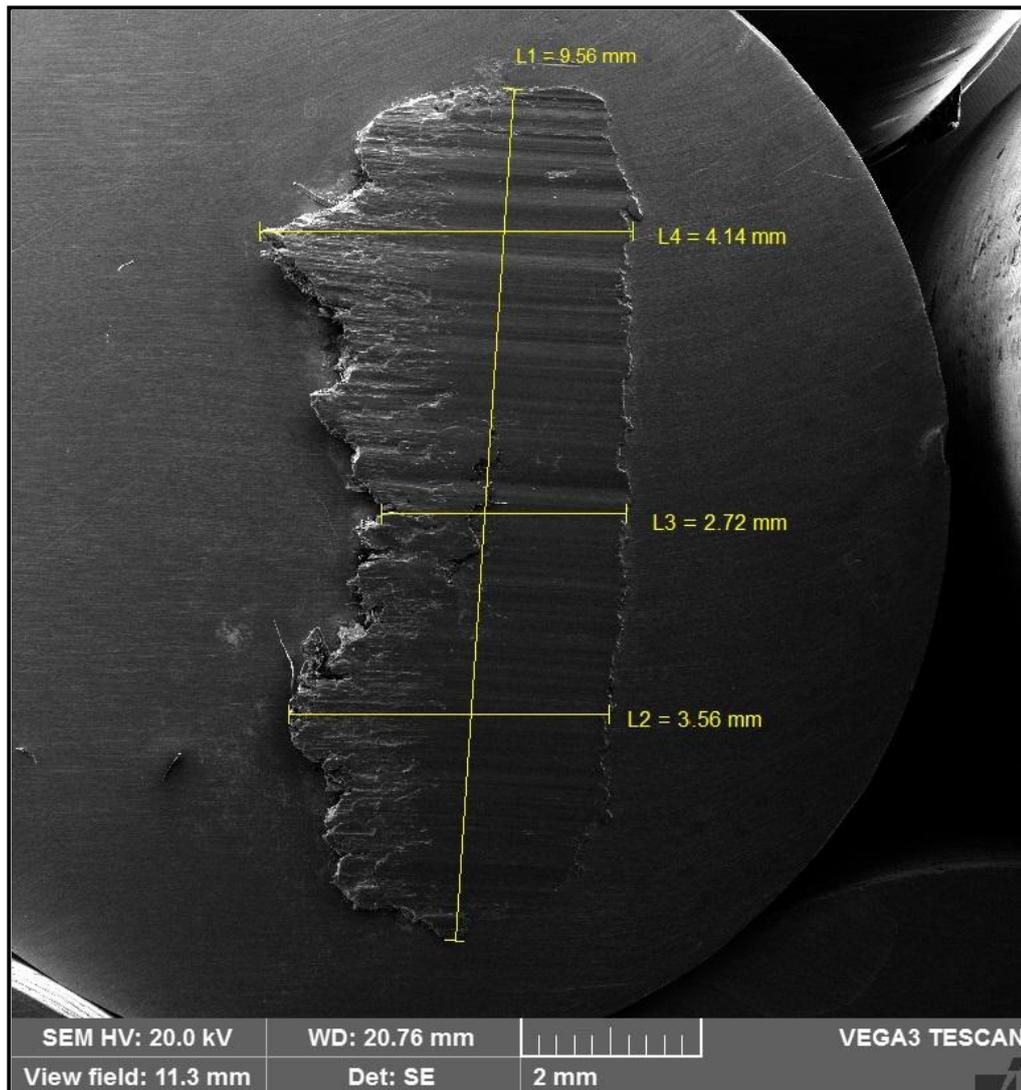


Ao comparar a Fig 63 com a Fig 62 percebe-se que o MEV do CP04 não só apresentou dimensão maior, mas também uma escara com maior deformação, que pode ser atribuído a maior rotação.

A Figura 64 é a que apresenta maior deformação no corpo de prova. A escara do CP 07 foi a que apresentou menor profundidade nas ranhuras, no entanto, houve uma deformação do material que pode ser caracterizado pela acomodação do mesmo.

Ao observa a Fig 64 percebe que o material não se despreendeu do corpo de prova, mas que o esforço cisalhante associado ao movimento do contra corpo em relação ao CP 07, empurraram o material criando um outro plano paralelo ao plano de referência do corpo de prova.

Figura 64. MEV com as dimensões da escara do CP07



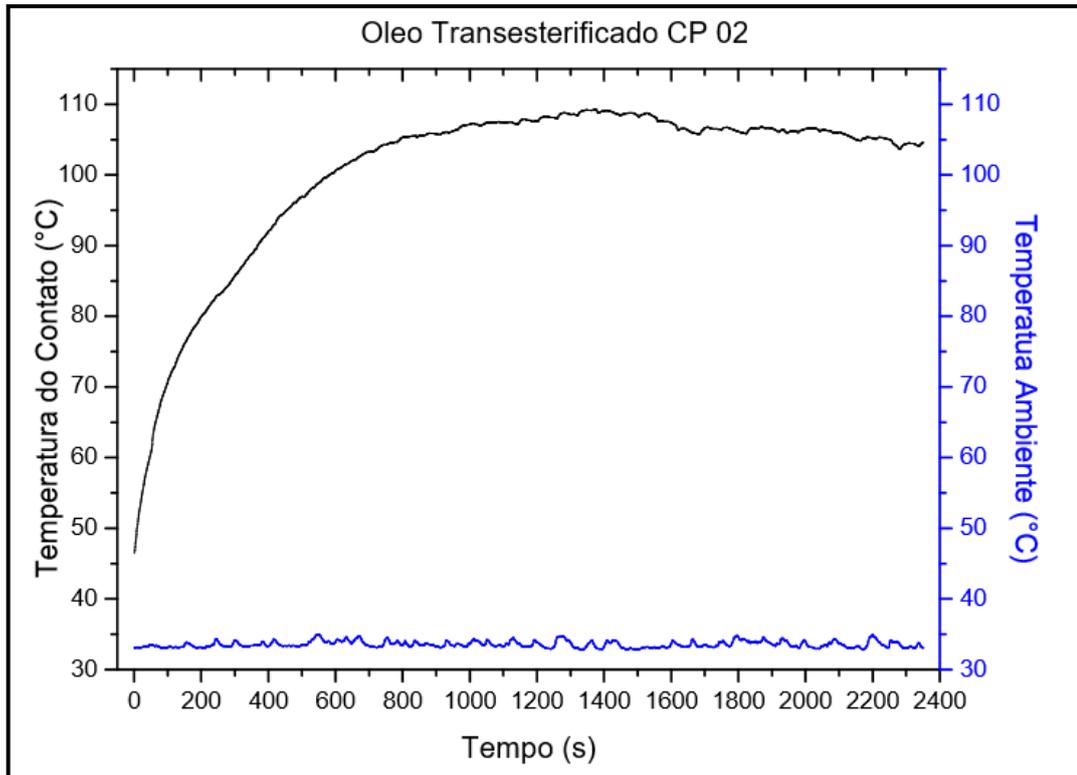
4.4.2 - Licuri de Gado Transesterificado

Após os ensaios realizados com o óleo *in-natura* foi dada continuidade aos ensaios tribológicos, agora com o óleo transesterificado. A distância percorrida foi a mesma do óleo *in-natura*.

O ensaio no óleo *in-natura* comprovou que para maiores rotações se tem as condições de trabalho mais severas, por isso a rotação foi fixada no maior valor e esse ensaio buscou avaliar o desgaste do material e o comportamento térmico do par tribológico.

A Figura 65 mostra o perfil de temperatura do ensaio realizado e temperatura ambiente, que foi medida durante todo ensaio.

Figura 65. Gráfico de Temperatura x Tempo do óleo transesterificado.



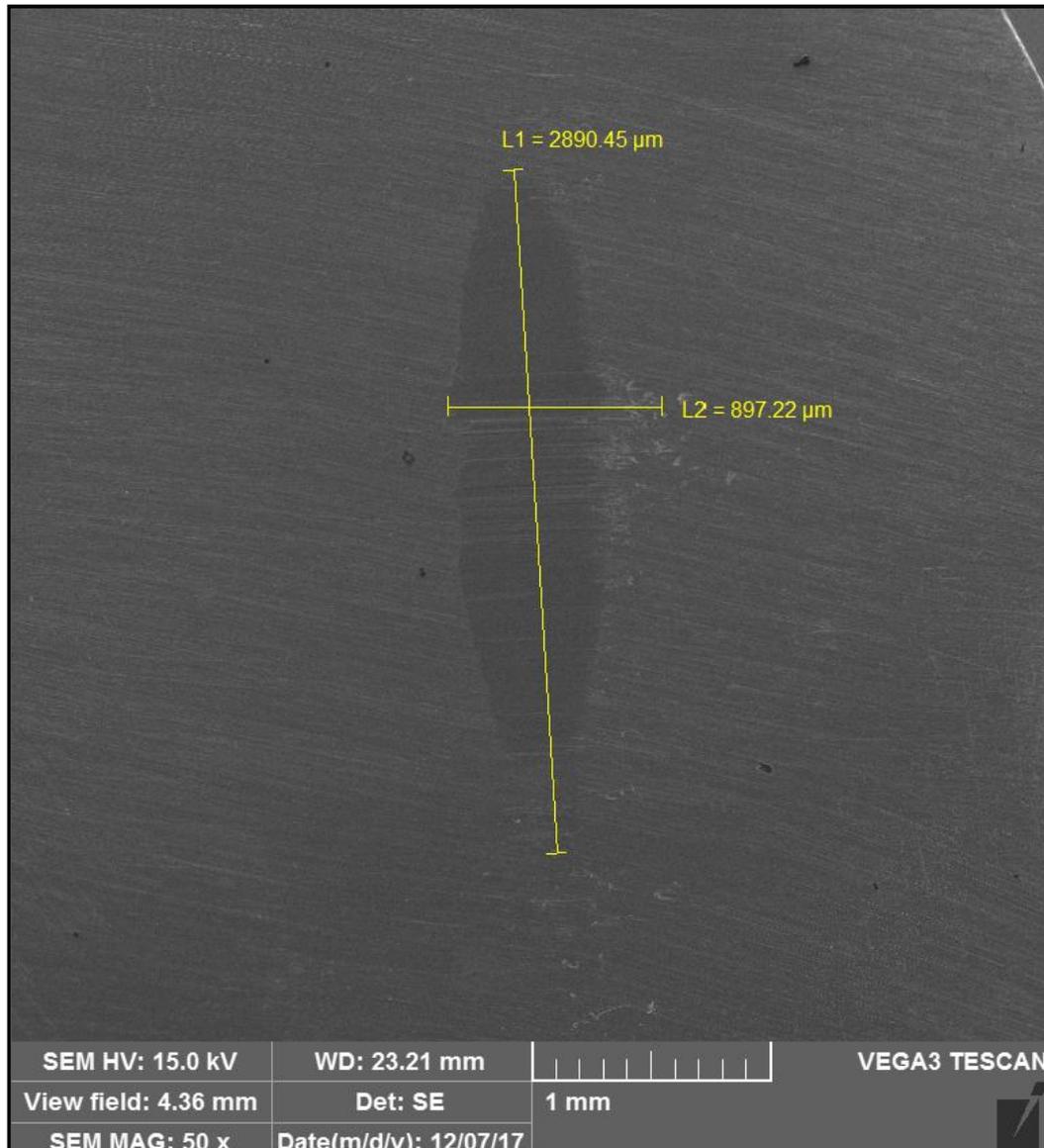
Ao comparar o gráfico de temperatura apresentado na Fig. 65 com aquele apresentado na Fig 61, para condição de maior rotação, percebe-se que na Fig 65 há uma clara tendência de aumento da temperatura com o aumento do tempo, sem *outlier*, e que a temperatura máxima foi menor do que a máxima do CP 07.

Analisando o perfil do gráfico apresentado na Fig 65 verificou-se uma linha de tendência de uma equação polinomial de grau 2, com R^2 igual à 0,8995, um valor de ajuste bem maior do que o determinado no CP 07 que foi de 0,4675.

Outro ponto importante é que o valor máximo de temperatura, para o ensaio com o óleo transesterificado, foi de 109,28°C inferior à temperatura máxima no CP 07 que foi de 149,8°C. O processo de transesterificação reduz a viscosidade do óleo e a massa específica, o que leva a redução da condutividade térmica do óleo, comprovado pelo ensaio de condutividade térmica por isso esperava-se uma temperatura maior no ensaio no qual o óleo transesterificado foi utilizado. Essa redução da temperatura pode ser justificada pela melhor interação entre o óleo e o contato, isso devido à redução da viscosidade que garante melhor fluidez na interface corpo de prova-contra corpo.

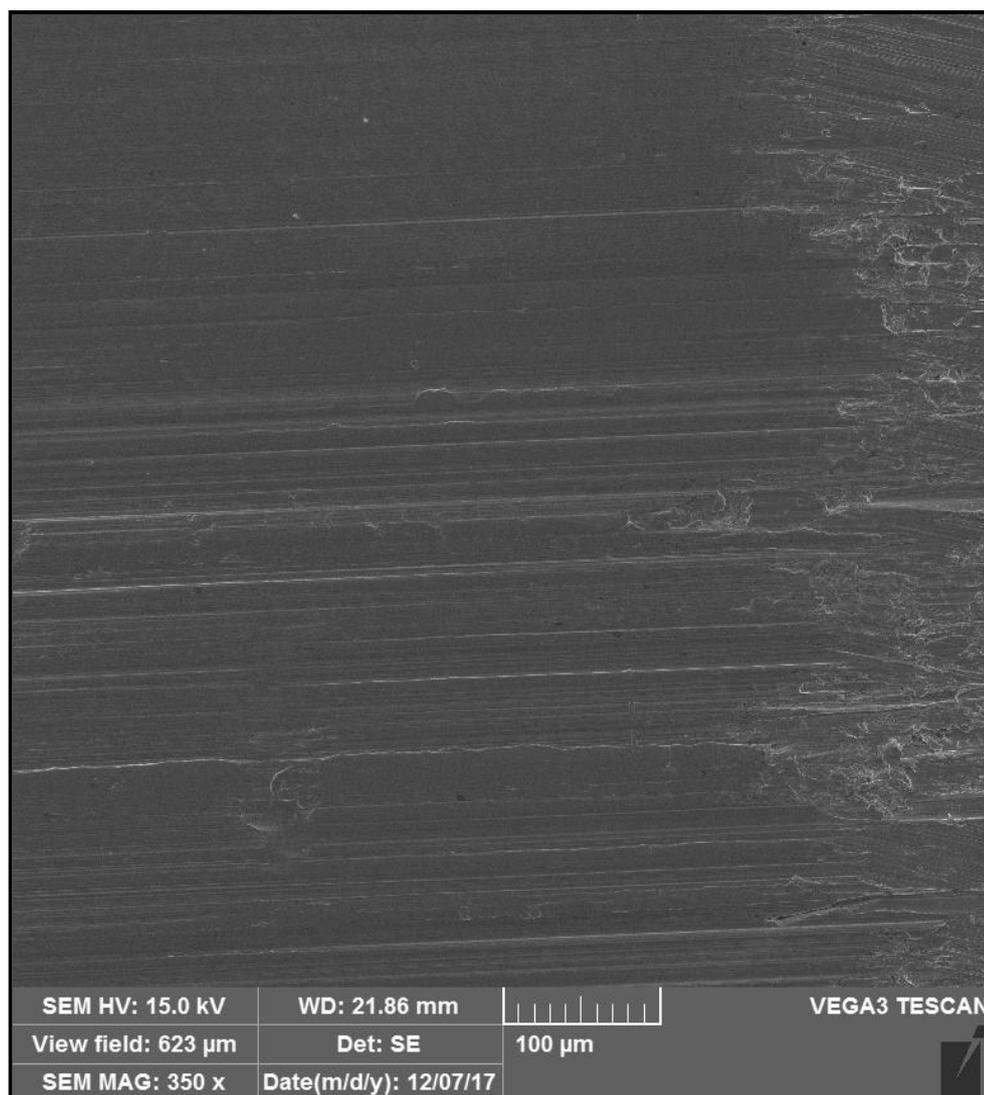
A média de temperatura do gráfico apresentado na Fig 65 foi menor 40°C do que a média do gráfico apresentado na Fig 61 para o CP 07. Essa temperatura menor resultou em um menor desgaste do corpo de prova como pode ser visto na Fig 66.

Figura 66. MEV com as dimensões da escara do CP 02



Além de dimensões de escara menores, na Fig 66, do que aquelas apresentada nas Fig 62, Fig 63 e Fig 64, foi percebido que as ranhuras estavam uniformes, por isso que a imagem da escara foi ampliada, como pode ser visto na Fig 67, e verificou presença de apenas alguns pontos irregulares, o que é aceitável para configuração do ensaio que simula um desgaste abrasivo com regime de lubrificação limítrofe.

Figura 67. Imagem ampliada da escara do CP 02

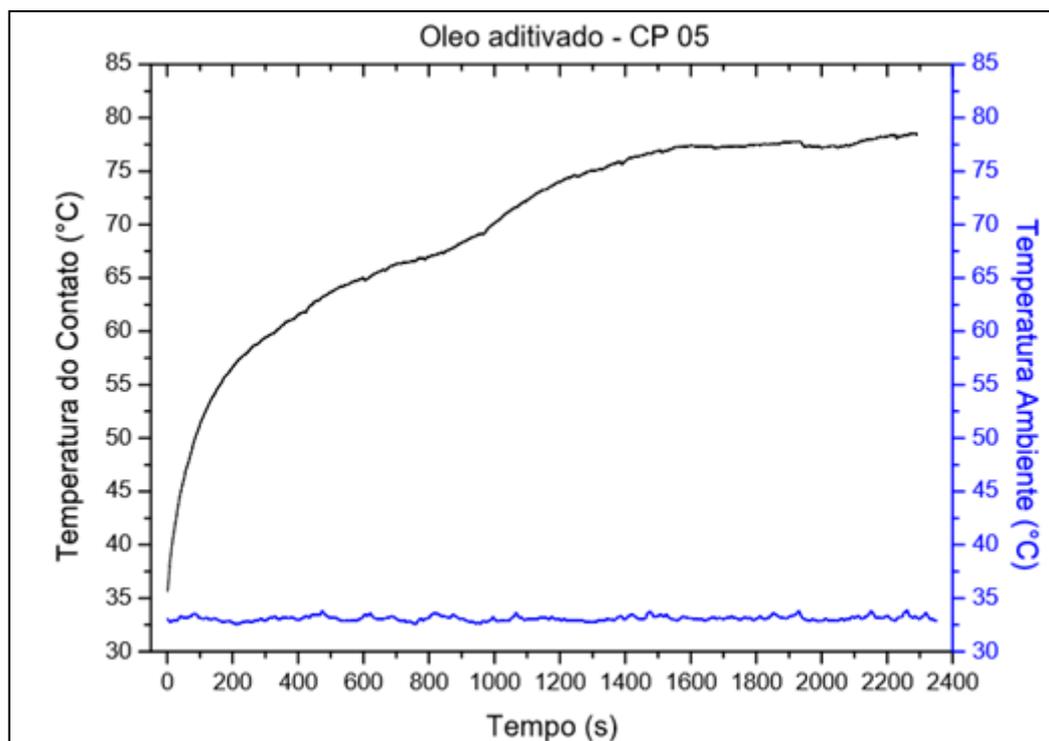


4.4.3 - Licuri de Gado Transesterificado e Aditivado

Ao realizar o ensaio tribológico com o óleo de Licuri de Gado aditivado com as nanopartículas de óxido de zinco fixou-se as mesmas variáveis para o ensaio com o óleo transesterificado: par tribológico, rotação e distância percorrida.

Como pode ser visto ao avaliar o perfil do gráfico de temperatura apresentado na Fig 68, os valores de temperatura foram os menores de todos os ensaios, até quando comparado com os ensaios do óleo *in-natura* submetido à baixa rotação.

Figura 68. Gráfico de Temperatura x Tempo do óleo aditivado.



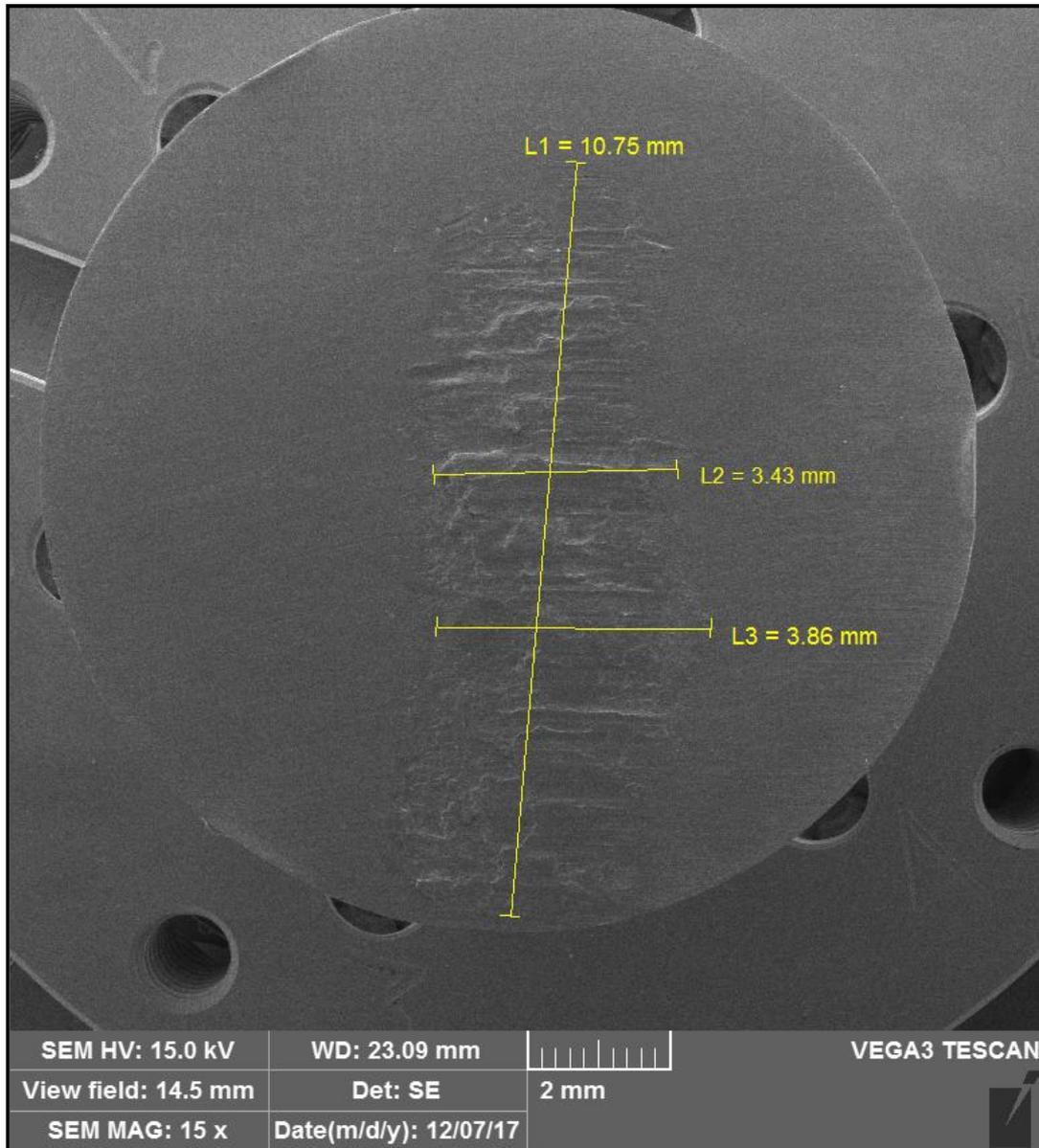
O gráfico da Fig 68 possui uma linha de tendência similar a uma equação exponencial, com R^2 igual à 0,9623. Esse foi o valor mais próximo de 1 podendo extrapolar, caso necessário, com o menor erro associado.

Outra informação relevante é a temperatura máxima que foi registrada em 78,56°C, quando comparada aos gráficos da Fig 61 e Fig 65 essa foi a menor máxima registrada. Essa redução de temperatura pode ser associada às nanopartículas. Como um nanolubrificante, o poder de dissipação térmica deve ser maior que os outros óleos, devido às nanopartículas.

Como o aumento da condutividade térmica do óleo aditivado, quando comparado com o óleo transesterificado, foi apenas de 2,25%, pode-se atribuir a redução da temperatura à redução do atrito, devido também às nanopartículas e seu formato esférico.

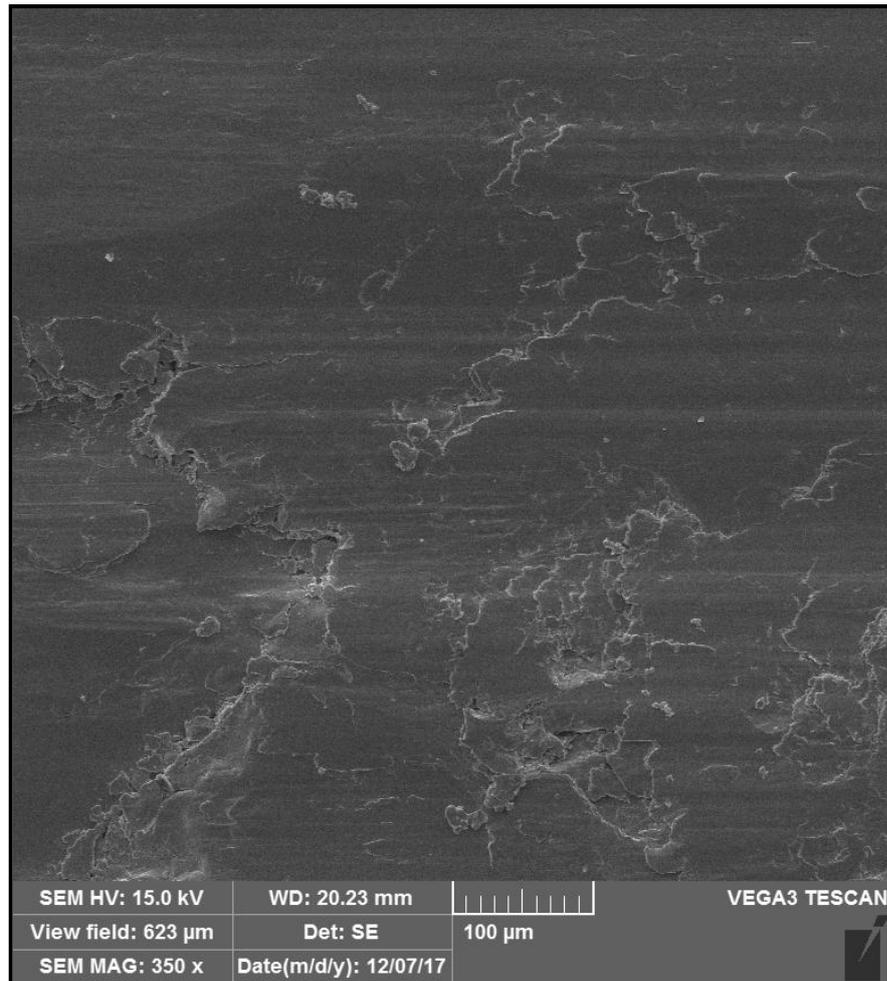
No entanto a redução de temperatura e atrito não resultou em um menor desgaste do corpo de prova, como pode ser visto na Fig 69.

Figura 69. MEV com as dimensões da escara do CP 05



Como pode ser visto na Fig 69 a escara apresentou comprimento e largura aproximadamente 3 vezes maior que as dimensões apresentadas na Fig 66. Além do tamanho da escara o arranjo das ranhuras também deve ser observado, pois apresentou perfil irregular como pode ser visto na Fig 70.

Figura 70. Imagem ampliada da escara do CP 05



Cavalcanti (2011) e Rodrigues (2013) relataram em seus trabalhos que a redução de atrito não implica, necessariamente, em redução do desgaste uma vez que o desgaste está mais associado ao tipo de material.

Apesar de comprovar a redução da temperatura, e esse ser um indicativo da redução do atrito, as NP's não atuaram como um aditivo anti-desgaste conforme hipótese lançada no início do trabalho. Pelo contrario, com base perfil da escara do CP 05 pode-se concluir que as nanopartículas contribuíram para o desgaste agindo como um terceiro corpo. Mesmo assim, a redução da energia térmica dissipada é um resultado relevante para a pesquisa realizada

5-CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões a cerca do trabalho, bem como as sugestões de trabalhos futuros para continuação da pesquisa.

5.1 – Conclusões.

1. Ao final deste trabalho, após analisar todos os resultados apresentados, conclui-se a viabilidade do uso do nanolubrificante de Licuri de Gado, aditivado com nanopartículas de óxido de zinco, como biolubrificante para aplicações cujas características de baixa viscosidade e redução da temperatura sejam necessárias.

2. Ao avaliar os métodos de produção de nanopartículas conclui-se que o Método de Pechine foi o que apresentou melhor refino de grão. Pelo método de moagem os grãos apresentaram partículas micrométricas. A hipótese de permite a dissipação da energia térmica para evitar a ressoldagem, e com isso o refino do grão, não foi comprovada.

3. A caracterização fisio-química do Óleo de Licuri de Gado, na condição *in-natura*, foi satisfatória, pois apresentou valores de massa específica, índice de acidez, condutividade e resistividade térmica, condizentes com outros óleos vegetais encontrados na literatura e apresentados na discussão desses resultados.

4. Já a viscosidade apresentou valores menores do que o encontrado na literatura, enquanto que a análise termogravimétrica apresentou uma queda brusca de massa em valores de temperaturas maiores do que a literatura. No caso desses dois ensaios esses resultados são justificados através do arranjo químico do óleo, que possui uma cadeia carbônica curta e de ligações simples.

5. O processo de transesterificação que apresentou melhor rendimento foi da rota sem aquecimento. E os resultados da caracterização do óleo após a reação de transesterificação foram menores do o óleo *in-natura*, com exceção da análise térmica, que apresentou uma queda só de 50% da massa inicial enquanto que o *in-natura* chegou a quase 100%. Logo conclui-se que a transesterificação contribui para aumento da instabilidade térmica do óleo vegetal.

6. Após a caracterização do Óleo de Licuri de Gado transesterificado e aditivado, conclui-se que o aumento de massa específica, viscosidade, condutividade e resistividade térmica foi devido a presença das nanopartículas e que a redução do índice de acidez em mais de 50% foi ao material da nanopartícula ser óxido de zinco. Essa redução de mais de 50% fez

com que a acidez de um óleo, inicialmente ácido, se enquadrasse dentro dos padrões exigidos pelas agências reguladoras de biodiesel.

7. A influência das nanopartículas foi percebida no ensaio tribológico, onde para rotação máxima o óleo aditivado apresentou um perfil de temperatura com valores menores do que aqueles apresentados pelo óleo *in-natura* e transesterificado, o que confirma a hipótese inicial de que as nanopartículas aumentam a capacidade de dissipação térmica do fluido.

8. Contudo o trabalho foi de grande valia, pois ressaltou as características nobres de um sub-produto da cadeia produtiva do Licuri, que é o Licuri de Gado, que não está sendo aproveitado e que precisa ser melhor explorado para agregar valor e ser uma fonte de renda para as famílias do semi-árido baiano. Além disso, este trabalho contribuiu para pesquisa com dados inovadores e com grande potencial de exploração futura e geração de patente.

5.2 – Sugestões

1. Devido às características de baixa viscosidade e alta capacidade de dissipação de energia térmica, uma aplicação para o nanolubrificante de Licuri de Gado é na indústria metal-mecânica, como fluido de corte, por isso, como sugestões de trabalhos futuros propõe-se avaliar o desempenho do nanolubrificante de Licuri de Gado em um processo de usinagem.

2. É necessário fazer um estudo sobre as interações químicas entre o óleo transesterificado com as nanopartículas de óxido de zinco para compreender seu comportamento reológico e confirma a hipótese das forças de atração e repulsão.

3. Ainda referente à viscosidade, a redução após a transesterificação, deixou o óleo com valores próximos a viscosidade da gasolina, de acordo com o gráfico apresentado no livro de mecânica dos fluidos do Çengel e Cimbala. Sendo assim o Óleo de Licuri de Gado Transesterificado pode ser avaliado como um aditivo de lubricidade em combustíveis já utilizados no mercado.

6-REFERÊNCIAS

Associação de Proteção ao Meio Ambiente de Cianorte – APROMAC. **Guia Básico:** Gerenciamento de óleos lubrificantes usados ou contaminados. Disponível em: <<http://www.sindilub.org.br/guia.pdf>> Acesso no dia 13 abr.2018

ASSIS, Raimisson Bezerra; *et al.* Rapid calcination of ferrite $\text{Ni}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ by microwave energy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Springer, v. 118, n. 1, p. 277-285, oct, 2014.

AZEVEDO, J. B.; CARVALHO, L.; FONSECA, V. M. Propriedades reológicas de óleos lubrificantes minerais e sintéticos com degradação em motor automotivo. In: CONGRESSO BRASILEIRO EM P&D EM PETROLEO E GÁS, 3, 2-5 oct. 2005, Salvador. **Anais eletrônicos...** Disponível em:

<http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0223_05.pdf> Acessado em 3 jan.2018.

BARBOZA, G. P. G. *et al.* Síntese do biodiesel a partir do óleo de Licuri. In: VII CONNEPI - CONGRESSO NORTE NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO, 7, 19-21 oct. 2012, Palmas. **Anais eletrônicos...** Disponível em:

<<http://propi.ifto.edu.br/ocs/index.php/connepi/vii/paper/viewFile/4504/1352>> Acessado em 3 jan.2018.

BARROS, J. E. M. **Estudo de Motores de Combustão Interna Aplicando Análise Orientada a Objetos.** 2003, 155f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

BÖRDER, C. **Análise do coeficiente de atrito no ensaio do anel para o forjamento a quente.** 2006, 80f. Dissertação (Mestrado Profissionalizante em Engenharia Automotiva) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

BRAUN, Jürgen. Additives. In: MANG, Theo e DRESEL, Wilfried. **Lubricants and Lubrification.** 2.Ed. Weinheim: WILEY-VCH, p. 88-117, 2007.

CARREÑO, N. L. *et al.* Nanocompósitos cerâmicos a partir do processo de moagem mecânica de alta energia. **Química Nova**, v.31, n. 5, p. 962-968, 2008. Disponível em:

<http://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/5084/1/ARTIGO_Nanocomp%C3%B3sit0sCer%C3%A2micosPartir.pdf> Acessado em 3 jan.2018.

CARVALHO, A. J. A.; FERREIRA, M. H. S.; Diagnóstico e desenvolvimento participativo de máquinas beneficiadoras de Licuri (*Syagrus Coronata*) no semiárido baiano. In: I CONGRESSO INTERNACIONAL DE DIVERSIDADE DO SEMIÁRIDO, 1, 10-12 de nov. 2016, Salvador. **Anais eletrônicos...** Disponível em: <http://www.editorarealize.com.br/revistas/conidis/trabalhos/TRABALHO_EV064_MD1_SA6_ID1669_22102016100056.pdf>Acessado em: 3 jan. 2018

CARVALHO, J. F. **Nanopartículas de magnetita com oxacilina obtida por moagem de alta energia para aplicações biomédicas**. 2013, 52f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

CARVALHO, S. R.; LIMA E SILVA, S. M. M. A. R. G. Determinação da temperatura na interface cavaco-ferramenta a partir da modelagem 3D do conjunto ferramenta e porta-ferramenta. In: SIMPÓSIO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA, 10, 2004. Uberlândia, **Anais eletrônicos...** Disponível em: <<http://www.posgrad.mecanica.ufu.br/posmec/14/TRB/TRB1441.pdf>> Acessado em: 03 jan 3018.

CAVALCANTE, L. A *et al.* Avaliação do ZnO sintetizado pelo método de pechini na degradação do corante azul de metileno. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 3, p. 72-77 2015.

CAVALCANTI, S. L. L. **Caracterização do óleo de carnaúba para uso como biolubrificante**, 2014, 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

CAVALCANTI, S. L. L.; RODRIGUES, L. K. O.; RIBEIRO, F. A.; LIMA, R. S.; MENDES, J. U. L.; SANTANA, J. S.; Performance analysis of oil of cashewnuts as lubricant. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, 21, 2011, Natal. **Anais Eletrônicos...** Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011; Disponível em: CD

ÇENGEL, Y. A.; CIMBALA, J. M. **Mecânica dos fluidos** - Fundamentos e Aplicações, 3ed. Amgh Editora, 2015.

CHAUPIS, J. E. R. **Simulação numérica de nanofluidos escoando no interior de dutos retos**. 2011, 164f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

CHIN, P. P. *et al.* Synthesis of FeS₂ and FeS nanoparticles by high energy mechanical milling and mechanochemical processing. **Journal of Alloys and Compounds, Elsevier**, v. 390, n. 1, p. 255-260, 2005.

CHO, W.S. Structural evolution and characterization of BaTiO₃ nanoparticles synthesized from polymeric precursor. **Journal of Physics and Chemistry of Solids, Elsevier**, v. 59, n. 5, p. 659-666, 1998.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA. Resolução n° 362, de Junho de 2005. Disponível em:
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res36205.xml>> Acessado em 29 de Nov. 2018.

COSTA, A. C. F. M. *et al.* Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, n. 3, p. 14-19. 2007. Disponível em:
<<http://www2.ufcg.edu.br/revistaremap/index.php/REMAP/article/viewFile/45/78>>
Acessado em: 03 jan 2018.

CREPALDI, I. C. *et al.* Nutritional composition of Licuri fruit (*Syagrus Coronata* (Martius) Beccari). **Brazilian Journal of Botany**, São Paulo, v. 24, n. 2, p. 155-159, jun, 2001.

DAY, A.; NEWCOMB, T.; The dissipation of frictional energy from the interface of an annular disc brake. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers**, Part D: Automobile Engineering, SAGE Journals: London, England, v. 198, n. 3, p. 201-209, 1984.

D'INCAU, M.; LEONI, M.; SCARDI, P. High energy grinding of fero powders. **Journal of Materials Research**, Cambridge Univ Press, v. 22, n. 06, p. 1744-1753, 2007.

FENILI, C. P. *et al.* **Consolidação de aluminetos de ferro e níquel obtidos por moagem de alta energia**. 2013, 100f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2013.

FONSECA, H. **Caracterização termofísica de nanofluidos**. 2007, 121f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

GAGG, Collin. R.; LEWIS, Peter. R.; Wear as a product failure mechanism: Overview and case studies. **Engineering Failure Analysis**, v.14, n. 8, p.1618-1640, dec. 2007.

GALVÃO, S. B. **Obtenção de nanopartículas de hexaferrita de bário pelo método pechini**. 2010, 98f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

GARCIA, Marcos. B.; MUSSATO, Carlos.; COLOSIO, Marco.; Mecanismos de desgaste derivados de aditivos cerâmicos em lubrificantes fuel economy. **Blucher Engineering Proceedings**, v. 3, n. 1, p. 698-708, 2016.

GERIS, Regina; SANTOS, Nádia; AMARAL, Bruno; MAIA, Isabelle; CASTRO, Vinícius; CARVALHO, Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica. **Química Nova**, Salvador – BA, vol. 30, Nº05. 1369-1373, 2007.

Hutchings, I. M. Friction. In:_____. **Tribology: Friction and wear of engineering of materials**. Cambridge: British Library Cataloguing in Publication Data, 1992. p.22-25.

ISHII, H. A. **Elaboração de ligas Ag-Sn-Cu para amalgama dentário por moagem de alta energia**. 2003, 126f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

JESUS, Ioná Brito. *et al.* Níveis de óleo de Licuri [Syagrus coronata (Martius) Beccari] na dieta de cabritos $\frac{3}{4}$ Boer. **Revista Bras. Saúde.An.**, v. 11, n. 4, p. 1163-1175. Out/Nov.2007. Disponível em:
< <https://repositorio.ufba.br/ri/bitstream/ri/2003/1/1973-8571-1-PB.pdf>> Acessado em: 04 abr 2018.

LAGE, F. G. *et al.* Caracterização de ácidos graxos, ésteres metílicos de ácidos graxos e óleos vegetais epoxidados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20.; 19-22 out. 2014. **Anais eletrônicos...**
<<http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/1414-19412-170081.pdf>>

LEE, Yougil; *et al.* Large-scale synthesis of copper nanoparticles by chemically controlled reduction for applications of inkjet-printed electronics. **Nanotechnology**, v. 19, n. 41, p. 415-604, set , 2008.

LUTHER, Rolf. Lubricants in the Environment. In: MANG, Theo e DRESEL, Wilfried. **Lubricants and Lubrication**. 2.Ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2007. p. 119-182.

MADANKAR, Candur S; *et al.* Green synthesis of biolubricant base stock from canola oil. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 139-144, jan. 2013.

MANG, Theo; DRESEL, Wilfried. **Lubricants and Lubrication**. 2. ed. 2.Ed. Weinheim: WILEY-VCH, 2007.

MARU, M. M. **Estudo do desgaste e atrito de um par metálico sob deslizamento lubrificado**. 2003, 254f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

MATOS, P. R. R. **Utilização dos óleos vegetais como base lubrificante** 2011. 125f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

MIRANDA, K. E. S.; **Qualidade e atividade antioxidante de fruto e seu óleo de genótipos do Licurizeiro (*Syagrus Coronata*)**. 2011, 145f. Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologia de Alimentos) Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

MOLINARI, A.; NOUARI, M.; Modeling of tool wear by diffusion in metal cutting. **Wear**, v. 252, n. 1-2, p. 135-149, jan. 2002.

NOWOSIELSKI, R.; PILARCZYK, W. Structure and properties of Fe-6.67%C alloy obtained by mechanical alloying. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 162-163, p. 373-378, mai.2005.

OLIVEIRA, A. M.; **Desenvolvimento e avaliação de um lubrificante, com partículas magnéticas, destinado à redução de atrito em motores de combustão interna**. 2009. 182f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009

OLIVEIRA, J. F. G; ALVES, S. M.; Novos fluidos de corte adequados ao desempenho mecânico da retificadora e ao meio ambiente. **Revista Máquinas e Metais**. São Paulo, p. 28-43, janeiro, 2006.

PARK, K. *et al.* Size-resolved kinetic measurements of aluminum nanoparticle oxidation with single particle mass spectrometry. **The journal of physical chemistry B**, v. 109, n. 15, p. 7290-7299, 2005.

PATNAIK, P. **Handbook of inorganic chemicals**. McGraw-Hill, New York, 2003.

PEREZ, H. I. Q. **Produção de biolubrificante para usos especiais**. 2009, 135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

PETTERSSON, A. High performance base fluids for environmentally adapted lubricants. **Tribology International**, v. 40, n. 4, p. 638-645, 2007.

RIBEIRO, M. A. *et al.* Síntese do TiO₂ dopado com Zr por meio do método pechini: Avaliação dos efeitos da temperatura de calcinação. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 2, p. 111116, 2012.

RIBEIRO, R. Avaliação da resistência ao desgaste abrasivo de revestimentos soldados do tipo Fe-C-Cr utilizados na indústria sucroalcooleira. 2004, 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2004.

RODRIGUES, L. K. O. *et al.* Análise de propriedades intensivas do óleo da castanha do caju. In: VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA-CONEM, 6, 2010, **Anais Eletrônicos...**Campina Grande: UFCG, 2010. Disponível em CD.

RODRIGUES, L. K. O. **Utilização do éster de soja como biolubrificante**. 2013, 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

SANTANA, Jaciana Silva; *et al.* Estudo tribológico de óleos biodegradáveis de coco e de rícino através de ensaios abrasivos. **HOLOS**, v. 4, p. 88-98, 2010.

SANTOS, C.R. H.; **Conectando saberes e práticas plurais-um olhar sob a ótica da tecnologia social e o licuri**. 2017, 238 f. Tese (Doutorado em Difusão do Conhecimento) Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017.

SANTOS, E. H.; **Síntese e caracterização de biolubrificantes a partir do óleo de soja refinado**. 2011, 59f. Trabalho de Conclusão (Tecnologia em Processos Ambientais) Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

SANTOS, L.T.S.; **Estudo das potencialidades do fruto do Ouricuri**. 2015, 83f. Tese (Doutorado Engenharia Química) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2015.

SANTOS, N. A.; **Propriedades Termo-Oxidativas e de Fluxo do Biodiesel de Babaçu (Orbignya phalerata)**. 2008, 118f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

SALIMON, Jumat. *et al* .; Chemically modified biolubricant basestocks from epoxidized oleic acid: Improved low temperature properties and oxidative stability. **Journal of Saudi Chemical Society**. v. 15,n. 3, p.195-201. jul 2011.

SILVA, J. M; **Viabilidade do uso de secadores solar de convecção natural e forçada para a secagem do coco Licuri**. 2012, 69f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

SILVA, M. T. P; **Síntese, caracterização de óxido de alumínio a partir de esferas híbridase aplicação na conversão do glicerol: influência do grau de substituição e polimerização da carboximetilcelulose**. 2016, 99f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

SILVA, R. A. **Estudo das Características Morfológicas, Texturais e Estruturais dos Catalisadores Automotivos e Síntese e Caracterização de Filmes Alternativos**. 2008. 169f. Tese (Doutorado em Ciências - Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

SILVA, R. C. L; SANTANA, J. S.; MEDEIROS, J. T. N; A Study on the sliding wear behaviour of PTFE composites for application in oil seals. In: CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS – SBPMat, 5, 2006, Florianópolis. **Anais Eletrônicos...** Disponível em CD.

STACHOWIAK, Gwidon W.; Batchelor, Andrew W.; Fundamentals of contact between solids. In:_____. **Engineering Tribology**. Boston: Butterworth-Heinemann Library Cataloguing in Publication Data, 2001. p467-468.

STACHOWIAK, Gwidon W.; Batchelor, Andrew W.; Abrasive, erosive and cavitation wear. In:_____. **Engineering Tribology**. Boston: Butterworth-Heinemann Library Cataloguing in Publication Data, 2001. p482-502.

TIER, M. A. D. **Avaliação da resistência ao desgaste do aço AISI m2 nitretado a plasma**. 1998 Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998.

TONIOLO, J. C. **Síntese de Pós de Alumina Nanocristalina por Combustão em solução.** 2004, 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

TORRES, C. S.; SCHAEFFER, L. Sinterização do compósito metal duro WC-Co. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4, n. 3, p. 58-63, 2009.

TREVIZAM, C. J.; CORREIA, D.; DUARTE, V. T. R. Otimização do processo de extração do óleo de Licuri (*Syagrus Coronata*). **Rev Engenho**, v. 10, p. 1-19, 2014.

TRINDADE, N. M. X. **Medição do atrito de escorregamento através da energia dissipada em sistemas vibratórios.** 2011, 62f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade de Coimbra, Coimbra, 2011.

VICENTE, G. C. M. **CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DLC COM POTENCIAL UTILIZAÇÃO EM MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA.** 2005. 96f Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

VIEIRA, J. M. A. *et al.* Caracterização físico-química e reológica do óleo de oiticica para produção de biodiesel. IV CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 4, 2010, João Pessoa, **Anais Eletrônicos...** Campina Grande: EMBRAPA, 2010. Disponível em:

<<https://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/855063/1/BID19.pdf>> Acessado em: 04 jan 2018.

VIEIRA, L. C.; **Análise de Mancais Axiais sob Lubrificação Hidrodinâmica.** 2011. 179f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

XIA, Wenzhen. *et al.* Analysis of oil-in-water based nanolubricants with varying mass fractions of oil and TiO₂ nanoparticles. **Wear**, fev. 2017.

ZANATTA, C. S. **Preparação e caracterização de óxido de zinco nanoestruturado.** 2009, 125f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Material) - Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2009.