



AVALIAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE AMIDO COMO ADITIVO A LUBRIFICANTES

Matheus Gonçalves Leão de Oliveira¹; Pollyana Grazielle Luz da Rocha², Adelson Ribeiro de Almeida Júnior², Jania Betânia Alves da Silva²

¹Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB/CETEC); Cruz das Almas/BA; matheusleaoufrb@gmail.com

²Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB/CETEC); Cruz das Almas/BA

Resumo: Este trabalho traz um estudo sobre produção de nanopartículas de amido de mandioca (SNP), por hidrólise ácida, e sua eficiência como aditivo para lubrificantes. O nanolubrificante foi preparado utilizando o óleo Rocol® Ultracut 250, adicionado de SNP's em concentrações variadas (0,05, 0,5, 1,00 e 1,25% m/m). As nanopartículas foram caracterizadas através da análise do Potencial Zeta e TGA. Para o nanolubrificante (Rocol® Ultracut 250 + SNP), foi realizado o teste pino-disco, onde foram analisados o coeficiente de atrito (μ) e a taxa de desgaste (w), antes e depois da adição de SNP. A adição de nanopartículas de amido ao lubrificante apresentou melhorias significativas, como redução do coeficiente de atrito em torno de 30% e o aumento da taxa de desgaste em mais de 700%.

Palavras-Chave: Nanolubrificante; Nanopartículas de amido; Coeficiente de atrito; Taxa de desgaste

EVALUATION OF STARCH NANOPARTICLES AS A LUBRICANT ADDITIVE

Abstract: This research brings a study of cassava starch nanoparticles (SNP) by acid hydrolysis and its efficiency as additive to lubricants. It was conducted with Rocol® Ultracut 250 oil, adding SNP's at varying concentrations (0.05, 0.5, 1.00 and 1.25% w/w). The SNP's were characterized by Zeta Potential and TGA analysis. For the nanolubricant (Rocol® Ultracut 250 + SNP), the pin-on-disk test was performed, where the coefficient of friction (μ) and wear rate (w) were analyzed before and after the addition of SNP. The addition of starch nanoparticles to the lubricant showed significant improvements, such as the reduction of attrition coefficient in 30% and the increase of wear rate in more than 700%.

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



1. INTRODUÇÃO

Atrito, desgaste e lubrificação são parâmetros de estudo da humanidade desde tempos antigos, porém a tribologia foi oficialmente reconhecida como ciência em 1966 pelo governo inglês, com iniciativa de H. Pete Jost [1]. Entender os fenômenos relacionados à interação de superfícies em movimento relativo é à base da tribologia.

Junto à necessidade de compreender e solucionar problemas relacionados às condições tribológica, o avanço da tecnologia e a busca de novos materiais levou a produção de lubrificantes diferenciados, no quesito de aproveitamento energético e vida útil de equipamentos.

Os lubrificantes são materiais utilizados para reduzir os efeitos do atrito e suas consequências (desgaste, aumento de temperatura e etc.). Na usinagem são chamados de fluido de corte, sendo responsável por resfriar e lubrificar a região de contato entre a peça e a ferramenta. [2,3]. No geral, os óleos lubrificantes apresentam aditivos, a fim de obter um fluido adequado às condições de trabalho ao qual o lubrificante é destinado [4]. Quando acrescidos de nanopartículas (metais, óxidos, biopolímeros etc.), recebem o nome de nanolubrificantes. O uso de nanopartículas de MoS₂ como aditivo, por exemplo, potencializam a propriedade lubrificante (redução do coeficiente de atrito) além de aumentar a resistência à corrosão e oxidação [5]. Nanotubos de carbono e nanografites, também utilizados como aditivos, aumentam a propriedade lubrificante e também são ótimos condutores térmicos, acarretando propriedades refrigerantes ao fluido [6; 7].

O amido é um polissacarídeo formado basicamente por dois polímeros: amilose e amilopectina. A amilose (região amorfa) corresponde cerca de 20% da estrutura molecular do amido; já a amilopectina (região cristalina), o restante. Suas concentrações variam de acordo com a origem do amido. Em relação ao proveniente da mandioca, a porcentagem de amilose pode variar entre 13,6 e 23,8%. As nanopartículas de amido (SNP) podem ser obtidas através de processos físicos e/ou químicos, como o uso de ultrassom e/ou hidrólise ácida. Quanto a hidrólise, a reação do ácido degrada a região amorfa e encurta as ligações na região cristalina, formando os nanocristais [8; 9].

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

2. METODOLOGIA

2.1. Síntese Nanopartículas de amido

A síntese das SNP's foi através de hidrólise ácida seguindo o método proposto por [9], com adaptações. Pesou-se 9,9g de amido de mandioca e dilui-se em 225mL de solução de HCl a 2%. A suspensão foi mantida reservada em tubos Falcon à



temperatura ambiente durante 49 dias e submetida à agitação diária. Para neutralizar a reação, no 50º dia, foram feitas 9 (nove) lavagens com água destilada, centrifugando (3800rpm/20min) as amostras, até obter pH neutro.

2.2. Caracterização das SNP's

2.2.1. Potencial Zeta (ζ)

O potencial zeta (ζ) [10] é um parâmetro indicador do potencial eletrocinético em um sistema coloidal. A análise foi realizada usando o dispositivo Zetasizer, da série Nano, Malvern Instruments, através de espelhamento de luz. A partir deste, é possível estimar o diâmetro médio das nanopartículas e o ζ .

2.2.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica termoanalítica que assiste na perda de massa da amostra em função da temperatura [11]. Para isto, utilizou-se o equipamento Perkin Elmer Pyris 1, com atmosfera inerte (N_2) com fluxo de 20 mL/min e taxa de aquecimento de 20 °C/min em uma faixa de temperatura entre 25 e 800°C.

2.3. Teste pino-disco

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

Para o teste, o disco foi acoplado junto a um eixo no torno mecânico e um dispositivo fora montado para acoplar a carga e a esfera. Foram utilizadas arruelas de aço galvanizado com dureza superficial aproximada de 63 HR30T como corpo de prova; e esferas de aço 52100, com dureza aproximada de 800 HV e 5mm de diâmetro. Adotou-se uma carga (0,883kgf) e duas velocidades de rotação (63 e 500rpm). Primeiramente realizado a seco – sem adição de lubrificantes; com o Rocol® Ultracut 250 e assim, com o nanolubrificante (aditivado com nanopartículas de amido).

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

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

Onde w é a taxa de desgaste, V é a perda de volume da amostra, F (N) é a carga aplicada e x é a distância (m) percorrida pelo pino. O volume é correlacionado com a perda de massa e com a massa específica da amostra [12]. Cada teste foi realizado em triplicata.



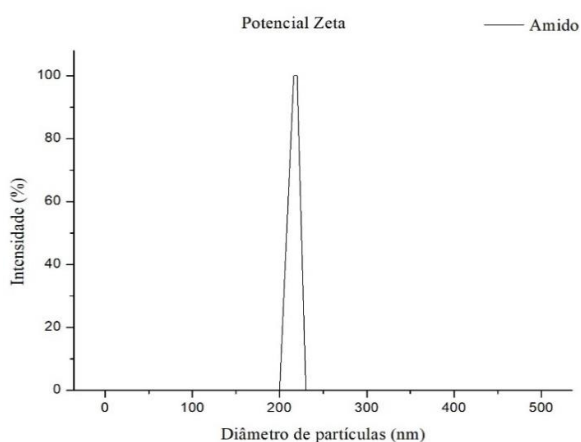
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização das SNP's

3.1.1. Potencial Zeta (ζ)

As nanopartículas apresentaram tamanho em uma faixa de 200 e 220nm (Figura 1). Nanopartículas de MoS₂ de formato esférico, por exemplo, apresentam maior faixa de distribuição, variando entre 350 a 20nm, a depender do processo de produção [5]. Nanografites apresentam tamanho em torno de 400-450nm [7].

Figura 1 - Gráfico Potencial Zeta



A partir da tabela abaixo (Tabela 1), podemos observar o valor do potencial Zeta ζ , medido em mV

Tabela 1 - Potencial Zeta (ζ)

Nº amostra	Potencial Zeta (ζ) (mV)
1	-41,9
2	-46,8
3	-45,6
Resultado ($\bar{\zeta} \pm \Delta\zeta$)	(-44,76\pm2,55)

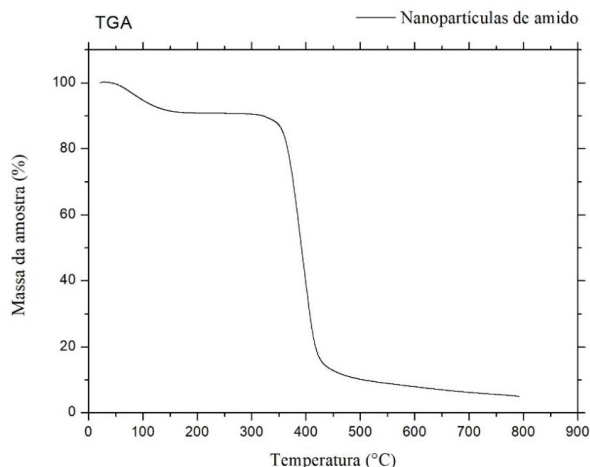
Esta análise indica o valor do potencial de superfície das nanopartículas dispersas no fluido, para conferir a estabilidade da suspensão. É interessante que este valor esteja acima de 30 mV (positivo ou negativo), para que a repulsão eletrostática entre as nanopartículas seja o suficiente para mantê-las dispersas de modo estável [13]. Assim, como o valor do potencial zeta ficou em torno de -45 mV, a dispersão com nanopartículas de amido é considerada estável.



3.1.2. Análise termogravimétrica (TGA)

Os resultados obtidos através da TGA estão descritos na Figura 2, onde mostra a curva característica da análise termogravimétrica, correlacionando a perda de massa da amostra (expressa em % de massa residual) em função da temperatura.

Figura 2 - Curva TGA das nanopartículas de amido.



Pela curva de TG, observam-se dois eventos de perda de massa. O primeiro evento pode ser associado à perda de umidade da amostra, ocorrendo até 110°C. O segundo evento corresponde à degradação do amido, iniciando a perda de massa em aproximadamente em 340°C. Assim, pode-se inferir que as SNP's apresentam estabilidade térmica em aproximadamente 340°C. Nanolubrificantes a base de nanocompósitos de polipropileno/grafite possuem resistência térmica em torno de 300 à 440°C [14]. Os nanotubos de carbono apresentam estabilidade térmica em aproximadamente 400°C [15]. Mesmo apresentando estabilidade térmica um pouco inferior às nanopartículas utilizadas mais comumente como nanolubrificantes, as SNP's mostram potencial térmico para serem estudadas como aditivo a lubrificantes.

3.2. Teste pino-disco

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

Tabela 2 - Massa removida de cada teste pino-disco com os nanolubrificantes

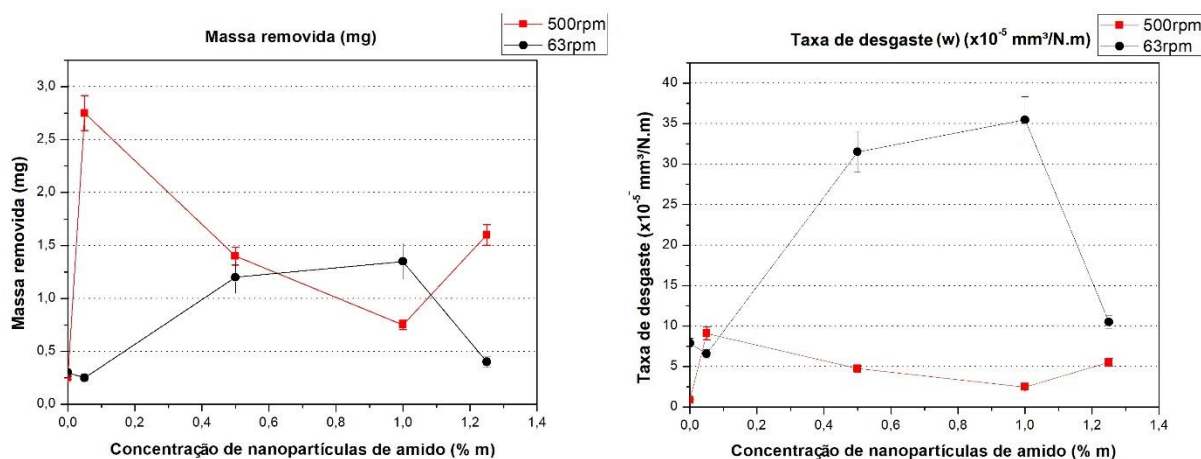
Teste pino-disco Tempo: 15min Carga: 8,66N		
Rotação (rpm)	Especificação do teste	Resultado ($\bar{m} \pm \Delta m$) (mg)
	Rocol® Ultracut 250	(0,40 \pm 0,20)
	Rocol® Ultracut 250 + SNP _{0,05%}	(0,20 \pm 0,10)



63	Rocol® Ultracut 250 + SNP _{0,50%}	(0,80±0,60)
	Rocol® Ultracut 250 + SNP _{1,00%}	(0,90±0,60)
	Rocol® Ultracut 250 + SNP _{1,25%}	(0,30±0,17)
500	Rocol® Ultracut 250	(0,40±0,30)
	Rocol® Ultracut 250 + SNP _{0,05%}	(4,20±2,60)
	Rocol® Ultracut 250 + SNP _{0,50%}	(1,40±0,20)
	Rocol® Ultracut 250 + SNP _{1,00%}	(1,00±0,40)
	Rocol® Ultracut 250 + SNP _{1,25%}	(1,60±0,15)

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

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

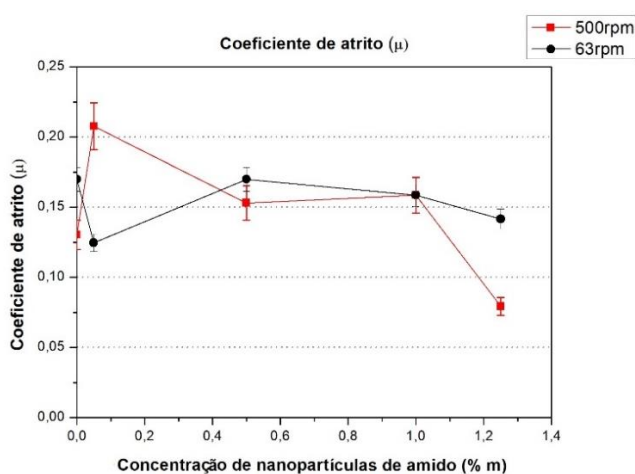


A taxa de desgaste (Figura 3b) na rotação de 63rpm apresenta maiores valores. Como a taxa de desgaste também depende da distância percorrida (ver Equação 1), justifica que para essa rotação apresente maiores valores mesmo com menor massa removida, se comparada aos testes a 500rpm. Interessante observar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



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

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



4. CONCLUSÃO

A síntese de nanopartículas de amido através da hidrólise ácida foi eficiente, assim como sua adição ao lubrificante Rocol® Ultracut 250. Segundo a análise dos resultados do teste tribológico, pode-se inferir que as SNP's têm naturalmente características abrasivas (aumento de w em até 1100%), mas podendo se comportar como agente deslizante (redução de μ em até 35%). Como se trata de nanopartículas, se faz necessário mais testes para entender seu comportamento.

5. REFERÊNCIAS

¹RADI, P. A.; SANTOS, L. V.; BONETTI, L. F.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Tribologia, Conceitos e Aplicações. **Anais do 13º Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA – XIII ENCITA / 2007**, São José dos Campos, São Paulo, Brasil, ano 2007, 2007.

²MAIA, D. A. S. et. al. Fluidos de corte: novas formulações e recuperabilidade. In: **Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 4., 2007**, Campina: ABPG, 2007. p. 1-10.

³JULIÃO, J. C. Estudo comparativo de óleos lubrificantes básicos minerais. **Revista da Graduação, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre, v. 4, n. 2, p. 5-21, dez. 2011.



⁴NETO, W. B. Parâmetros de qualidade de lubrificantes e óleo de oliva através de espectroscopia vibracional, calibração multivariada e seleção de variáveis. 2005. 130 p. **Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.**

⁵BERNARDI, C. Produção e caracterização de nanopartículas de MoS₂ e sua estabilização em óleos visando a lubrificação limite. 2011. 130 p. **Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011**

⁶CHEN, C. S.; CHEN, X. H.; XU, L. S.; YANG, Z.; LI, W. H. Modification of multi-walled carbon nanotubes with fatty acid and their tribological properties as lubricant additive. **Carbon, Elsevier, PR China, v. 43, n. 8, p. 1660-1666, 13 mar. 2005.**

⁷OLIVEIRA, A. M. et al. Nanolubrificantes: caracterização de óleo lubrificante modificado com nanografite. **Tecnologia e Inovação, Revista IPT, São Paulo, v. 1, n. 2, p. 37-47, ago. 2016.**

⁸DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural, Santa Maria, p. 1-10, out. 2008.**

⁹GONÇALVES, P. M. Obtenção de nanoamido de pinhão através de hidrólise ácida e ultrassom para incorporação da Nisina. 2013. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - **Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.**

¹⁰SOUSA, E. H. V. Obtenção e caracterização de nanolubrificantes utilizados em refrigeração aditivados com nanopartículas de Índio (In). 2017. 198 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - **Centro de Tecnologia, Universidade Federal Rio Grande do Norte, Natal, 2017.**

¹¹DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. Princípios e Aplicações de Análise Térmica. 2012. 40 p. Material de Apoio (Curso Teórico/Prático) - **Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012**

¹²CASTRO, R. et al. Desenvolvimento do sistema de aquisição e supervisão de dados para um tribômetro rotativo do tipo pino sobre disco. **Revista Ciência e Tecnologia, [S.I.], v. 18, n. 32, p. 1-8, jan. 2015.**

¹³SANTOS, C. C. Síntese de nanopartículas de sulfeto de cobre, preparação e estabilidade coloidal de fluidos trocadores de calor em meio aquoso. 2015. 85 f. Dissertação (mestrado) - **Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química, 2015.**

¹⁴KALINKE, A. H.; ZARBIN, A. J. G. Nanocompósitos entre nanotubos de carbono e nanopartículas de platina: preparação, caracterização e aplicação em eletro-oxidação de álcoois. **Quim. Nova, [S.I.], v. 36, n. 8, p. 1289-1296, jun. 2014.**

¹⁵MONTAGNA, L. S. Síntese de nanocompósitos de polipropileno/grafite obtidos por meio da polimerização in situ. 2010. 117 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - **Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.**