

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

ERICKSON FABIANO MOURA SOUSA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE LUBRIFICANTES VERDES: ADIÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS A ÓLEOS VEGETAIS E ESTUDO DOS DESEMPENHOS**

Ilha Solteira
2023

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA -
PPEGEM

ERICKSON FABIANO MOURA SOUSA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE LUBRIFICANTES VERDES: ADIÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS A ÓLEOS VEGETAIS E ESTUDO DOS
DESEMPENHOS**

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de
Engenharia de Ilha Solteira – Unesp como parte
dos requisitos para obtenção do título de Doutor
em Engenharia Mecânica

Especialidade: Mecânica dos Sólidos

Prof. Dr. Aparecido Carlos Gonçalves
Orientador

Prof.^a Dra. Anielle Christine Almeida Silva
Coorientadora

Ilha Solteira

2023

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S586d Silva, Erickson Fabiano Moura Sousa.
Desenvolvimento de lubrificantes verdes: adição de nanopartículas a óleos vegetais e estudo dos desempenhos / Erickson Fabiano Moura Sousa Silva. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2023
153 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Mecânica dos Sólidos, 2023

Orientador: Aparecido Carlos Gonçalves
Co-orientadora: Anielle Christine Almeida Silva
Inclui bibliografia

1. Biolubrificantes. 2. Desgaste. 3. Atrito. 4. Lubrificantes verdes. 5. Lubrificante mineral.





UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: DESENVOLVIMENTO DE LUBRIFICANTES VERDES: ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS A ÓLEOS VEGETAIS E ESTUDO DOS DESEMPENHOS

AUTOR: ERICKSON FABIANO MOURA SOUSA SILVA

ORIENTADOR: APARECIDO CARLOS GONCALVES

COORIENTADORA: ANIELLE CHRISTINE ALMEIDA SILVA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em ENGENHARIA MECÂNICA, área: Mecânica dos Sólidos pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. APARECIDO CARLOS GONCALVES (Participação Presencial)
Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. MARCIO ANTONIO BAZANI (Participação Presencial)
Departamento de Engenharia Mecânica / Unesp - Ilha Solteira

Profa. Dra. ERICA CRISTINA ALMEIDA (Participação Virtual)
Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas (DCET) / Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC)

Prof. Dr. NELSON ROBERTO ANTONIOSI FILHO (Participação Virtual)
Instituto de Química / Universidade Federal de Goiás-Câmpus Samambaia

Prof. Dr. THIAGO ARAUJO SIMÕES (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia Mecânica / Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE)

Ilha Solteira, 23 de fevereiro de 2023

Dedico este trabalho aos meus pais Elton de Sousa Silva (*in memoriam*) e Liliane Ap. de Moura S. Silva, por todo esforço, carinho e companheirismo a mim empenhados. A minha esposa Marilís Moura por todo amor e ajuda. Ao meu irmão e melhor amigo Thalysson Moura.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado os melhores pais do mundo que fizeram o possível e o impossível para que eu tivesse e pudesse realizar todos os meus sonhos. Mãe, obrigado por ser nosso porto seguro.

Ao prof. Dr. Aparecido Carlos Gonçalves pela orientação e companheirismo. Não existiria esse doutorado se não fosse o senhor. Obrigado por sempre acreditar e confiar em mim.

A prof^a Dr^a Anielle Christine Almeida Silva, pela orientação e amizade que temos desde a infância.

Ao prof. Dr. Ivan Allaman pela paciência e ajuda na parte estatística (UESC).

A minha esposa Marilís Moura por estar ao meu lado em todos os momentos.

Aos meus alunos Darlean, Rui e Werviles por toda ajuda e companheirismo durante os ensaios tribológicos.

Ao Antônio Traverso Jr pelo entusiasmo em todas as nossas conversas e por ter disponibilizado o óleo básico (Petrobras).

Aos meus parceiros de UESC, Leonardo e Nila pela ajuda nas análises de MEV, Raman e EDS (INPE).

Aos meus ex-alunos Natali e Filipe Rosa pela ajuda no FEG e MEV (INPE e UNIFESP).

A prof^a Dr^a Dayane Tada e prof^a Dr^a Ana Paula Lemes pela ajuda no MEV (UNIFESP).

A Thais Lima pelas imagens do MEV (UFU).

Ao prof. Dr. Nelson Antoniosi pela análise *FAME* (UFG).

Ao Guilherme Ferreira pelas análises das membranas de partícula de desgaste (UNESP).

Ao meu ex-aluno Kevin Sacramento pelas análises de dureza e suporte do tribômetro.

Aos meus amigos, André, Douglas, Fernando Fukuda, Lucas Rocha, Newton Maciel, Victor Hugo e Victor Kaye pelo companheirismo e amizade.

Ao meu amigo Renato Monteiro, por fazer o melhor jantar de Ilhéus.

A minha amiga Érica pela amizade e por sempre me estender a mão.

A Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-graduação (PROPP) da Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC) pelo apoio financeiro através da bolsa de estudos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES). - Código de Financiamento 001.



“O indivíduo floresce quando o individualismo morre”
Nadejda Krupskaja

RESUMO

O atrito resulta do movimento entre superfícies, sendo mitigado por lubrificantes que protegem contra desgaste e superaquecimento. Os óleos de base vegetal são alternativas mais sustentáveis em relação aos derivados de petróleo, impulsionando pesquisas na área. A incorporação de nanopartículas como aditivos pode possibilitar o desenvolvimento desses lubrificantes ainda mais eficientes. Com o objetivo de investigar a influência da aditivação de três diferentes tipos de partículas de óxido de zinco (ZnO) no desempenho de três lubrificantes, Andiroba (A), Copaíba (C) e PNL30 (P), o trabalho constituiu-se na realização de ensaios do tipo esfera-sobre-plano, a fim de analisar as respostas tribológicas, comportamento de atrito e desgaste resultantes do deslizamento de amostras metálicas em sistemas com esses lubrificantes. Ademais, foram utilizadas técnicas de índice de partículas ferrosas (PQI), espectrometria por emissão a plasma e ferrografia analítica para avaliação. Os lubrificantes puros de base vegetal (andiroba e copaíba) demonstraram resultados promissores, apresentando similaridade com o lubrificante mineral (PNL30). Não houve constatação de diferenças significativas entre eles, indicando uma equivalência em seu desempenho. Não foram encontradas diferenças significativas entre as diferentes concentrações dos aditivos, o que sugere que a utilização de concentrações mais baixas pode ser uma opção viável para reduzir os custos. A adição de nanopartículas de óxido de zinco não apresentou diferença significativa. Ressalta-se que a avaliação visual dos dados pode fornecer informações iniciais sobre tendências e padrões, porém, é necessário realizar análises mais robustas para obter conclusões confiáveis em relação às hipóteses testadas. Em suma, uma redução na resposta não necessariamente indica uma diferença entre os lubrificantes.

Palavras-chave: Biolubrificantes. Desgaste. Atrito. Lubrificantes verdes. Lubrificante mineral

ABSTRACT

Friction results from the movement between surfaces and is mitigated by lubricants that protect against wear and overheating. Plant-based oils are more sustainable alternatives to petroleum derivatives, boosting research in the field. The incorporation of nanoparticles as additives may make it possible to develop these lubricants even more efficient. To investigate the influence of additivation of three different types of zinc oxide (ZnO) particles on the performance of three lubricants, Andiroba (A), Copaíba (C) and PNL30 (P), the study consisted in performing ball-on-flat tests, to analyze the tribological responses, friction behavior and wear resulting from the sliding of metallic samples in systems with these lubricants. Furthermore, ferrous particle index (PQI), plasma emission spectrometry, and analytical ferrography techniques were used for evaluation. The pure plant-based lubricants (andiroba and copaiba) demonstrated promising results, presenting similarity with the mineral lubricant (PNL30). There were no significant differences found between them, indicating equivalence in their performance. No significant differences were found between the different concentrations of the additives, suggesting that using lower concentrations might be a viable option to reduce costs. The addition of zinc oxide nanoparticles showed no significant difference. It is emphasized that visual assessment of the data can provide initial information about trends and patterns, however, more robust analysis is needed to obtain reliable conclusions regarding the hypotheses tested. In summary, a reduction in response does not necessarily indicate a difference between lubricants.

Keywords: Biolubricants. Wear. Friction. Green lubricants. Mineral lubricant.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Copaibeira - <i>Copaifera officinalis</i> (a) e modelo de extração do óleo-resina (b).	35
Figura 2: Semente (a); extração do óleo (b) e árvore de Andiroba (c).	37
Figura 3: Fluxograma das etapas da metodologia deste trabalho	44
Figura 4: Ensaios preliminares	45
Figura 5: Pré ensaio tribológico.....	47
Figura 6: Lubrificantes selecionados para o ensaio tribológico (a) Andiroba (b) Copaíba (c) PNL30.....	48
Figura 7: Materiais do par tribológico – (a) latão (b) AISI 52100	50
Figura 8: Partículas de ZnO - (a) A1, (b) A2, (c) A3	52
Figura 9: Ensaio tribológico	54
Figura 10: Fluxograma das condições do experimento para o lubrificante vegetal de Andiroba.....	56
Figura 11: Ilustração esquemática e imagem do tribômetro Rtec® utilizado para o ensaio esfera-sobre-plano.....	57
Figura 12: Sistema de aquecimento (a) cartuchos de 40w (b) termopar 100k NTC 3950 (c) suporte para o sistema de aquecimento (d) recipiente para utilização de lubrificantes durante os ensaios	58
Figura 13: Sistema de aquecimento com valores do lubrificante PNL30	59
Figura 14: Pós ensaio tribológico	60
Figura 15: Ensaio de dureza do par tribológico - (a) Esfera de aço (b) Latão.....	69
Figura 16: Dureza Rockwell (HRC) do par tribológico	70
Figura 17: Superfície do Latão – (a) Cortado a fita (b) Após o processo de lixamento	70
Figura 18: Espectros Raman a temperatura ambiente dos pós de ZnO, antes e pós- tratamentos térmicos a 500 °C e 1000 °C, por cinco horas. As linhas pontilhadas indicam as posições dos modos vibracionais.....	72
Figura 19: Nano-pós de ZnO sem tratamento térmico - (a) imagens de MEV/FEG dos nano-pós de ZnO sem tratamento térmico (b) histograma da quantidade de partículas e o tamanho médio (c) EDS da nanopartícula de ZnO sem tratamento térmico	73

Figura 20: Nano-pós de ZnO com tratamento térmico de 500 °C - (a) imagens de MEV/FEG dos nano-pós de ZnO com tratamento térmico de 500 °C (b) histograma da quantidade de partículas e o tamanho médio (c) EDS da nanopartícula de ZnO com tratamento térmico de 500 °C.....	74
Figura 21: Nano-pós de ZnO com tratamento térmico de 1000 °C - (a) imagens de MEV/FEG dos nano-pós de ZnO com tratamento térmico de 1000 °C (b) histograma da quantidade de partículas e o tamanho médio (c) EDS da nanopartícula de ZnO com tratamento térmico de 1000.....	75
Figura 22: Análise de Estabilidade e dispersão do aditivo A1 no óleo de andiroba (a) avaliação início (b) avaliação de dois meses (c) avaliação de vinte e quatro meses.....	77
Figura 23: Análise de Estabilidade e dispersão do aditivo A2 no óleo de andiroba (a) avaliação início (b) avaliação de dois meses (c) avaliação de vinte e quatro meses.....	78
Figura 24: Análise de Estabilidade e dispersão do aditivo A3 no óleo de andiroba (a) avaliação início (b) avaliação de dois meses (c) avaliação de vinte e quatro meses.....	79
Figura 25: Análise de Estabilidade e dispersão do aditivo A1 no óleo de Copaíba (a) avaliação início (b) avaliação de dois meses (c) avaliação de vinte e quatro meses.....	80
Figura 26: Análise de Estabilidade e dispersão do aditivo A2 no óleo de Copaíba (a) avaliação início (b) avaliação de dois meses (c) avaliação de vinte e quatro meses.....	80
Figura 27: Análise de Estabilidade e dispersão do aditivo A3 no óleo de Copaíba (a) avaliação início (b) avaliação de dois meses (c) avaliação de vinte e quatro meses.....	81
Figura 28: Análise de Estabilidade e dispersão do aditivo A1 no óleo PNL30(a) avaliação início (b) avaliação de dois meses (c) avaliação de vinte e quatro meses.....	82
Figura 29: Análise de Estabilidade e dispersão do aditivo A2 no óleo PNL30(a) avaliação início (b) avaliação de dois meses (c) avaliação de vinte e quatro meses.....	82

Figura 30: Análise de Estabilidade e dispersão do aditivo A3 no óleo PNL30(a) avaliação início (b) avaliação de dois meses (c) avaliação de vinte e quatro meses	83
Figura 31: Análise de tamanho do aglomerado para o aditivo A1 imerso em (a) andiroba (b) copaíba (c) PNL 30.....	85
Figura 32: Análise de tamanho do aglomerado para o aditivo A2 imerso em (a) andiroba (b) copaíba (c) PNL 30.....	86
Figura 33: Análise de tamanho do aglomerado para o aditivo A3 imerso em (a) andiroba (b) copaíba (c) PNL 30.....	87
Figura 34: Fluxograma da análise de variância	92
Figura 35: Funcionamento da variação do indentador Rtec para o cálculo de desgaste	92
Figura 36: Sinal de deslocamento do tribômetro Rtec (a) três ensaios do mesmo lubrificante e aditivo (b) o valor médio do deslocamento que foi usado no cálculo de variância.....	93
Figura 37: Diagrama de caixa para variável deslocamento do indentador.....	94
Figura 38: Procedimento para variável desgaste por variação de massa.....	97
Figura 39: Diagrama de caixa para variação de massa.....	98
Figura 40: Gráfico do coeficiente de atrito.....	102
Figura 41: Diagrama de caixa para coeficiente de atrito	103
Figura 42: Partículas presentes no ensaio de desgaste A.A1.C1 – Óptico	110
Figura 43: Partículas presentes no ensaio de desgaste A.A1.C1 - MEV	110
Figura 44: Partículas presentes no ensaio de desgaste A.A2.C1 – Óptico	111
Figura 45: Partículas presentes no ensaio de desgaste A.A2.C1 - MEV	111
Figura 46: Mapeamento da membrana - A.A2.C1	112
Figura 47: Espectro EDS - A.A2.C1	112
Figura 48: Partículas presentes no ensaio de desgaste A.A3.C1 – Óptico	113
Figura 49: Partículas presentes no ensaio de desgaste A.A3.C1 - MEV	113
Figura 50: Partículas presentes no ensaio de desgaste A.SA.SC – Óptico.....	114
Figura 51: Partículas presentes no ensaio de desgaste A.SA.SC - MEV	114
Figura 52: Partículas presentes no ensaio de desgaste C.A1.C1 – Óptico	115
Figura 53: Partículas presentes no ensaio de desgaste C.A1.C1 - MEV	115
Figura 54: Partículas presentes no ensaio de desgaste C.A2.C1 – Óptico	116
Figura 55: Partículas presentes no ensaio de desgaste C.A2.C1 - MEV	116

Figura 56: Mapeamento da membrana - C.A2.C1.....	117
Figura 57: Espectro EDS - C.A2.C1.....	117
Figura 58: Partículas presentes no ensaio de desgaste C.A3.C1 – Óptico	118
Figura 59: Partículas presentes no ensaio de desgaste C.A3.C1 - MEV	118
Figura 60: Partículas presentes no ensaio de desgaste C.SA.SC – Óptico.....	119
Figura 61: Partículas presentes no ensaio de desgaste C.SA.SC - MEV.....	119
Figura 62: Partículas presentes no ensaio de desgaste P.A1.C1 – Óptico.....	120
Figura 63: Partículas presentes no ensaio de desgaste P.A1.C1 - MEV	120
Figura 64: Partículas presentes no ensaio de desgaste P.A2.C1 – Óptico.....	121
Figura 65: Partículas presentes no ensaio de desgaste P.A2.C1 - MEV	121
Figura 66: Mapeamento da membrana - P.A2.C1	122
Figura 67: Espectro EDS - P.A2.C1	122
Figura 68: Partículas presentes no ensaio de desgaste P.A3.C1 – Óptico.....	123
Figura 69: Partículas presentes no ensaio de desgaste P.A3.C1 - MEV	123
Figura 70: Partículas presentes no ensaio de desgaste C.SA.SC – Óptico.....	124
Figura 71: Partículas presentes no ensaio de desgaste P.SA.SC - MEV	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Alguns ensaios tribológicos realizados em óleos aditivados com partículas de ZnO	43
Tabela 2: Lubrificantes utilizados nos ensaios preliminares	46
Tabela 3: Tratamento térmico das partículas de Óxido de Zinco (ZnO).....	51
Tabela 4: Concentração de ZnO para os ensaios tribológicos.....	54
Tabela 5: Resultados que serão apresentados nesse capítulo	62
Tabela 6: Viscosidade e índice de viscosidade dos óleos lubrificantes.....	63
Tabela 7: Densidade dos lubrificantes estudados	64
Tabela 8: Resultados de FTIR, KF e IAT dos lubrificantes sem aditivos	66
Tabela 9: Elementos detectados na análise de ICP-AES dos lubrificantes	66
Tabela 10: Identificação dos picos cromatográficos e o teor percentual correspondente a cada FAME do óleo de andiroba	67
Tabela 11: Identificação dos picos cromatográficos e o teor percentual correspondente a cada FAME do óleo de copaíba	67
Tabela 12: Identificação dos picos cromatográficos e o teor percentual correspondente a cada FAME do óleo de PNL30	68
Tabela 13: Composição química nominal e experimental do aço AISI-SAE-52100 ..	68
Tabela 14: Composição da placa de latão	69
Tabela 15: Massa do aditivo de ZnO para cada tipo de lubrificante e concentração ..	76
Tabela 16: Comportamento da aglomeração dos aditivos para cada tipo de lubrificante	88
Tabela 17: Teste de Dunnett para avaliar mudança de viscosidade dos aditivos ZnO	89
Tabela 18: Fontes de variação ANOVA e o tipo de teste post-hoc.....	91
Tabela 19: Pressupostos da Anova – variável deslocamento	93
Tabela 20: Análise de variância - Variável deslocamento (mm).....	94
Tabela 21: Lubrificantes que tiveram diferenças significativas com o óleo de copaíba puro	95
Tabela 22: Análise de Tukey para os lubrificantes aditivados	96
Tabela 23: Análise dos aditivos pelo teste de Tukey.....	96
Tabela 24: Pressupostos da Anova – variável deslocamento	97
Tabela 25: Análise de variância - Variável massa (g)	98

Tabela 26: Lubrificantes que tiveram diferenças significativas com o óleo de Andiroba puro	99
Tabela 27: Lubrificantes que tiveram diferenças significativas com o óleo de Copaíba e PNL30	100
Tabela 28: Tabela de médias de massa comparando os aditivos dentro de cada lubrificante	100
Tabela 29: Tabela de médias de massa comparando os lubrificantes dentro de cada aditivo.....	100
Tabela 30: Pressupostos da Anova – variável coeficiente de atrito	102
Tabela 31: Análise de variância - Variável coeficiente de atrito (COF)	103
Tabela 32: Lubrificantes que tiveram diferenças significativas com o óleo de Copaíba para variável COF	104
Tabela 33: Tabela de médias de coeficiente de atrito comparando os aditivos dentro de cada lubrificante	104
Tabela 34: Tabela de médias de coeficiente de atrito comparando os lubrificantes dentro de cada aditivo.....	105
Tabela 35: Teste de Dunnett para PQI.....	106
Tabela 36: Espectrometria por emissão a plasma ICP dos elementos Ferro, Cobre, Silício e Zinco após o ensaio tribológico	108
Tabela 37: Classificação do tamanho da partícula	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al	Alumínio
C	Carbono
COF	Coeficiente de atrito
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DIC	Delineamento Inteiramente Casualizado
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
EHL	Elasto-Hidrodinâmico
EP	Extrema pressão
FAME	Ésteres metílicos de ácidos graxos
Fat	Força de atrito
F _{din}	Força de atrito dinâmico
Fe	Ferro
F _{est}	Força de atrito estático
FN	Força medida durante o ensaio de deslizamento
HRC	Dureza Rockwell
IAT	Índice de Acidez Total
ICP-AES	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente
IV	Índice de Viscosidade
KF	Karl Fisher
kPa	Quilo Pascal
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
μ	Coeficiente de atrito
μ_{cin}	Coeficiente de atrito cinemático
μ_{din}	Atrito dinâmico
μ_{est}	Atrito estático
m _{líq}	massa do líquido ensaiado
Mn	Manganês
MoS ₂	Dissulfeto de molibdênio
m _{pic}	massa em gramas do frasco do picnômetro
N	Força normal
NA	Número ácido
OEs	Óleos vegetais essenciais
OGs	Óleos graxos
P	Fósforo
F	Força aplicada
PAOs	Polialfaolefinas
PNL30	Óleo mineral parafínico
ppm	Partes por milhão
PTFE	Politetra-fluor-etileno
Ra	Rugosidade média

S	Enxofre
Si	Silício
V_{pic}	Volume padrão do picnômetro
Zn	Zinco
ZnO	Óxido de Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	20
2	REFERÊNCIAL TEÓRICO	22
2.1	TRIBOLOGIA.....	22
2.2	SUPERFÍCIES DE CONTATO	23
2.3	ATRITO.....	24
2.4	DESGASTE.....	25
2.5	CONDIÇÕES DE LUBRIFICAÇÃO.....	27
2.5.1	Lubrificação de Filme completo	27
2.5.2	Lubrificação mista e lubrificação limítrofe	28
2.6	LUBRIFICANTES	29
2.6.1	Lubrificantes gasosos	30
2.6.2	Lubrificantes sólidos.....	30
2.6.3	Lubrificantes semissólidos	30
2.6.4	Lubrificantes líquidos.....	31
2.6.4.1	<i>Óleos Básicos Minerais</i>	<i>31</i>
2.6.4.1.1	<i>Óleo Mineral parafínico (PNL30)</i>	<i>32</i>
2.6.4.2	<i>Óleos Básicos Sintéticos</i>	<i>33</i>
2.6.4.3	<i>Óleos Básicos Vegetais.....</i>	<i>33</i>
2.6.4.3.1	<i>Óleo essencial de Copaíba (Copaifera officinalis L.).....</i>	<i>34</i>
2.6.4.3.2	<i>Óleo graxo de Andiroba (Carapa guaianensis Aubl)</i>	<i>36</i>
2.6.5	Características dos Óleos Lubrificantes	38
2.6.6	Aditivos Tradicionais em Lubrificantes	39
2.6.7	Nanoaditivos em Lubrificantes.....	40
2.6.7.1	<i>Nanopartícula de Óxido de Zinco (ZnO).....</i>	<i>42</i>
3	METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	44

3.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DOS ENSAIOS PRELIMINARES	45
3.1.1	Ensaio preliminar realizado nos lubrificantes.....	45
3.1.1.1	<i>Viscosidade e índice de viscosidade</i>	46
3.1.1.2	<i>Densidade</i>	46
3.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DO PRÉ ENSAIO TRIBOLÓGICO	47
3.2.1	Ensaio pré-tribológico realizado nos lubrificantes	48
3.2.1.1	<i>Espectroscopia de infravermelho (FTIR)</i>	48
3.2.1.2	<i>Determinação de água pelo método de Karl Fischer.....</i>	48
3.2.1.3	<i>Índice de Acidez Total (IAT).....</i>	49
3.2.1.4	<i>Espectrometria por emissão a plasma – ICP</i>	49
3.2.1.5	<i>Ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME).....</i>	49
3.2.2	Ensaio pré-tribológico realizado no par tribológico	50
3.2.2.1	<i>Dureza.....</i>	50
3.2.2.2	<i>Rugosidade</i>	50
3.2.2.3	<i>Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) – Par tribológico.....</i>	51
3.2.3	Ensaio pré-tribológico realizado nos aditivos.....	51
3.2.3.1	<i>Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) – ZnO</i>	52
3.2.3.2	<i>Microscópio eletrônico de Varredura (MEV)</i>	52
3.2.3.3	<i>Espectrometria Raman</i>	52
3.2.4	Ensaio pré-tribológico realizado na solução lubrificante mais aditivos	53
3.2.4.1	<i>Análise de estabilidade e dispersabilidade</i>	53
3.2.4.2	<i>Análise da aglomeração de partículas</i>	53
3.2.4.3	<i>Análise de viscosidade com aditivos.....</i>	53
3.3	ENSAIO TRIBOLÓGICO.....	54
3.4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DO PÓS ENSAIO TRIBOLÓGICO	60
3.4.1	Índice de Partículas Ferrosas (PQI).....	60

3.4.2	Espectrometria por emissão a plasma – Pós Ensaio.....	60
3.4.3	Ferrografia analítica.....	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62
4.1	SELEÇÃO DOS LUBRIFICANTES ENSAIADOS	63
4.1.1	Viscosidade e Índice de Viscosidade (IV)	63
4.1.2	Densidade	64
4.2	CONDIÇÕES DOS FLUIDOS.....	64
4.2.1	Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	64
4.2.2	Teor de água por Karl Fisher	65
4.2.3	Índice de Acidez Total (IAT)	65
4.2.4	Espectrometria por emissão a plasma ICP-AES	66
4.2.5	Ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME)	66
4.3	CARACTERÍSTICAS DO PAR TRIBOLÓGICO	68
4.3.1	Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	68
4.3.2	Dureza do par tribológico	69
4.3.3	Rugosidade	70
4.4	AVALIAÇÃO DOS ADITIVOS DE ÓXIDO DE ZINCO	71
4.4.1	Espectros Raman	71
4.4.2	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	72
4.5	AVALIAÇÃO DA INTERAÇÃO DOS ADITIVOS E LUBRIFICANTES	76
4.5.1	Estabilidade e dispersabilidade	76
4.5.2	Aglomerção das partículas.....	84
4.5.3	Análise de viscosidade	88
4.6	ENSAIO TRIBOLÓGICO.....	90
4.6.1	Análise de desgaste – Variação do indentador.....	92
4.6.1.1	<i>Pressupostos da ANOVA para variável deslocamento.....</i>	<i>93</i>
4.6.1.2	<i>ANOVA para variável deslocamento.....</i>	<i>94</i>

4.6.1.3	<i>Post-hoc para variável deslocamento</i>	95
4.6.2	Análise de desgaste – Variação de massa	96
4.6.2.1	<i>Pressupostos da ANOVA para variável massa.....</i>	97
4.6.2.2	<i>ANOVA para variável massa.....</i>	98
4.6.2.3	<i>Post-hoc para variável massa</i>	99
4.6.3	Análise do coeficiente de atrito	101
4.6.3.1	<i>Pressupostos da ANOVA para variável COF.....</i>	102
4.6.3.2	<i>ANOVA para variável COF.....</i>	103
4.6.3.3	<i>Post-hoc para variável COF</i>	104
4.7	ENSAIOS PÓS ENSAIO TRIBOLÓGICO	105
4.7.1	Índice de Partículas Ferrosas (PQI).....	105
4.7.2	Espectrometria por emissão a plasma ICP-AES	107
4.7.3	Ferrografia Analítica.....	108
4.7.3.1	<i>Análise ferrografia analítica - andiroba</i>	109
4.7.3.2	<i>Análise ferrografia analítica - copaíba</i>	114
4.7.3.3	<i>Análise ferrografia analítica – PNL 30.....</i>	119
5	CONCLUSÃO.....	125
	REFERÊNCIAS.....	129
	APÊNDICE A – Média das rugosidades da placa de latão.....	140
	APÊNDICE B – Teste de Tukey para classificação dos grupos das chapas de latão	141
	APÊNDICE C – Ordem dos ensaios tribológicos e resultados do desgaste e coeficiente de atrito.....	142
	APÊNDICE D – Médias e erro padrão da média para variável deslocamento do lubrificante Copaíba básico (puro) e as combinações entre fatores	145
	APÊNDICE E – Médias e erro padrão da média para variável massa do lubrificante Andiroba básico (puro) e as combinações entre fatores	146

APÊNDICE F – Médias e erro padrão da média para variável massa do lubrificante Copaíba básico (puro) e as combinações entre fatores.....	147
APÊNDICE G – Médias e erro padrão da média para variável massa do lubrificante PNL30 básico (puro) e as combinações entre fatores	148
APÊNDICE H – Médias e erro padrão da média para variável coeficiente de atrito do lubrificante Copaíba básico (puro) e as combinações entre fatores	149
APÊNDICE I – Valores de Andiroba para características físico-químicas .	150
APÊNDICE J – Valores de Copaíba para características físico-químicas...	151
APÊNDICE K – Valores de PNL30 para características físico-químicas	152
ANEXO A – Laudos dos Óleos de Andiroba e Copaíba	153

1 INTRODUÇÃO

Quando duas superfícies entram em contato e se movem uma em relação à outra, surge uma força que resiste a esse movimento, conhecida como atrito. Para minimizar o atrito e proteger as superfícies contra desgaste e superaquecimento, são utilizados lubrificantes que suavizam o movimento. Embora os lubrificantes mais comuns sejam derivados de petróleo, atualmente há bastante pesquisa relacionada aos biolubrificantes de base vegetal, que ganham destaque devido à sua vantagem ambiental (MAHADI *et al.*, 2019).

Com o avanço na modernização do maquinário industrial, tem havido um aumento significativo de pesquisas que visam aumentar a eficiência dos lubrificantes. Isso foi possível graças ao desenvolvimento de novos aditivos. Pesquisas na área de nanotecnologia, por exemplo, desempenham um papel crucial na melhoria das características físicas e químicas dos lubrificantes.

Neste trabalho, para avaliar se houve ou não melhoria das propriedades dos lubrificantes serão apresentadas as análises de desgaste e coeficiente de atrito de lubrificantes minerais e vegetais aditivados com nanopartículas de Óxido de Zinco (ZnO), para que isso fosse possível foi conduzido ensaios e estudos tribológicos.

A Tribologia vem do grego Τριβο (Tribo - esfregar) e Λογος (Logos - estudo), de forma que uma tradução literal significa 'Estudo do Atrito' e foi definida no campo científico em 1967 pelo Comitê da Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) (JOST, 2006; STACHOWIAK; BATCHELOR, 2014). No entanto, uma definição melhor seria “a ciência da interação entre superfícies com movimento relativo que abrange atrito, desgaste, lubrificação e práticas relacionadas” (ZAKI *et al.*, 2022, p.1).

Essa interação de superfícies são aspectos complexos e para seu entendimento requer estudo em vários campos como: Engenharia Mecânica, Ciência dos Materiais, Topografia de Superfície e Mecânica dos Fluidos. A tribologia está fortemente associada a uma ampla gama de aplicações práticas, com pequenas possibilidades de formulação teórica e isso faz com que a complexidade da análise seja maior (ABDELBARY, 2020).

Um exemplo de formulação teórica é o atrito que mede a resistência ao movimento de dois objetos e pode ser quantificado pelo coeficiente de atrito (μ). O excesso de atrito pode causar desgaste prematuro (desperdício de material), aquecimento excessivo (desperdício de energia), perda de eficiência, ruído indesejado, falhas e avarias (AMIRI; KHONSARI, 2010; BIJWE, 2015; KATAKE *et al.*, 2023; ZHANG, 2016).

Vale ressaltar que o atrito é responsável por consumir cerca de um terço dos recursos energéticos do mundo e 80% das falhas de componentes de máquinas são causadas pelo desgaste (AMIRI; KHONSARI, 2010, p. 1–29; HUANG *et al.*, 2015; YUNHUI *et al.*, 2009).

A fim de lidar com essas questões a utilização de lubrificantes é primordial para a redução de atrito e desgaste. Em alguns casos, o movimento relativo de duas superfícies só é possível se houver a utilização de lubrificação (BHANVASE; BARAI, 2021; GSCHWENDER *et al.*, 2000; HUANG *et al.*, 2015; STRAFFELINI, 2015).

Existem diversos tipos de lubrificantes, que podem ser classificados com base em seu estado físico, como gases, líquidos, semissólidos e sólidos. Os Lubrificantes líquidos são empregados para diminuir o atrito, dissipar o calor e proteger contra a corrosão. Já os lubrificantes semissólidos, também conhecidos como graxas, diferentemente dos líquidos, conseguem aderir às superfícies, formando uma camada protetora e lubrificante. Por fim, os lubrificantes sólidos podem ser usados como lubrificantes secos ou combinados com outros lubrificantes líquidos ou semissólidos, atuando como aditivos.

Algumas pesquisas mostram que entre 0,4% e 1% do Produto Interno Bruto (PIB) poderia ser economizado em termos energéticos nos países industrializados ocidentais se o conhecimento em tribologia fosse aplicado corretamente aos sistemas de lubrificação por fluidos (INGOLE *et al.*, 2013; MANG, 2007; STRAFFELINI, 2015).

O tipo de regime é considerado de acordo com a condição do lubrificante introduzido em um sistema deslizante. As três principais situações distintas por filme de óleo são: regime de lubrificação limítrofe no qual o movimento relativo está quase na sua totalidade em contato metal-metal, regime misto quando há uma combinação de lubrificação por filme completo e limítrofe e lubrificação de filme completo no qual uma camada de óleo se forma entre as peças sólidas criando assim uma condição desejável para evitar atrito e desgaste (ABDELBARY, 2020).

Lubrificantes têm importantes aplicações em motores de combustão interna, caixas de engrenagens, compressores, turbinas, sistemas hidráulicos e várias outras aplicações que requerem lubrificantes específicos. Isso pode ser visto pelos vários tipos de graxas e lubrificantes disponíveis. Existem entre 5 mil e 10 mil diferentes formulações de lubrificantes para satisfazerem mais de 90% de todas as aplicações (GSCHWENDER *et al.*, 2000; KUO, 2011; LANSDOWN, 2013; LEWIS; DWYER-JOYCE, 2006; MANG, 2007; WILSON, 1998).

Óleos básicos ou óleos base são componentes importantes em qualquer fluido lubrificante, representando em geral mais de 90% do seu volume (PETROBRAS, 2021).

Esses óleos podem ser obtidos de várias maneiras. O óleo básico mineral, por exemplo, é obtido pelo refino do petróleo bruto e é amplamente utilizado na produção de lubrificantes devido a sua excelente estabilidade oxidativa. No caso do óleo básico sintético é produzido por meio de um processo chamado síntese, que consiste em transformar etileno (gás natural) em moléculas de cadeia mais longas. Atualmente o uso de óleo básico sintético está relacionado a máquinas de alto rendimento e motores de combustão interna. O óleo básico vegetal é obtido a partir da extração em plantas e tem como principal característica ser derivado de fontes renováveis, sendo por tanto considerado uma alternativa sustentável. Há também o óleo básico de gordura animal (sebo) que era amplamente utilizado como lubrificante em diversos elementos de máquinas, mas com o aumento da produção de óleo mineral e o avanço tecnológico o seu uso caiu significativamente (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006; EL-ADLY, 2000; MAHADI *et al.*, 2019; MANG, 2007).

O petróleo consiste basicamente em carbono (C) e hidrogênio (H), sob a forma de hidrocarbonetos. Esses hidrocarbonetos podem estar dispostos das mais diversas formas e a partir do refino do petróleo cru pode-se obter lubrificantes de base parafínica, naftênica, olefinas e aromáticos (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006). Os óleos parafínicos de base mineral correspondem a mais de 90% da produção global de lubrificantes, sendo este lubrificante um dos objetivos de estudo deste trabalho, esses óleos apresentam as seguintes características: elevado índice de viscosidade que consiste na característica do lubrificante em ter uma baixa variação da viscosidade ao variar a temperatura; alta resistência à oxidação, ou seja, a capacidade de suportar a ação de agentes corrosivos sem prejudicar suas propriedades e uma grande quantidade de resíduos de carbono, que são produtos da degradação do óleo e altamente prejudicial ao meio ambiente (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006; PETROBRAS, 2021; SHIHAB *et al.*, 2019; SPEIGHT, 2020)

Os custos crescentes, as regulamentações governamentais cada vez mais rigorosas e o prejuízo ambiental devido à baixa biodegradabilidade e a maior toxicidade dos lubrificantes de base mineral e sintético, são os principais fatores para o aumento da demanda por lubrificantes de base vegetal. No entanto, o preço do óleo vegetal é aproximadamente duas vezes mais alto que o de base mineral, o que diminui a preferência do consumidor para sua compra e utilização (BARTZ, 2006; RUDNICK, 2020; U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, 2020, 2023b, 2023a).

Por ser uma fonte renovável, o óleo vegetal, ajuda na diminuição da dependência de produtos à base de matéria-prima fósseis como o petróleo e agrega valor ao setor agropecuário.

Além disso, o marketing dos lubrificantes à base de óleo vegetal encorajou empresas a entrarem no mercado de produtos à base de matéria-prima renováveis. A Exxon-Mobil, por exemplo, implementou uma linha de produção de lubrificantes verdes, enquanto a Shell e a British Petróleo fizeram parcerias para desenvolver uma graxa biodegradável destinada ao setor ferroviário (RUDNICK, 2020).

Alguns tipos de óleos de base vegetal como os óleos graxos, extraídos de sementes, por exemplo, são ricos em triacilgliceróis e oferecem propriedades lubrificantes ideais para reduzir atrito e desgaste. Apesar do baixo desempenho em temperaturas baixas, eles têm baixa toxicidade e são biodegradáveis em uma ampla faixa de temperatura, tornando-os uma boa alternativa aos lubrificantes à base de minerais. Como exemplos de óleos de base vegetal temos o óleo de soja, de girassol, canola e andiroba (RUDNICK, 2020).

Outros tipos de óleo vegetais são os óleos essenciais encontrados, produzidos e extraídos de plantas tropicais, como por exemplo, lavanda, eucalipto, laranja e copaíba. Esses óleos possuem várias formas de extração, e são compostos principalmente por terpenóides lipofílicos ou derivados de hidrocarbonetos alifáticos de cadeia curta. São voláteis e desempenham um papel importante na medicina como antibacterianos, antivirais, antifúngicos e inseticidas. Na indústria alimentícia, servem como alternativa aos conservantes artificiais e são amplamente utilizados na indústria de cosméticos (CASCAES *et al.*, 2021).

A utilização de aditivos, em conjunto com óleos básicos é crucial para alcançar o desempenho e eficiência desejada para os lubrificantes. Vários compostos químicos são empregados, para melhorar, introduzir ou suprimir propriedades indesejadas nos fluídos básicos (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006; MEYER, 2001; PETROBRAS, 2021).

Os aditivos são divididos em dois grupos, aqueles que podem modificar as características físicas como ponto de fluidez, espuma e índice de viscosidade (IV) e aqueles cujo efeito final é a natureza química, como os detergentes, dispersantes, antioxidantes, agente de extrema pressão (EP) e agentes antidesgaste (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006).

Existem vários tipos de aditivos utilizados em diversas formulações de lubrificantes e, com diferentes finalidades. Esses aditivos são compostos de vários elementos químicos, cada um desempenhando um papel específico na melhoria das propriedades e do desempenho dos lubrificantes. Os elementos de cálcio, magnésio e bário são comuns em aditivos detergentes que tem como função auxiliar na limpeza do motor. Os elementos fósforo e enxofre estão presentes em aditivos dispersantes. O molibdênio é usado em aditivos de extrema pressão e antidesgaste e forma uma camada sólida que suporta cargas elevadas, reduzindo o atrito e o

desgaste. Já o zinco é encontrado em aditivos antidesgaste como o ditiofosfato de zinco (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006; OECD, 2014).

Apesar de melhorarem as propriedades dos lubrificantes, o fósforo e o enxofre ocasionam diferentes problemas ambientais, como toxicidade, liberação de cinzas sulfatadas, poluição e chuva ácida, além de provocar danos à saúde e ao meio ambiente (HERDAN, 1997; SALVARO, 2015; ZHAO *et al.*, 2021)

Com o desenvolvimento industrial houve uma maior exigência de lubrificantes mais eficientes e a preocupação com o meio ambiente exigiu do mercado um novo olhar para os novos lubrificantes e seus aditivos, com isso, os aditivos tradicionais podem não ser suficientes para atender esses requisitos (HAN *et al.*, 2022).

Um novo campo de pesquisa que é considerada uma revolução do século XXI é a área da nanotecnologia, a qual pode ser usada em vários campos e está conduzindo a ciência dos materiais a uma nova era (WU *et al.*, 2007).

No campo tribológico diversos artigos relatam mecanismos de diminuição de atrito e desgaste na presença nanopartículas ao lubrificante base. O primeiro mecanismo é o de rolagem presente em situações de baixo carregamento consiste na interação da partícula e do óleo formando assim uma camada protetora nas superfícies do par tribológico. O segundo mecanismo é chamado de auto reparação que consiste em preencher micro buracos na superfície do material, diminuindo assim o contato metal-metal entre as rugosidades. O último mecanismo consiste na criação do terceiro corpo, onde o óleo se mistura com as nanopartículas sólidas e cria uma região com diminuição de desgaste esse mecanismo é muito presente em regiões de regime elasto-hidrodinâmico (HAN *et al.*, 2022; UFLYAND *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2022; WU *et al.*, 2007; ZHAO *et al.*, 2021).

Os aditivos à base de metal, carbono e compósitos são os três tipos básicos de aditivos nanolubrificantes. A categoria dos aditivos lubrificantes à base de metal inclui principalmente metais puros, óxidos metálicos, sulfetos metálicos, hidróxidos metálicos e sais metálicos. O primeiro relato das excelentes propriedades tribológicas das nanopartículas de Cobre (Cu) em óleo base mineral ocorreu em 1980 (HISAKADO *et al.*, 1983; ZHAO *et al.*, 2021). Posteriormente, estudos envolvendo nanomateriais à base de óxido de Zinco (ZnO) demonstraram excelentes características de lubrificação desse óxido, em função do tamanho, morfologia e da concentração de partículas (HARTA *et al.*, 2013; XUE *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2021).

A característica morfológica e o tamanho das partículas estão relacionadas a temperatura no processo de síntese (SAZANOVA *et al.*, 2022).

A concentração ideal para diminuição do atrito e o desgaste é parâmetro com uma vasta possibilidade de estudos, mas a formação de soluto na solução não é aconselhável e por isso o método da análise de estabilidade e dispersão pode ser usado para determinar a quantidade máxima de aditivo no lubrificante (GUO *et al.*, 2017; SAZANOVA *et al.*, 2022; TAHA-TIJERINA *et al.*, 2018).

Nesta tese, foram analisadas as respostas tribológicas do comportamento de atrito e desgaste de lubrificantes básicos e aditivados, durante o deslizamento de amostras metálicas a partir do ensaio esfera-sobre-plano. Para isso, foi desenvolvido um estudo experimental utilizando três tipos de óleos base: óleo parafínico PNL 30¹ de base mineral, óleo graxo de Andiroba (*Carapa guaianensis* Aubl.) e o óleo essencial de Copaíba (*Copaifera officinalis* L.). Visando verificar os efeitos das concentrações e dos aditivos dentro de cada lubrificante básico para diminuição do coeficiente de atrito e desgaste. Para cada tipo de óleo foram adicionados três tipos de aditivos de Óxido de Zinco em três concentrações diferentes.

Desse modo, esta tese estudou e avaliou as respostas tribológicas do comportamento de atrito e desgaste, resultantes do deslizamento de amostras metálicas em um sistema com diferentes tipos de óleos bases.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é realizar a análise tribológica de óleos de base vegetal e mineral, seguida da avaliação do comportamento de diferentes concentrações e morfologias de nanopartículas de Óxido de Zinco.

Os objetivos específicos são:

- Avaliar por meio da análise de variância a resposta tribológica de desgaste através do método de massa e deslocamento do indentador;
- Avaliar por meio da análise de variância a resposta tribológica do coeficiente de atrito;
- Caracterizar as amostras de óleos básicos utilizados neste trabalho;

¹ PNL30 é a nomenclatura da Agência Nacional do Petróleo (ANP) para o lubrificante mineral básico (sem aditivo) parafínico (PNL) e 30 é relacionado a sua viscosidade. Ele também pode ser chamado de OB29 nome comercial do Petrobras - Lubrax

- Avaliar a morfologia e tamanho das partículas de desgaste presentes nos lubrificantes após os ensaios tribológicos;
- Caracterizar as nanopartículas de Óxido de Zinco (ZnO) e avaliar a influência do tamanho das partículas em relação às respostas tribológicas.

Este trabalho representa uma contribuição significativa para o estudo dos fenômenos envolvidos em sistemas lubrificados, ao fornecer uma análise abrangente de lubrificantes de base mineral, óleo graxo e essencial, e seu comportamento quando utilizados em combinação com diferentes morfologias, tamanhos e concentrações de nanopartículas de ZnO.

2 REFERÊNCIAL TEÓRICO

O objetivo deste trabalho é avaliar tribologicamente lubrificantes verdes aditivados com nanopartículas de ZnO. Desta forma será apresentada uma breve história da tribologia, e em seguida sobre a rugosidade das superfícies de contato, atrito, desgaste, lubrificação e lubrificantes.

2.1 TRIBOLOGIA

Evidências históricas indicam que os conceitos de tribologia são antigos, bem conhecidos e incluem: lubrificantes, lubrificação, atrito e desgaste. O dia a dia do homem fez com que houvesse uma atenção para essa ciência, com vista a melhorar a qualidade de vida. O contato entre superfícies sempre existiu em praticamente todos os dispositivos, neste caso, o conhecimento, mesmo que sem o modelo atual de ciência, já indicava a relevância desse aspecto para o cotidiano das populações (HUTCHINGS, I.; SHIPWAY, 2017; PERSSON, 2014).

Diante desse cenário, inúmeros foram os pesquisadores que conduziram estudos relacionados a esse ramo científico, dentre estes: Leonardo da Vinci, responsável por introduzir os conceitos relacionados ao estudo do atrito e seus componentes, além de desenvolver os primeiros modelos documentados do Tribômetro; Charles-Augustin Coulomb formulou sobre a diferença entre atrito estático e cinético; Beauchamp Tower, Osborne Reynolds e N.P. Petroff, foram os responsáveis por estudos que promoveram a introdução dos primeiros conceitos relacionados a lubrificação hidrodinâmica; e Ragnar Holm, pesquisador que desenvolveu importantes premissas relacionadas ao estudo do desgaste (BHUSHAN, 2013).

Entretanto, Peter Jost levou o crédito por criar o termo “tribologia” em 1966 e por reconhecê-lo como um campo interdisciplinar distinto. A partir do seu trabalho houve um destaque em relação ao potencial econômico para a economia de energia com o avanço do estudo do atrito, desgaste e lubrificação (SINATORA, 2005).

A partir de Peter Jost, surgiram outros estudos mostrando a importância da tribologia para a economia, como por exemplo a investigação sobre o consumo de energia no mundo, onde mais de 20% são desprendidas para suprimir os efeitos originados do atrito que ocorrem nos sistemas mecânicos (GRANIZO, 2015).

A Tribologia, é um dos ramos científicos, capaz de produzir alternativas a esses desafios, tendo em vista, ser um importante aliado nos estudos relacionados a diminuição do desgaste,

confiabilidade e manutenção. Sobretudo no setor industrial, esse ramo da ciência é capaz de promover manutenções mais efetivas, com grandes reduções de custos e perdas, possibilitando assim uma melhor análise operacional dos sistemas e consequentemente uma melhor eficiência no gasto energético (GRANIZO, 2015).

A partir deste conceito, haverá vários aspectos a serem estudados, como a topografia das superfícies e a maneira pela qual elas interagem quando são colocadas em contato.

2.2 SUPERFÍCIES DE CONTATO

As superfícies sólidas representam uma forma mais complexa do que um simples plano. Essas superfícies apresentam uma variedade de irregularidades e variações em sua forma, as quais vão desde aspectos microscópicos até aqueles perceptíveis a olho nu (MENEZES *et al.*, 2012; STACHOWIAK; BATCHELOR, 2014).

Esses “defeitos” na superfície dos materiais podem ser medidos e avaliados através da avaliação da rugosidade, que é um parâmetro importante e por muitas vezes negligenciado em favor de outros parâmetros envolvidos. Essas medições estão sujeitas a diversos erros de interpretação. No entanto, a utilidade desses valores é inegável, pois facilitam a comparação e análise de superfícies, resumindo informações contidas em superfícies tridimensionais e auxiliando na classificação de superfícies geradas por diversos processos de fabricação (FACCIO, 2003).

O parâmetro mais conhecido dentro do conceito de rugosidade é a rugosidade média (R_a). A sua definição pode ser entendida como o desvio médio de um perfil de sua linha média e pode ser expressa matematicamente de acordo com a Equação (1):

$$R_a = \frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} |y(x)| dx \quad (1)$$

Onde

l_m Comprimento de medição;

$|y(x)|dx$ Área da faixa elementar.

As características da superfície, exercem uma forte influência em projetos de engenharia. As irregularidades microscópicas locais influenciam no atrito e no desgaste. As imperfeições e características de uma superfície real, interferem nas reações químicas que

ocorrem com lubrificantes em contato, enquanto a rugosidade visível da maioria das superfícies controla a mecânica de contato entre sólidos e o desgaste resultante (FACCIO, 2003; STACHOWIAK; BATCHELOR, 2014).

A partir disso, haverá vários aspectos a serem estudados como o desgaste, atrito e lubrificação.

2.3 ATRITO

O atrito é um fenômeno que influencia vários aspectos da nossa vida, mas após séculos de estudos, diversas situações práticas de engenharia onde as superfícies são expostas a ambientes complexos e mutáveis continuam sem resposta (ARNELL, 2010).

O atrito é uma força que sempre age em oposição ao movimento ou à tentativa de movimento entre duas superfícies em contato. Ele ocorre devido às irregularidades microscópicas da superfície dos materiais que estão em contato. Há duas principais forças de atrito: estático e o dinâmico (ARAÚJO, 2018).

Esta manifestação física, quando superior a força aplicada para geração do movimento, é denominada de força de atrito estático (F_{est}), uma vez que a movimentação do corpo não ocorre, e esse é mantido em estado de repouso ou estático. Entretanto, quando a resistência ao movimento é inferior, ocorre a translação ou rotação, e neste caso a força resistiva atuante é denominada força de atrito dinâmico (F_{din}), visto que, o corpo sai do seu estado de repouso e é provocado para um estado dinâmico (MOSSMANN *et al.*, 2002).

O coeficiente de atrito (μ) é obtido através da proporcionalidade entre a força normal (N) e a força de atrito (F_{at}), sendo esta adimensional e resultante de análises experimentais, visto que, considera: geometria, material, condições operacionais e outros fatores. Não se apresenta como característica intrínseca de um material, mas como resultante da interação entre os pares de contato (ARNELL, 2010; BLAU, 2008).

A partir da relação entre F_{at} , μ e N , temos a Equação (2)

$$F_{at} = \mu \cdot N \quad (2)$$

Os coeficientes de atrito em ambientes normais variam na faixa de 0,1 a 1 e na presença de lubrificante a faixa é menor (ARNELL, 2010).

De modo similar, temos que a força de atrito estático (F_{est}) pode então ser quantificada como $F_{\text{est}} = \mu_{\text{est}} N$; e a força de atrito dinâmico (F_{din}) como $F_{\text{din}} = \mu_{\text{din}} N$. Essas equações, também permitem calcular seus respectivos coeficientes de atrito estático (μ_{est}) e dinâmico (μ_{din}) (BLAU, 2008)

O atrito é um dos principais responsáveis pela parcela de energia produzida e, que é desperdiçada nos mais variados setores da economia. Valores superiores a 30% de energia são gastos para superar as barreiras do atrito no setor de mineração, e mais de 20% são gastos nos setores de transporte e indústria. Esses indicadores revelam a importância dos estudos relacionados a minimização das forças restritivas, uma vez que, essas análises permitem reduzir a força aplicada para execução da ação, bem como redução do desgaste das superfícies, redução na energia dissipada e uma economia financeira significativa para os setores (HOLMBERG; ERDEMIR, 2017).

2.4 DESGASTE

O desgaste pode ser definido como uma ação progressiva, que provoca avarias e perdas de material, em um elemento que é posto em estágio de movimentação, em relação a um outro elemento adjacente. Esta atuação se deve ao emprego de forças e atuações mecânicas, que podem ser divididas em interações de estresse (em decorrência de forças) ou interações de materiais (em decorrência de reações intermoleculares), sendo estas forçadas ou voluntárias, as quais promovem a incitação dos pares de contato (ARNELL, 2010).

Este fenômeno que por vezes é indesejável, uma vez que promove a deterioração de componentes, gerando custos elevados de manutenção e substituição de peças, chegando a valores próximos a bilhões de dólares, também pode ser desejável, como por exemplo, nas atividades de tratamento superficial, desbaste e usinagem. Essas atividades possuem o intuito de promover a consumo de material, seja das superfícies ou dos elementos como um todo, visando moldagem, ajustes, tratamentos ou outras aplicações (HALLING, 1978).

A partir dessa motivação, os estudos se baseiam em avaliar e selecionar materiais com resistência a desgaste. Grande parte do processo de pesquisa em desgaste vem do método prático com testes laboratoriais e testes de campo. No entanto, atualmente existem explicações qualitativas que são aceitas sobre o comportamento do desgaste (ARNELL, 2010; LUDEMA; AJAYI, 2019).

Devido ao seu empirismo a melhor forma de abordar o problema e prever o desgaste é reconhecer que há pelo menos cinco fenômenos distintos e independentes que apresentam apenas uma coisa em comum, que é a remoção de material sólido das superfícies de atrito. Desse modo, Burvell na década de 1950 dividiu os mecanismos de desgaste em: desgaste adesivo, desgaste abrasivo, desgaste por corrosão e fadiga superficial (ARNELL, 2010; BURWELL, 1957).

Esses mecanismos são provocados por diferentes aspectos, entretanto, podem atuar separado ou em conjunto a depender do sistema atuante, podendo inclusive um mecanismo provocar o aparecimento e atuação de outro (KLAUS FRIEDRICH, 1986).

O desgaste adesivo é considerado o mais comum dos mecanismos de desgaste, ocorrendo sempre que duas superfícies sólidas estão em contato, podendo estar lubrificadas ou não. O resultado é um fenômeno de soldagem a frio nas extremidades microscópicas dos pares de contato, que ocorre quando estes interagem por ação de forças que provocam o deslizamento. Esta incitação ao movimento rompe as soldas formadas e como consequência uma porção de material é removido, originando crateras macroscópicas na superfície dos corpos atuantes (ARNELL, 2010; BURWELL, 1957).

O desgaste abrasivo, não ocorre pela adesão entre as superfícies e sim pelo deslizamento de uma superfície dura e áspera entra em contato com uma superfície mais macia. O resultado é uma ranhura abrasiva na superfície menos dura, provocada pela outra superfície geralmente rugosa e com dureza acentuada (ARNELL, 2010; BHUSHAN, 2001).

O terceiro mecanismo de desgaste é o desgaste por corrosão, que ocorre quando um ambiente corrosivo (gasoso ou líquido) produz um produto em uma ou em ambas as superfícies de contato e esse produto é subsequentemente removido por atrito. A ocorrência de desgaste por corrosão necessita da presença da corrosão e do atrito. Há inúmeras formas de acontecer esse tipo de desgaste, como por exemplo, por meio da corrosão de materiais próximos a costa marítima (BURWELL, 1957)

O desgaste por fadiga está relacionado ao movimento de rolamento ou combinação entre rolamento e deslizamento. Ele é produzido quando as partículas de desgastes são retiradas pelo crescimento cíclico de microfissuras na superfície. Esses ciclos de carregamento e descarregamento poderão resultar no rompimento da superfície com a formação de grandes fragmentos deixando alguns pontos de cavidade na superfície de contato (ARNELL, 2010; BURWELL, 1957).

Uma abordagem simples para reduzir o atrito e desgaste em um sistema tribológico envolve a introdução de uma camada de filme de óleo entre os pares metálicos. Por isso, é de grande importância a realização de pesquisas em lubrificação e aditivos, visando a diminuição desses parâmetros tribológicos.

2.5 CONDIÇÕES DE LUBRIFICAÇÃO

Conhecer as condições de lubrificação é extremamente importante, visto que, todos os líquidos podem oferecer algum tipo de lubrificação, mas alguns vão promover a lubrificação de modo mais eficiente do que outros, podendo resultar na diferença entre uma operação bem-sucedida ou na falha da máquina (BLOCH; BANNISTER, 2020).

A lubrificação pode ser definida como a inserção de um elemento intermediário entre pares tribológicos com o intuito de minimizar os efeitos oriundos do atrito e do desgaste. No geral, as substâncias lubrificantes produzem uma película (denominada de filme) que reduz o contato entre as interfaces, de maneira que elas não se toquem diretamente. A correta seleção do lubrificante pode garantir maior confiabilidade e durabilidade não apenas aos pares, mas também ao sistema como um todo (ALMEIDA, P. S. De, 2017). Neste caso, a sua escolha irá depender de fatores como geometria dos pares de contato, rugosidade, forças atuantes, temperatura, pressão, entre outros (CASTRO, 2015).

No caso dos óleos lubrificantes, existem três tipos de lubrificação: lubrificação de filme completo, geralmente bastante espesso e separam os pares de contato por completo, inclui os tipos hidrodinâmicos, hidrostático e elasto-hidrodinâmicos (EHL); lubrificação de filme misto, permite o contato entre os pares em alguns pontos, não os separando totalmente; e lubrificação limítrofe, onde o movimento relativo está em quase toda sua totalidade com contato metal-metal (PIRRO *et al.*, 2017).

2.5.1 Lubrificação de Filme completo

Se há possibilidade de separar as superfícies em movimento, utilizando um lubrificante líquido, de modo a evitar ou reduzir o contato entre elas, duas vantagens serão observadas: redução das forças de atrito, pois a resistência dos fluidos ao deslocamento é menor que as forças de adesão e cisalhamento, e redução do desgaste, por evitar o contato sólido nas superfícies (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006).

Há dois tipos de lubrificação de filme completo: a lubrificação hidrodinâmica e a lubrificação hidrostática. A primeira, forma pressão suficiente no filme para manter a separação das superfícies apenas com o movimento das superfícies lubrificadas. Já a segunda, é formada a partir do bombeamento de fluido sob pressão, entre as superfícies que podem ou não estar se movendo uma em relação a outra (PIRRO *et al.*, 2016). Esses filmes têm mais de 25 μm de espessura e coeficiente de atrito entre 0,001 e 0,03 (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006).

Em sistemas hidrodinâmicos as pressões são baixas, e as áreas sobre as quais as pressões são distribuídas são relativamente grandes. As pressões estão na faixa de 344 a 2068 kPa e as características de viscosidade do lubrificante exercem importante influência nesse modelo (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006; PIRRO *et al.*, 2016).

Quanto a lubrificação hidrostática, o óleo precisa ser bombeado do reservatório e distribuído pelo sistema, nesse modelo a pressão hidrostática atuante deve ser elevada na faixa de 704 kPa e o fluxo de bombeamento deve ser constante (ALMEIDA, P. S. De, 2017).

A lubrificação EHL é comum em engrenagens e mancais de rolamento. Esse tipo de lubrificação exige que os pares de contato tenham características ou geometrias diferenciadas entre si, visto que possui elevada pressão interna atuante. O achatamento da área de contato forma um bolsão que aprisiona o óleo para que ele não tenha tempo de escapar, resultando no aumento da viscosidade do óleo. Um filme fino variando entre 0,25 e 1,25 μm é formado nesse tipo de lubrificação (ALMEIDA, P. S. De, 2017; BLOCH; BANNISTER, 2020; PIRRO *et al.*, 2016).

2.5.2 Lubrificação mista e lubrificação limítrofe

Para manter a lubrificação hidrodinâmica é necessária uma oferta abundante e contínua de lubrificante e/ou a utilização de pressão externa para preservar o sistema nessa condição. Em outras condições de lubrificação a carga e a velocidade não são capazes de manter totalmente a camada do filme de óleo para proteger totalmente o contato metal-metal, com isso a lubrificação depende apenas da formação de filmes finos na superfície metálica (PIRRO *et al.*, 2016).

Essa condição é frequentemente chamada de lubrificação de filme misto, e é caracterizada por uma camada protetora fina, onde temos pontos de atrito seco (sem lubrificação) e pontos com presença de lubrificante, dividindo assim o estresse provocado pelo carregamento, em pontos de maior e menor coeficiente de atrito (PIRRO *et al.*, 2017). Quando essa película protetora reduz ainda mais, temos a lubrificação de limítrofe, com um filme de

espessura próxima a 10 μm , representando o limite entre um sistema com ou sem lubrificação (ALMEIDA, 2017).

A lubrificação limítrofe pode ser classificada em quatro tipos (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006):

- Lubrificação limítrofe suave ou de baixa pressão e baixa temperatura. Exemplos: mancais de bucha sob velocidades pequenas;
- Lubrificação limítrofe de temperatura elevada. Exemplos: cilindros de máquinas a calor superaquecido e motores de combustão interna de aviões;
- Lubrificação limítrofe de alta pressão. Exemplo: mancais de rolamento;
- Lubrificação limítrofe extrema ou de elevada temperatura e alta pressão, comumente designada por Extrema pressão (EP).

Para esse tipo de regime de lubrificação a propriedade de oleosidade assume grande importância na seleção do lubrificante a ser utilizando, pois essa característica faz com que lubrificantes de mesma viscosidade tenham características diferentes em relação a resistência da película lubrificante. A maior oleosidade de um lubrificante é devido a existência de moléculas polares que apresentam grande afinidade com as demais moléculas do óleo e com o metal da superfície a ser lubrificado. Um óleo pode ser eficaz para uma determinada liga metálica e ineficiente para outra. Esse tipo de lubrificação tem o coeficiente de atrito entre 0,03 e 0,1 (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006).

Para garantir o bom funcionamento de máquinas e seu sistema de lubrificação, a escolha do tipo correto de lubrificante é fundamental.

2.6 LUBRIFICANTES

Com a evolução das máquinas as exigências impostas aos lubrificantes tornaram-se mais rigorosas. Embora o princípio básico prevaleça que é a prevenção do contato metal-metal por meio de uma camada intermediária de fluido por exemplo a lubrificação moderna tornou-se o estudo mais desafiador (BLOCH; BANNISTER, 2020).

2.6.1 Lubrificantes gasosos

A utilização da lubrificação com elementos no estado gasoso é importante para situações com baixa tensão de contato e aplicações limpas (onde não pode ocorrer contaminação). Geralmente utiliza-se ar seco ou gases nobres e apresenta características de incompressibilidade e de alta penetração nos pares de contato (ALMEIDA, P. S., 2017).

2.6.2 Lubrificantes sólidos

Os lubrificantes sólidos devem possuir forte aderência a metais para revestir ou compor os pares de contato, pequena resistência ao cisalhamento e consequentemente um baixo coeficiente de atrito (COF), estabilidade em altas temperaturas, ser quimicamente inertes e ter elevado coeficiente de transmissão de calor (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006). Esse tipo de lubrificante é bastante estudado em pesquisas espaciais.

A categoria dos lubrificantes sólidos inclui pós sintéticos, metálicos ou minerais como o politetra-flúor-etileno (PTFE), cobre, grafita e o dissulfeto de molibdênio (MoS_2), sendo a grafita o lubrificante sólido de uso mais comum (HUTCHINGS, I. M.; SHIPWAY, 2017).

2.6.3 Lubrificantes semissólidos

As graxas não são apenas lubrificantes com alta viscosidade, elas são uma combinação de um fluido com um espessante, resultando em um produto homogêneo com qualidade de lubrificante (LANSDOWN, 2013). Sua consistência pode variar desde o estado semifluido até o sólido. As graxas são compostas por três ingredientes principais, o líquido lubrificante, que pode ser mineral ou sintético, o espessante, que na maioria dos casos são sabões metálicos, e o aditivo, que são usados para conferir uma propriedade especial ou modificar alguma existente. Em geral a composição de uma graxa tem entre 75 e 95% de lubrificante, entre 2 e 25% de espessante e entre 0 e 25% de aditivos. As vantagens da utilização das graxas em relação ao óleo lubrificante é que ela permanece no ponto de contato por mais tempo e requer menos consumo e elimina a contaminação. Como desvantagem é citada a não dissipação do calor e a permanência das partículas de desgaste na região do atrito (BLOCH; BANNISTER, 2020).

2.6.4 Lubrificantes líquidos

Óleos lubrificantes existem há muito tempo e evoluíram dos convencionais a base de óleo mineral para os sintéticos. Estima-se que em 2004 foram utilizados cerca 37 milhões de toneladas de lubrificantes em vários setores da economia. O aumento do consumo aliado a preocupação ambiental, fez com que os países ligassem o alerta sobre os rumos da lubrificação industrial. Diante disso, há uma tendência mundial crescente na promoção de outras bases de lubrificantes, como os provenientes da extração vegetal, visando reduzir os impactos ambientais e os riscos à saúde (CHIONG *et al.*, 2011; MANG, 2007).

Os primeiros lubrificantes conhecidos usados pelos seres humanos eram óleos a base de animais e vegetais. No século XIX, os ácidos graxos foram substituídos por óleos a base de petróleo (SILVA, 2011).

Com o avanço da tecnologia os óleos básicos de base mineral passaram por mudanças significativas à medida que o refino avançou durante o século XXI. Esse avanço decorreu da necessidade de melhorar o desempenho dos lubrificantes comerciais. O óleo de base mineral é ainda a principal matéria prima para os lubrificantes comerciais, sejam eles para utilização industrial ou automotiva (MANG, 2007). Além disso, para satisfazer as demandas de desempenho de lubrificação em condições severas é necessário substituir os óleos básicos minerais convencionais por fluidos de base sintética como os polialfaolefinas (PAOs) e outros materiais especiais (PIRRO *et al.*, 2016). Outro fator importante é a questão ambiental, que está levando a aceleração de pesquisas e desenvolvimento de lubrificantes de base vegetal, para tentar reduzir a dependência do óleo mineral e o seu impacto negativo (PIRRO *et al.*, 2016).

2.6.4.1 Óleos Básicos Minerais

Os óleos minerais são obtidos por meio da destilação e do refino do petróleo. Eles se dividem em três categorias, conforme o hidrocarboneto predominante em sua constituição: parafínicos, naftênicos e aromáticos. Compostos por, aproximadamente, 20 a 50 átomos de carbono em cada molécula, os óleos minerais podem apresentar cadeias parafínicas (alcanos lineares ou com ramificações), cadeias naftênicas (cicloalcanos e suas cadeias laterais) ou cadeias aromáticas (alquilbenzenos) (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006; SILVA, 2011).

Para este trabalho utilizou-se um óleo básico mineral parafínico PNL30 ou OB29. Os óleos básicos de natureza parafínica apresentam elevado ponto de fluidez e índice de

viscosidade. A etapa de desparafinação é crucial na sua produção, e mesmo após esse processo, é necessário adicionar um agente redutor de ponto de fluidez. Esse aditivo impede o aumento dos cristais de cera em temperaturas baixas e diminui a temperatura de escoamento do produto (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006; SILVA, 2011).

A API (*American Petroleum Institute*) criou um sistema de classificação simples para óleos básicos de lubrificantes². Inicialmente desenvolvido para auxiliar reguladores na interpretação de dados de desempenho para licenciamento e certificação de novos óleos de motor a gasolina e diesel, mas hoje esse documento serve como guia para a seleção de óleos básicos em uma ampla variedade de produtos. As definições passaram por mudanças e hoje já existem cinco grupos (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006; SILVA, 2011; PIRRO *et al.*, 2016).

O grupo I é composto por óleos de base mineral com teor de enxofre maior que 0,03%, teor de saturados³ menor que 90% e Índice de viscosidade entre 80 e 120.

O grupo II é composto por óleos de base mineral com teor de enxofre menor que 0,03%, teor de saturados maior que 90% e Índice de viscosidade entre 80 e 120.

O grupo III é composto por óleos de base mineral com teor de enxofre menor que 0,03%, teor de saturados maior que 90% e Índice de viscosidade maior que 120.

O Grupo IV é exclusivamente reservado para os PAOs. Diferentemente dos processos de separação usados para as bases minerais, os PAOs têm origem sintética, sendo construídos a partir de hidrocarbonetos gasosos, como o etileno;

O Grupo V é uma categoria "abrangente" para todas as bases não incluídas nos primeiros quatro grupos. Inclui óleos naftênicos à base de mineral e bases sintetizadas não convencionais.

A partir dessas características, será apresentado o lubrificante de base mineral estudado nesse trabalho.

2.6.4.1.1 Óleo Mineral parafínico (PNL30)

O PNL30, também denominado de OB 29, representa um óleo base mineral parafínico puro, sem a presença de aditivos, que possui aplicações e pode ser utilizado para formulação de graxas e lubrificantes, via aditivação; ou como lubrificante básico. Estes se caracterizam pela presença de cadeias carbônicas, compostas por de 15 a 50 átomos, de hidrocarbonetos

² Documento API 1509 Anexo E.

³ O teor de saturados serve para determinar o grau de pureza que o petróleo é submetido.

saturados, com elevados pontos de ebulição (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006; PETROBRAS, 2021).

Quanto as propriedades, esse óleo possui bons parâmetros relacionados a resistência a oxidação, demulsibilidade e viscosidade. Esse lubrificante possui ainda uma coloração entre transparente e amarelado, é inodoro, e apresenta boa estabilidade em ambientes expostos a condições normais relacionadas a temperatura e pressão (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006).

O PNL30 pertence ao grupo II, com mais que 90% de teor de saturados, menos que 0,03% de enxofre e índice de viscosidade entre 80 e 120 (PETROBRAS, 2021).

2.6.4.2 Óleos Básicos Sintéticos

Os lubrificantes de base sintética PAOs é o grupo mais importante entre os óleos de base sintética (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006). Estes são estruturas compostas essencialmente de hidrocarbonetos, sem a presença de enxofre, fósforo ou outro metal. Alguns fatores como, aumento no tempo com a máquina funcionando interruptamente e a vida do óleo, tornaram-se importantes. Algumas vantagens técnicas dos lubrificantes sintéticos podem ser descritas, como por exemplo, alto índice de viscosidade (IV), manutenção da viscosidade a altas temperaturas, baixa volatilidade, ponto de fluidez baixo e alto grau de resistência a oxidação. O alto índice de viscosidade com IV acima de 200 e ao se comparar aos óleos de origem mineral, os valores não ultrapassam 150 (BHUSHAN, 2000; CARRETEIRO; BELMIRO, 2006). Essas propriedades tornam-nas ideais como bases para lubrificantes de alto desempenho.

2.6.4.3 Óleos Básicos Vegetais

Outrora principal fonte para energia e lubrificação (por milhares de anos), os óleos de base vegetal viram seu protagonismo decair após o aumento na utilização dos óleos minerais, em virtude de determinadas propriedades e custos associados. Entretanto, esse cenário demonstra estar sofrendo uma nova reviravolta, desencadeada pelo fato desses produtos, de base não renovável derivados do petróleo, terem enfrentado uma crescente resistência a sua utilização nos últimos anos, em virtude da redução da demanda disponível, elevação dos custos e principalmente preocupações ambientais (ERHAN, 2005).

Embora apenas cerca de 1% de todo o petróleo consumido seja usado nas formulações de lubrificantes, a maior parte desses produtos é descartada no meio ambiente sem qualquer

tratamento e essa preocupação tem impulsionado o desenvolvimento de lubrificantes biodegradáveis (SILVA, 2011).

O notório impacto ecológico provocado pelo descarte (após vida útil) dos lubrificantes minerais fomenta a crescente demanda por estudos que buscam por soluções naturais (BART *et al.*, 2013). A substituição de óleos a base de mineral pelos óleos de base vegetal pode ajudar a reduzir o impacto ambiental e valorizar os produtos derivados de fontes renováveis. Além disso, a utilização de óleos vegetais também contribui para a diversificação da matriz energética e promove a adoção de práticas mais sustentáveis no setor de lubrificantes (BARTZ, 2006; ERHAN, 2005).

Há uma ampla variedade de óleos extraídos de plantas, que podem ser classificados de acordo com sua composição, mas será dado o enfoque nos óleos com base graxo e essencial.

Como descrito anteriormente os óleos vegetais essenciais (OEs) são encontrados em plantas tropicais e são oriundos de várias formas de extração. Além disso, são compostos principalmente por terpenóides ou derivados de hidrocarbonetos. Quimicamente, os OEs são provenientes de misturas de 20 a 60 componentes de diferentes concentrações e ganharam popularidade na indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica. O aumento no consumo de produtos naturais é uma alternativa aos aditivos artificiais ou agentes farmacologicamente relevantes. Ademais, os OEs são conhecidos por suas propriedades terapêuticas e, portanto, são utilizados no tratamento de várias infecções causadas por doenças patogênicas e não patogênicas (SILVA, 2011; HAMID *et al.*, 2010).

Os óleos graxos (OGs) são óleos vegetais, usados principalmente para fins alimentícios, cosméticos e industriais. O termo graxo é devido ao fato desses óleos serem compostos majoritariamente por triacilgliceróis, que são naturalmente biodegradáveis e tem uma ótima lubrificação. Os ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais diferem em comprimento de cadeia e no número de ligações duplas de carbono, o que faz com que cada OGs tenha propriedade diferente (BLOCH; BANNISTER, 2020; RUDNICK, 2020).

A partir dessas características, serão apresentados os lubrificantes de base vegetal estudados nesse trabalho.

2.6.4.3.1 Óleo essencial de Copaíba (*Copaifera officinalis* L.)

Os óleos vegetais podem ser extraídos de várias fontes, originando diferentes tipos e com particularidades singulares. No Brasil estão presentes mais de trinta mil espécies vegetais,

dentre estas, a *Copaifera officinalis* L, mostrada na Figura 1(a). Essa árvore é conhecida popularmente como copaibeira, pertencente a família Fabaceae, com ampla distribuição na região Amazônica e Centro-Oeste do Brasil. A copaibeira possui potencial medicinal e madeireiro. Além disso, é utilizada na construção civil e naval (SIVIERO *et al.*, 2019).

O nome copaíba, tem sua ascendência etimológica ligada ao termo tupi “*cupa-yba*”, que se refere a característica desta espécie de armazenar uma gordura vegetal (óleo-resina) no interior de seu tronco. Existem mais de dez subespécies relacionadas às copaiberas, e o óleo extraído destas pode ter diferentes colorações e viscosidades (BIAVATTI *et al.*, 2006).

Figura 1: Copaibeira - *Copaifera officinalis* (a), modelo de extração do óleo-resina (b) e o óleo de copaíba (c).



Fonte: (ASSIS, 2021; PINTER, 2021).

A extração tem como objetivo a retirada do óleo dos canais secretores presentes em todas as partes da planta, porém, a extração é mais abundante no tronco central da planta. A extração do óleo de copaíba pode ser conduzida por variadas técnicas (sendo algumas bastantes agressivas e menos indicadas). Neste caso, a técnica mais utilizada que mantém a integridade da copaibeiras, é a abertura de furos e a inserção de dois canos de PVC no tronco da árvore (com distância superior a um metro da base da árvore). Assim como foi demonstrado na Figura 1 (b) (PIERI *et al.*, 2009). O óleo-resina obtido do processo supracitado é composto por ácidos

diterpenos (parte sólida e de maior viscosidade, correspondendo a mais de 50% do óleo bruto) e sesquiterpenos (parte líquida, também conhecida como óleo essencial, e que possui um forte poder aromático (RIGAMONTE-AZEVEDO *et al.*, 2004).

Quanto as aplicações do óleo extraído das copaibeiras, estes apresentam propriedades promissoras e aplicáveis para diversos segmentos, como por exemplo, para o setor de cosméticos, em que este componente confere propriedades relacionadas ao aroma. No setor de energia, pode ser usado como fonte energética para iluminação. Na indústria de borracha, representa um importante componente nos produtos sintéticos. Entretanto, sua principal aplicação está relacionada ao segmento médico, principalmente como anti-inflamatório, antitético, antisséptico e bactericida. Além de possuir benefícios cicatrizantes, auxiliando no tratamento de doenças como sífilis e bronquite (SIVIERO *et al.*, 2019).

Ademais, algumas características desse óleo vegetal são relacionadas principalmente a viscosidade e potencial térmico, o que pode resultar em novas possibilidades de aplicações, relacionadas a lubrificação industrial e automotiva. Entretanto, é necessária a realização de estudos, no intuito de verificar a estabilidade físico-química deste, bem como suas propriedades de lubrificação, visando avaliar e caracterizar um possível potencial como biolubrificante.

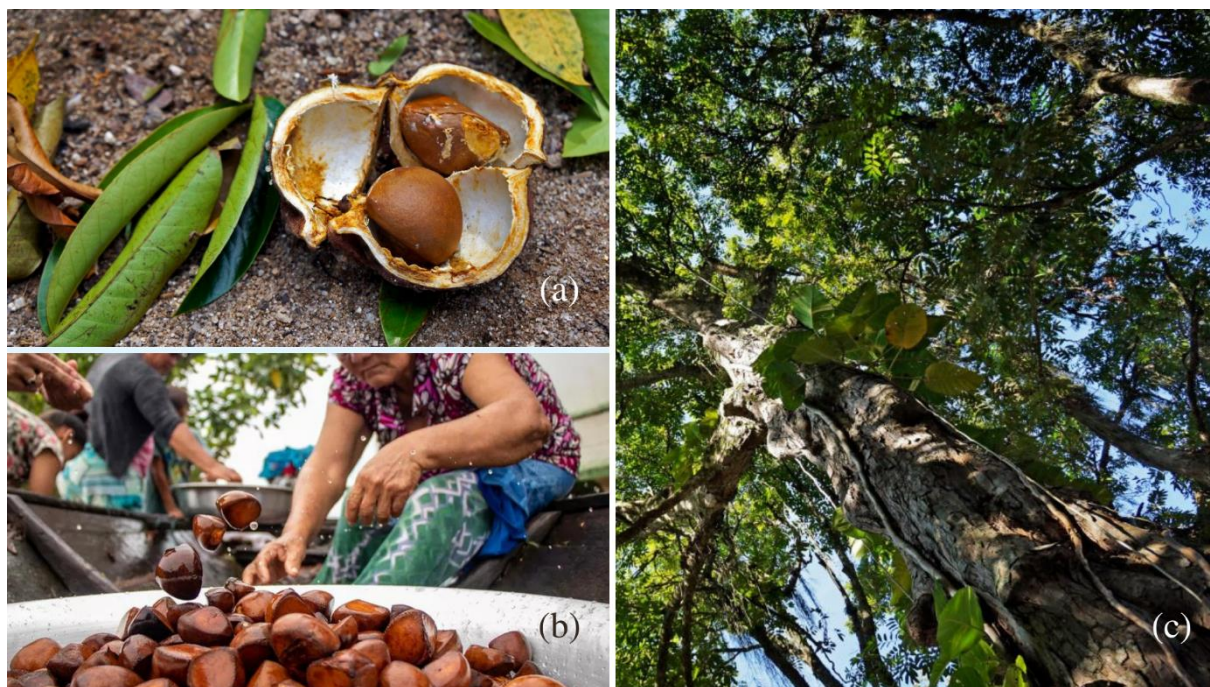
2.6.4.3.2 Óleo graxo de Andiroba (*Carapa guianensis* Aubl)

A árvore de Andiroba (Andirobeira), por nome científico (*Carapa guianensis* Aublet ou *Carapa procera* D.C), ocorre em toda a Bacia Amazônica, preferencialmente em ambiente de várzea. A árvore possui grande porte podendo atingir até 30 metros de altura. Seus frutos amadurecem entre janeiro e abril, e cada um pode conter entre 4 e 16 sementes, contudo podem não produzir frutos todos os anos (MENDONÇA *et al.*, 2007); (SILVA *et al.*, 2010); (FLORIEN, 2021).

A extração do óleo de andiroba, diferente da copaíba, se dá por meio de suas sementes, que são coletadas, preparadas (cozimento, modelagem e secagem) e por fim é realizada a extração do óleo. Sua extração é longa e complexa, normalmente realizada nos moldes tradicionais e sem o auxílio de equipamentos específicos para extração de óleos. Além, da extração, a coleta de sementes de andiroba pelos produtores também é dificultada em função das características geográficas do seu local de ocorrência, bem como em função da logística para a comercialização do produto. Nesse contexto, seus valores estimados atualmente variam

entre R\$ 25 e R\$ 30 reais por litro (SILVA et al., 2010); (CAVALCANTE, 2016). Na Figura 2 é possível ver as sementes (a), o processo de extração do óleo (b) e a Andirobeira (c).

Figura 2: Semente (a); extração do óleo (b) e árvore de Andiroba (c).



Fonte:(CAMPELO; SILVA, 2021; G1 AM, 2020).

O óleo de andiroba tem grande aplicabilidade na área de saúde e estética, em função das suas propriedades medicinais e químicas. Como lubrificante, o óleo graxo de andiroba se mostra promissor, uma vez que suas propriedades biodegradáveis o tornam atrativo. Outra característica importante é a baixa toxicidade quando em contato com a água não representa riscos à saúde humana, aos animais e as plantas. Essa característica classifica esse óleo como uma boa opção para ser utilizado como lubrificante ou como aditivo a lubrificantes minerais e sintéticos (CAVALCANTE, 2016; FLORIEN, 2021).

A partir da classificação dos óleos lubrificantes, pode-se avaliar quais tipos de propriedades e características devem ser levadas em consideração visando selecionar o melhor óleo para cada tipo de aplicação.

2.6.5 Características dos Óleos Lubrificantes

Existem diversas formulações de lubrificantes, e estes possuem processos complexos e específicos de desenvolvimento, que os caracterizam ou não para determinados usos. Essa caracterização de aplicabilidade é promovida com base nas propriedades provenientes da composição destes óleos ou graxas, com ou sem aditivos (MEYER, 2001; ZULKIFLI *et al.*, 2016).

Essas propriedades físico-químicas são analisadas por diversos processos com o intuito de averiguar os principais aspectos pertencentes a cada lubrificante. Estes testes consistem em análises experimentais ou empíricas, que permitem traçar um paralelo comparativo entre os tipos existentes, descrever suas particularidades e com base nessas informações traçar o perfil deste lubrificante, além de suas propriedades e aplicações.

Há algumas características e propriedades importantes que deverão ser avaliadas para a escolha de um lubrificante, como: viscosidade, índice de viscosidade, índice de acidez total, análise espectrográfica e Karl Fischer.

A **viscosidade** de um fluido é a propriedade que determina o valor de sua resistência ao cisalhamento. Ela ocorre devido à interação entre as moléculas do fluido. De acordo com a ASTM (*American Society for Testing Materials*), há dois tipos de viscosidade: viscosidade dinâmica e viscosidade cinemática. A viscosidade dinâmica é a força tangencial sobre a área unitária. Essa viscosidade é determinada por meio de experimentos onde o fluido é submetido a um cisalhamento e a força necessária para mover o fluido é medida. A unidade mais comum é a centipoise (cP). Já a viscosidade cinemática, leva em consideração a densidade do fluido e é a razão entre a viscosidade dinâmica e a densidade. A mais comum é expressa em centistokes (cSt). Para o presente trabalho, a viscosidade foi medida através de um viscosímetro Saybolt, que calcula o tempo de escoamento em segundos de 60 ml de amostra, passando por um orifício de 1,765 milímetros (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006).

Índice de viscosidade (IV) é um indicador de como a viscosidade muda com a variação de temperatura. Quanto mais alto o IV, maior a capacidade do lubrificante em manter a sua viscosidade de forma mais consistente, ou seja, haverá baixa variação da viscosidade com a alteração da temperatura. O método mais usual de calcular o IV é o método de Dean e Davis, que é baseado em uma escala empírica. A Equação (3) mostra o cálculo do IV. A partir da norma ASTM D2270, tem-se que o L é a viscosidade a 40 °C de um óleo de índice de viscosidade 0, tem a mesma viscosidade a 100 °C do óleo estudado. O valor de H é a viscosidade

a 40 °C de um óleo de índice de viscosidade 100, possuindo a mesma viscosidade a 100 °C do óleo em estudo. Os valores de L e H são dados através dos valores encontrados na Tabela 1 da norma ASTM D2270. Já o valor U é a viscosidade a 40 °C do óleo em estudo.

$$IV = \frac{L - U}{L - H} \cdot 100 \quad (3)$$

Índice de acidez total (IAT) é a medida da quantidade de miligramas de Hidróxido de Potássio (KOH) necessárias para neutralizar todos os componentes ácidos de um grama de óleo (até o pH = 11 pela norma ASTM D664).

Análise espectrográfica é uma técnica laboratorial usada para identificar e quantificar a composição elementar de um lubrificante. Por este método é possível determinar a quantidade de diversos elementos como metais de desgaste, contaminantes e elementos aditivos em partes por milhão. Esse método pode auxiliar a detectar problemas potenciais e evitar possíveis falhas.

Karl Fischer que é um método analítico de titulação para determinar o teor de água em um lubrificante.

Ao avaliar um novo lubrificante é preciso testar sua qualidade em trabalho para comprovar sua eficiência. Este desempenho está ligado a composição química dos lubrificantes comerciais, que é composto por óleo básico e pelos aditivos, responsáveis por potencializar ou adicionar propriedades aos agentes lubrificadores (CAVALCANTI, 2014).

2.6.6 Aditivos Tradicionais em Lubrificantes

A total eficiência de um lubrificante está relacionada há dois fatores: o primeiro diz respeito a sua aplicação, ou seja, a fatores internos da máquina como velocidade operacional, carga e tipo de movimento. O segundo, é fator externo como a temperatura, ambiente operacional (contaminantes) e promotores de oxidação. Esses fatores podem limitar a vida útil do lubrificante (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006).

Características como volatilidade, dependem exclusivamente do lubrificante base escolhido e não podem ser modificadas adicionando novas substâncias, entretanto, várias outras propriedades podem ser melhoradas e até introduzidas ao escolher o aditivo correto (PIRRO *et al.*, 2016; RUDNICK, 2020).

Os aditivos são substâncias químicas que são incluídas em uma formulação de óleo base, formando o lubrificante comercial que conhecemos (base + aditivo). Esses aditivos servem para melhorar o desempenho ou propriedades dos fluidos base e conferir novas propriedades (PIRRO *et al.*, 2016). Eles podem ter o efeito de melhorar aspectos de natureza química, tais como os inibidores de oxidação, detergentes e agentes de extrema pressão. Além de poder melhorar características físicas como ponto de fluidez, espuma ou índice de viscosidade (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006; RUDNICK, 2020).

Os lubrificantes apenas acompanharam o desenvolvimento tecnológico das máquinas industriais com o auxílio do avanço da tecnologia dos novos aditivos (PIRRO *et al.*, 2016).

Extrema Pressão (EP), esses agentes são amplamente estudados, pois há um leque enorme de aplicações para esse tipo de aditivo, que são usados para melhorar os sistemas de lubrificação em altas temperaturas, lubrificação limítrofe e elevadas cargas. Os agentes de EP reduzem o atrito, controlam o desgaste e previnem danos severos na superfície. Geralmente são compostos contendo enxofre, fósforo, cloro ou metais utilizados isoladamente ou em combinação (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006; PIRRO *et al.*, 2016).

Antidesgaste, são agentes usados em muitos lubrificantes para reduzir atrito e desgaste em condições de lubrificação por regime limítrofe, ou seja, quando os filmes lubrificantes completos não podem ser mantidos. Para prevenir o contato entre as superfícies metálicas, é possível adicionar compostos que criam uma camada protetora entre elas. Esses aditivos atuam gerando um filme fortemente aderente à superfície do metal impedindo o contato direto entre as partes em movimento. Os aditivos antidesgaste com maior eficiência são aqueles que contêm zinco ou fósforo. O Ditiofosfato de zinco (ZDDP) tem sido usado com sucesso como aditivo antidesgaste por décadas em várias aplicações, incluindo em óleos de motor e hidráulicos (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006; PIRRO *et al.*, 2016).

Ao trabalhar com aditivos tradicionais para diminuição da extrema pressão e desgaste, partículas de enxofre e fósforo são facilmente liberadas, contaminando o meio ambiente. Desse modo, a substituição de aditivos tradicionais por nanopartículas pode ser uma alternativa, a para diminuir o atrito, o desgaste e os impactos sobre o meio ambiente (HAN *et al.*, 2022).

2.6.7 Nanoaditivos em Lubrificantes

Lubrificantes altamente eficientes é um dos vários motivos pela troca dos aditivos tradicionais por nanoaditivos. Durante décadas, compostos orgânicos de fósforo e sulfeto

desempenharam papéis importantes como aditivos para resistência ao desgaste e diminuição do atrito (TANG; LI, 2014).

Com o avanço da tecnologia a utilização de nanopartículas como aditivos passou a ser adotada devido ao seu potencial em aumentar a capacidade em lubrificação. O seu tamanho característico, normalmente inferior a 100 nano metros, permite que essas partículas entrem na região de contato, diminuindo a taxa de desgaste. Além disso, há partículas com a propriedade de aumentar a taxa de transferência de calor (DAI *et al.*, 2016).

Há algumas maneiras de classificar as nanopartículas seja por sua composição química, tamanho ou morfologia. Em relação a composição química, pode ser classificada em: metais, óxidos metálicos, carbonos, sulfetos, nano compósitos entre outros. Para este trabalho o enfoque será dado nos óxidos de metálicos (DAI *et al.*, 2016).

Os óxidos normalmente mantem as propriedades metálicas dos materiais como por exemplo o cobre que tem baixa tensão de cisalhamento e é bastante usado como um aditivo tradicional. Também possui papel semelhante ao ser utilizado na forma de CuO (YANG *et al.*, 2013).

Existem mecanismos de lubrificação que podem ser encontrados em nanopartículas de óxidos metálicos, como por exemplo: quando a nanopartícula tem o efeito de rolamento, essas partículas rolam entre duas superfícies deslizantes, resultando em menor atrito e desgaste. O segundo mecanismo é a formação de um filme de óleo resistente entre as duas superfícies de contato, fazendo com que diminua o contato. O terceiro mecanismo é chamado de auto reparação e acontece quando as nanopartículas são compactadas na região de desgaste devido ao calor e à pressão geradas durante o processo de atrito (DAI *et al.*, 2016).

Ao analisar o tamanho das partículas e seu desempenho tribológico, observa-se uma relação direta entre elas, ou seja, partículas menores tendem a apresentar um coeficiente de atrito menor. Isso indica que nanopartículas menores têm maior probabilidade de penetrar na interface, resultando em um coeficiente de atrito mais baixo em comparação com partículas maiores (DAI *et al.*, 2016; TANG; LI, 2014; YANG *et al.*, 2013).

O tipo de sinterização e tratamento térmico faz com que um mesmo componente químico possa ter diversas morfologias, ou seja, nanopartículas de CuO ou ZnO podem ter o formato de esfera, cubo, nano bastão entre outros de acordo com a sua síntese (RODRIGUES; MELO, 2022).

A partir dessas propriedades das nanopartículas, será apresentada a ZnO (óxido de Zinco), nanoaditivo estudado nesse trabalho.

2.6.7.1 Nanopartícula de Óxido de Zinco (ZnO)

A utilização do cobre ou do seu óxido (CuO) apresenta boas propriedades antidesgaste, entretanto essa propriedade está atrelada ao cobre modificado com ditiofosfato (DDP), ou seja, a melhoria do antidesgaste viria acompanhado da utilização de elementos químicos de fósforo e enxofre que podem contribuir para a poluição do meio ambiente (DAI *et al.*, 2016; WU *et al.*, 2016a). Em função disso, muitas pesquisas estão sendo conduzidas visando desenvolver aditivos sem a utilização de enxofre e fósforo (WU *et al.*, 2016a; YANG *et al.*, 2013).

Entre vários nanolubrificantes os óxidos metálicos possuem boa estabilidade térmica, estrutura compacta e estável (WU *et al.*, 2016a). Além disso, existe outra questão importante, que é a exposição a população a nanopartícula de ZnO.

A *Food and Drug Administration* (FDA) tem como prioridade a segurança do produto e propôs uma agenda de pesquisa robusta para garantir a segurança e a eficácia do produto em nanotecnologia. A partir dessa premissa a FDA emitiu um projeto de orientação para a indústria intitulado “*Considering Whether an FDA-Regulated Product Involves the Application of Nanotechnology*”, que visava avaliar a toxicidade das nanopartículas. Após rigorosa avaliação a nanopartícula de ZnO foi aprovada, podendo ser utilizada com segurança (FDA, 1991; NAQVI *et al.*, 2018).

O ZnO é um exemplo de nanopartícula com grande área de superfície, fácil sinterização, boas propriedades tribológicas e alta adsorção, que pode ajudar na diminuição do atrito e desgaste. A utilização do ZnO sem o DDP é importante, pois ele se torna ecologicamente viável e essa não modificação com a adição do fósforo e enxofre tem bons resultados tribológicos (HORTA, 2017; WU *et al.*, 2016a; XUE *et al.*, 2015), que é tema de estudo deste trabalho.

Alguns artigos estudaram as propriedades tribológicas das nanopartículas de ZnO que estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Alguns ensaios tribológicos realizados em óleos aditivados com partículas de ZnO

Referência	(RAN <i>et al.</i>, 2017)	(MARIÑO <i>et al.</i>, 2022)	(ALVES <i>et al.</i>, 2013)	(BATTEZ <i>et al.</i>, 2006)	(WU <i>et al.</i>, 2016)
Ensaio	<i>Four Ball</i>	<i>Ball-on-disk</i>	<i>Reciprocating</i>	<i>Four Ball</i>	<i>Four Ball</i>
Velocidade/Freq.	1000 RPM	0,3 m/s	20 Hz	1470 RPM	1200 RPM
Tempo/Percorso	900 s	600 s	1200 s	1200 s	1200 s
Força Aplicada	500 N	130 N	10 N	392 N	
Material Esfera	52100	52100	52100	52100	52100
Lubrificante base	60SN	PAO4	Mineral	PAO6	PAO
Conc. Aditivo	0% e 1%	0% e 2%	0% e 0,5%	0% e 3%	0% e 1,5%
Redução COF	-25%	-29%	-5%	-	-
Redução desgaste	-	-	-	-37%	-27%

Fonte: Próprio autor

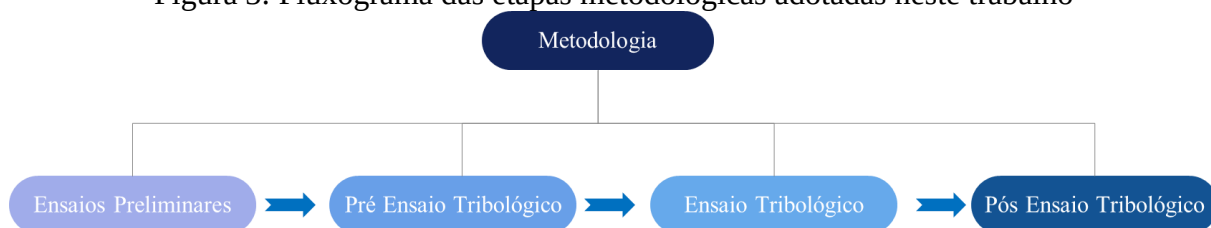
Ao analisar os resultados dos testes tribológicos de óleos aditivados com nano ou micropartículas de ZnO, pode-se concluir que há muitas variáveis em um ensaio e que só podem ser de fato comparados quando todos os parâmetros e configurações dos ensaios coincidem. Entretanto, foi observado que todos os óleos que foram aditivados com partículas de ZnO apresentaram coeficientes de atrito e desgaste menores do que o óleo puro.

3 METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O objetivo principal dos procedimentos experimentais é avaliar os parâmetros relacionados às propriedades tribológicas (atrito e desgaste) dos lubrificantes verdes e o seu comportamento com nanoaditivos. Para isto, torna-se importante conhecer as condições de ensaio, os equipamentos utilizados, as características das amostras (par tribológico, óleos e aditivos) e os procedimentos para os ensaios de deslizamento (esfera-sobre-plano).

A Figura 3 apresenta a metodologia utilizada no trabalho, que foi dividida em quatro partes: ensaios preliminares, pré-ensaios tribológicos, ensaio tribológico e pós-ensaio tribológico.

Figura 3: Fluxograma das etapas metodológicas adotadas neste trabalho



Fonte: Próprio autor

Trabalhos experimentais anteriores, como os realizados por (ALVES *et al.*, 2013), (WU *et al.*, 2007), (HAN *et al.*, 2021), (MARIÑO *et al.*, 2022), (RAN *et al.*, 2017), (MARU, 2003), (BERNARDI, 2011), (YANG *et al.*, 2019), (BATISTA, 2015), (XUE *et al.*, 2015), lastreiam o referencial metodológico deste trabalho.

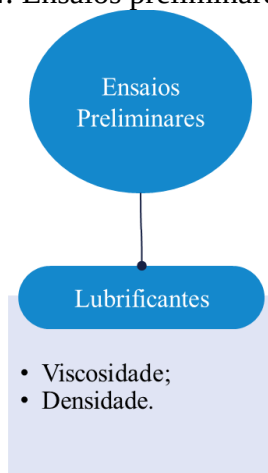
Para cada parte da metodologia mostrada na Figura 3 foram utilizados diversos aparatos experimentais e materiais. Em função disso, será apresentado nos próximos tópicos os experimentos adotados em cada etapa e os materiais utilizados.

Com o objetivo de investigar a influência das variáveis lubrificantes, concentração e tamanho das partículas aditivas, no desempenho da lubrificação limítrofe, o procedimento experimental consistiu na realização de ensaios de deslizamento em um equipamento laboratorial. Foram utilizados três tipos de lubrificantes, três condições de concentração e três tipos de aditivos.

3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DOS ENSAIOS PRELIMINARES

Na primeira etapa foram realizados dois ensaios, assim como demonstrado na Figura 4, ensaios de densidade e viscosidade no qual os valores de viscosidade foram determinados a partir dos valores de índice de viscosidade (IV) dos lubrificantes.

Figura 4: Ensaios preliminares



Fonte: Próprio autor

3.1.1 Ensaios preliminares realizados nos lubrificantes

Ensaios preliminares foram realizados para determinar a escolha dos lubrificantes ensaiados. Havia quatro critérios para a escolha dos lubrificantes vegetais: alto índice de viscosidade (IV), ocorrência em território nacional (região amazônica e Bahia), diferentes bases do óleo ensaiado e valores de viscosidade semelhantes. A partir da escolha de dois óleos vegetais foi escolhido o óleo mineral com valores de viscosidade próximos.

Foram seis lubrificantes vegetais ensaiados no qual cinco com base graxa e um com base essencial, além de quatro lubrificantes de base mineral e base parafínica. A Tabela 2 mostra os lubrificantes, a sua origem e a base. Os lubrificantes vegetais presentes na referida Tabela 2 foram adquiridos junto a empresa Distriol[®], por ser referência na indústria de extração vegetal e ter uma política de qualidade rigorosa. Os lubrificantes de base mineral foram cedidos pela Petrobras.

Tabela 2: Lubrificantes utilizados nos ensaios preliminares

Lubrificante	Origem	Base
Andiroba	Vegetal	Ácido graxo
Coco	Vegetal	Ácido graxo
Copaíba	Vegetal	Terpenos
Dendê	Vegetal	Ácido graxo
Rícino	Vegetal	Ácido graxo
Urucum	Vegetal	Ácido graxo
PNL30	Mineral	Parafínica
PNL55	Mineral	Parafínica
PTP85	Mineral	Parafínica
PNL95	Mineral	Parafínica

Fonte: Próprio autor

3.1.1.1 Viscosidade e índice de viscosidade

Os ensaios de viscosidade cinemática Saybolt e índice de viscosidade foram realizados no Laboratório de Projetos Mecânicos e Tribologia (LAPMET-UESC), por meio de um viscosímetro Saybolt da Petrodinâmica[®]. O seu funcionamento consiste em aplicar o óleo a ser analisado em banho de aquecimento, sendo o mesmo aquecido até uma temperatura de 40 °C. Ao atingir essa temperatura o óleo é liberado e escoado através de um furo, simultaneamente é disparado um cronômetro e o óleo é escoado até a marca de 60 ml do frasco. O intervalo de tempo até alcançar a marca da vidraria, é o valor em Segundos Saybolt Universal (SSU) (ASTM-D88, 2007). Após essa medição, repete-se toda operação de aquecimento até a temperatura de 100 °C. Para cada temperatura e cada lubrificante o experimento foi replicado por três vezes.

Os índices de viscosidade (IV) foram determinados para todos os óleos, usando as medições da viscosidade Saybolt nas temperaturas de 40°C e 100°C. O cálculo do IV foi realizado conforme a norma ASTM D2270, empregando o método de Dean e Davis.

3.1.1.2 Densidade

Para o cálculo da densidade foi utilizado o picnômetro e uma balança analítica. Para isso são necessários os valores da massa do picnômetro, massa do líquido ensaiado e o volume do picnômetro (volume padrão). Para cada lubrificante o experimento foi replicado por cinco vezes. A Equação (4) mostra a fórmula para o cálculo da densidade.

$$D_{liq} = \frac{m_{pic} - m_{liq}}{v_{pic}} \quad (4)$$

Onde:

m_{pic} massa em gramas do frasco do picnômetro

m_{liq} massa do líquido ensaiado

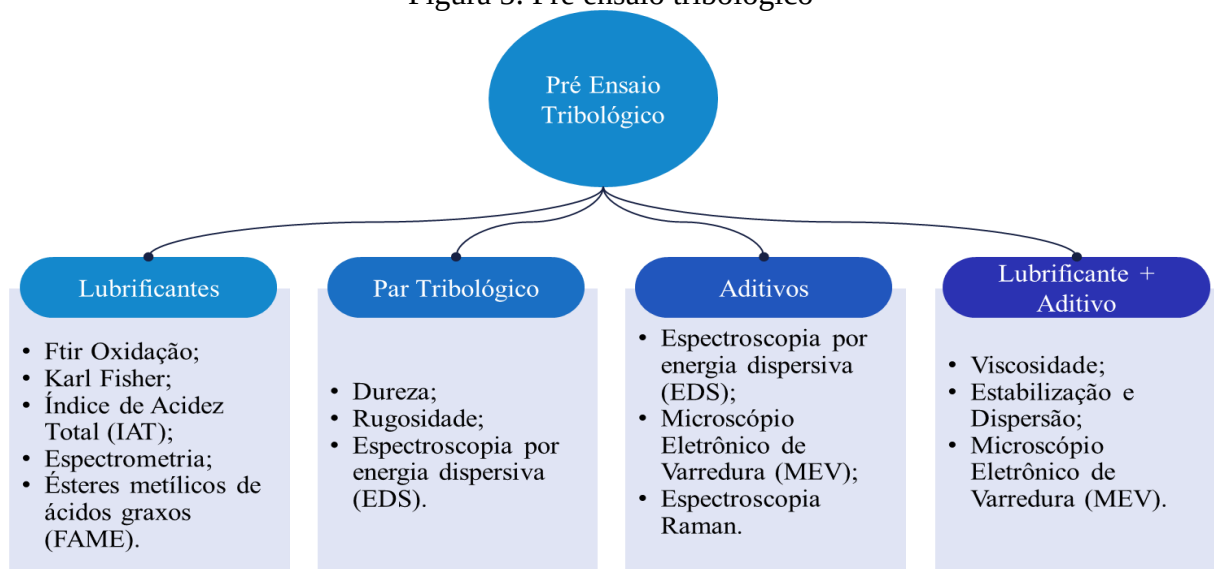
v_{pic} volume escrito no próprio picnômetro

Após esses ensaios para escolha dos lubrificantes a serem utilizados neste trabalho, foram feitas as análises de espectroscopia de infravermelho, Karl Fisher, índice de acidez total, espectrometria por emissão a plasma, Ésteres metílicos de ácidos graxos, dureza, rugosidade, espectroscopia por energia dispersiva, microscópio eletrônico de varredura, espectrometria Raman, ensaio de estabilidade e dispersabilidade, análise de aglomeração de partículas e análise de viscosidade com aditivos.

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DO PRÉ ENSAIO TRIBOLÓGICO

Para essa parte, a metodologia será dividida com base em quatro materiais estudados, sendo eles: lubrificantes, par tribológico, aditivos e lubrificante mais aditivos. Para cada material serão conduzidos diferentes tipos de ensaios como pode ser visto na Figura 5.

Figura 5: Pré ensaio tribológico

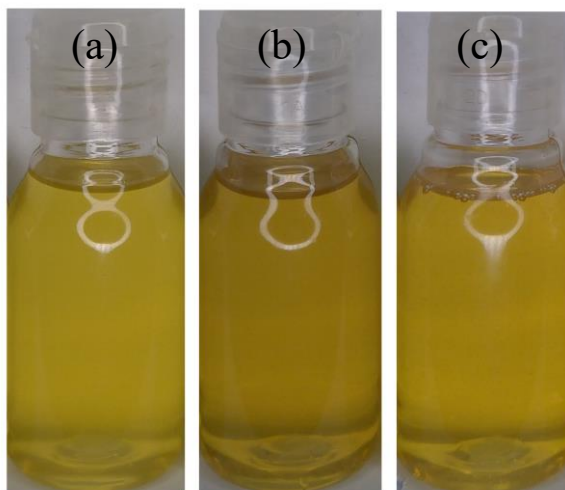


Fonte: Próprio autor

3.2.1 Ensaios pré-tribológicos realizados nos lubrificantes

Ensaios pré-tribológicos foram realizados para os lubrificantes antes do início dos ensaios tribológicos, como: Espectroscopia de infravermelho (FTIR), Karl Fisher, Índice de Acidez Total (IAT), espectrometria por emissão de plasma e Ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME). A Figura 6 mostra o óleo mineral parafínico PNL30, óleo vegetal (ácido graxo) de Andiroba e o óleo essencial (terpeno) de Copaíba que foram utilizados neste trabalho.

Figura 6: Lubrificantes selecionados para o ensaio tribológico (a) Andiroba (b) Copaíba (c) PNL30



Fonte: Próprio autor

3.2.1.1 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

O monitoramento da degradação dos óleos com espectroscopia infravermelha de transformada de Fourier (FTIR), é um método eficaz e não destrutivo para analisar as mudanças na composição química e propriedades físicas dos óleos ao longo do tempo (WEARCHECK, 2023). O equipamento utilizado foi OilExpress 4 DUO FTIR e a análise foi feita na ALS Global.

3.2.1.2 Determinação de água pelo método de Karl Fischer

O alto teor de água nos óleos lubrificantes afeta negativamente a sua utilização e longevidade dos componentes, que estão sendo lubrificados. A quantidade de água está relacionada a taxa de oxidação de um óleo e afeta diretamente a eficiência de alguns aditivos

(GIRDLER; STERN, 2023). Foi avaliado o teor de água nos lubrificantes ensaiados utilizando o 890 Titrand e a análise foi feita na ALS Global na ALS Global.

3.2.1.3 Índice de Acidez Total (IAT)

O número Ácido (AN) também conhecido como IAT é uma propriedade mais associada aos lubrificantes utilizados em motores de combustão interna e avalia a quantidade de compostos ácidos presentes nos óleos lubrificantes advindos principalmente da oxidação e o aumento de produtos ácidos (KOVÁČ *et al.*, 2013; LOBO, 2020). O valor de IAT não deve ser avaliado isoladamente, mas sim para monitorar a tendência da propriedade, que neste caso aumenta com o envelhecimento do óleo (LOBO, 2020; PEREIRA, 2015). O IAT dos lubrificantes ensaiados foi avaliado com o 794 Basic Titrimo e a análise foi feita na ALS Global.

3.2.1.4 Espectrometria por emissão a plasma – ICP

A análise de espectrometria por emissão a plasma (ICP-AES) foi feita na ALS Global, para o teste foram utilizados os equipamentos Avio 500 e Optima 7300, os quais seguem as normas ASTM D 5185. Os valores são dados em partes por milhão (ppm) dos elementos de Fe (ferro) e Cu (cobre) que estão normalmente relacionadas ao desgaste, Si (silício) que está relacionada a contaminantes e Zn (zinco) que neste trabalho está relacionado aos aditivos.

3.2.1.5 Ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME)

O ensaio com o intuito de avaliar a presença de contaminantes nos lubrificantes, foi organizado a partir da determinação qualitativa e semiquantitativa dos FAME (ésteres metílicos de ácidos graxos) em amostras de óleo de Copaíba, Andiroba e PNL30 (PERES, 2002). A análise dos óleos de base vegetal foi realizada através de uma transesterificação⁴ direta adaptada para microescala, (SOARES *et al.*, 2014). A injeção dos compostos foi realizada diretamente em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa. Para o óleo de base mineral não houve preparo prévio da amostra e o equipamento utilizado foi o Cromatógrafo (Agilent 7890B), espectrômetro de massas (7000D) localizado no LAMES/UFG.

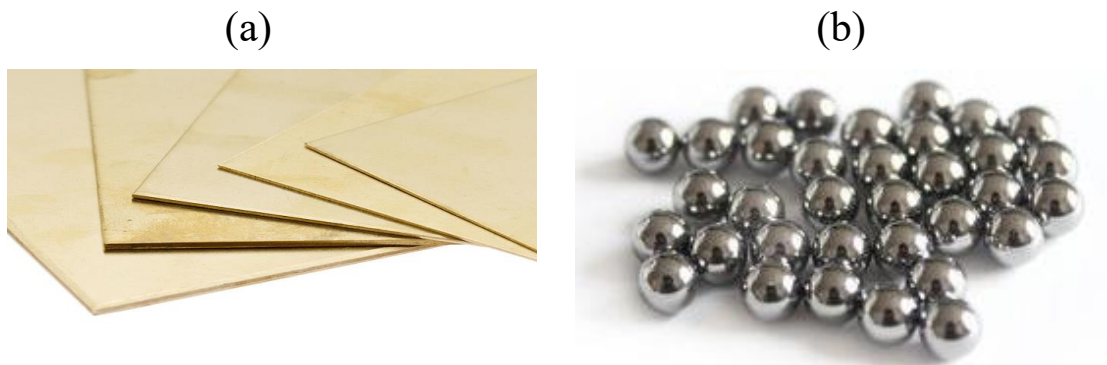
⁴ Transesterificação é a reação química que ocorre entre um éster e um álcool, com formação de um novo éster e álcool.

3.2.2 Ensaios pré-tribológicos realizados no par tribológico

A partir da escolha do ensaio, o material da esfera e a placa que constituíram o par tribológico foram determinados para que ambos fossem mecanicamente resistentes, que as alterações no material fossem minimizadas e para que a esfera tivesse o mínimo de desgaste, mas para que a placa sofresse o máximo de desgaste por abrasão.

A Figura 7 mostra o latão utilizado na placa e o aço rolamento AISI-SAE 52100 utilizado na esfera formando o par tribológico ensaiado neste trabalho.

Figura 7: Materiais do par tribológico – (a) latão (b) AISI 52100



Fonte: (a) Gemciler (2023) (b) Stainless Steel Balls (2023)

3.2.2.1 Dureza

A relação entre dureza e a resistência ao desgaste são proporcionais, ou seja, quanto maior a dureza menor será o desgaste, pois o material mais duro produzirá mais dano ao material macio do que a si mesmo (LUDEMA; AJAYI, 2019). A partir disso, foi feita a análise de dureza nos elementos do par tribológico. O equipamento utilizado foi o durômetro Mitutoyo, localizado no LAMMA/UESC.

3.2.2.2 Rugosidade

A superfície do par tribológico pode influenciar nos valores iniciais do coeficiente de atrito e desgaste (BAYER; SIRICO, 1975; GHOSH *et al.*, 2019; KULKARNI *et al.*, 2021). A fim de garantir uma padronização da rugosidade das placas e esferas e consequentemente diminuir a influência das ranhuras no resultado do ensaio foi adotado o procedimento utilizando

uma politriz Fortel localizada no laboratório LAMMA/UESC. Foram utilizadas lixas d'água e granulometrias distintas e na ordem 120, 220, 320, 400, 600 e 1200, com o objetivo de promover um melhor acabamento superficial. O equipamento utilizado para avaliação da rugosidade foi o rugosímetro SRT-6210, localizado no LAPMET/UESC.

3.2.2.3 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) – Par tribológico

A EDS é uma técnica analítica usada para identificação e quantificação de elementos químicos presentes em uma amostra. Para avaliar a estimativa da concentração dos elementos presentes na esfera de aço rolamento AISI-SAE 52100 e no latão, foi utilizado o equipamento MIRA3 – Tescan EDS do laboratório LAS/INPE.

3.2.3 Ensaios pré-tribológicos realizados nos aditivos

O objetivo do trabalho é avaliar a concentração e tamanho das nanopartículas em óleos de bases diferentes, neste caso, foram utilizados três tipos de nanopartículas de Óxido de Zinco (ZnO).

A partícula A1 foi sintetizada sem tratamento térmico adicional. As partículas A2 e A3 foram submetidas a tratamentos térmicos por cinco horas na temperatura de 500 °C. Posteriormente para a partícula A3 um novo tratamento térmico de cinco horas a 1000 °C foi realizado. A Tabela 3 mostra os aditivos e o tratamento térmico utilizado.

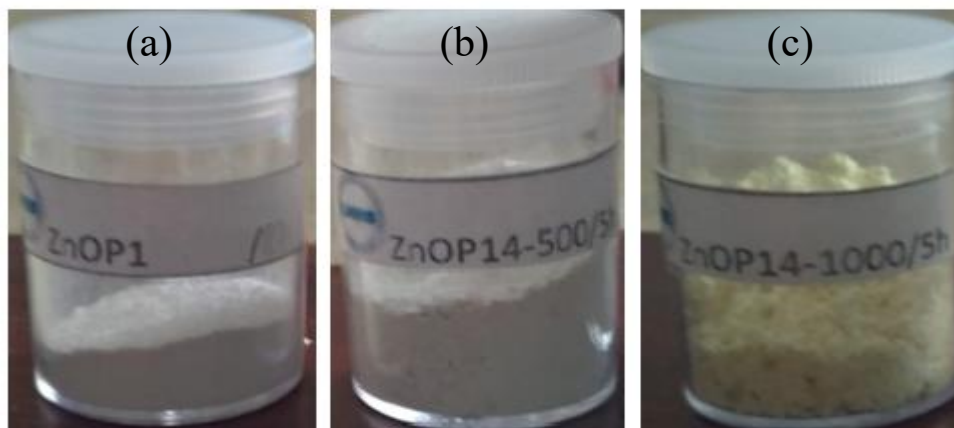
Tabela 3: Tratamento térmico das partículas de Óxido de Zinco (ZnO)

Partícula ZnO	Tratamento térmico
A1	Sem tratamento térmico
A2	500 °C - 5h
A3	5h à 500 °C e 5h à 1000 °C

Fonte: Próprio autor

As partículas foram cedidas pela Prof^a. Dr^aa. Anielle Christine Almeida Silva da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) (AZEVEDO *et al.*, 2018). A Figura 8 mostra as partículas de Óxido de Zinco utilizadas neste trabalho.

Figura 8: Partículas de ZnO - (a) A1, (b) A2, (c) A3



Fonte: Próprio autor

3.2.3.1 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) – ZnO

O aparelho utilizado para os aditivos de ZnO foi o mesmo utilizado para o par tribológico e visa comprovar a pureza da nanopartícula.

3.2.3.2 Microscópio eletrônico de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura foi utilizado para analisar a morfologia, tamanho e agrupamento das nanopartículas. O equipamento utilizado foi o MIRA3 – Tescan MEV/FEG do laboratório LAS/INPE.

3.2.3.3 Espectrometria Raman

A espectrometria Raman é essencial na caracterização de materiais. As medidas das frequências dos fônons e a intensidade de espalhamento determinadas pela espectroscopia Raman foram utilizadas para avaliar a ligação, desvios de idealidade cristalina e estrutura (BATISTA, 2015; MAIA *et al.*, 2016).

Os sinais de Raman são altamente sensíveis, tanto à estrutura cristalina quanto aos defeitos presentes na estrutura cristalina. O equipamento utilizado foi Raman Horiba localizado no LabMic/UFG.

3.2.4 Ensaios pré-tribológicos realizados na solução lubrificante mais aditivos

Para avaliar o comportamento dos aditivos citados no tópico 3.2.3 foram feitas algumas análises de dispersão e estabilização e uma análise de aglomeração de partículas.

3.2.4.1 Análise de estabilidade e dispersabilidade

Foram avaliadas as concentrações ideais para o ensaio tribológico, neste caso, um estudo de estabilidade dos nanofluidos para cada um dos lubrificantes: andiroba (A), copaíba (C) e PNL30 (P) foi realizado. A dispersibilidade e a estabilidade dos nanofluidos foram investigadas examinando visualmente o processo de sedimentação ao longo do tempo.

Ao analisar diversas literaturas como Yang et al. (2019) e Alves et al. (2013) os valores das concentrações dos nanoaditivos não ultrapassaram 1% da massa total. Em razão disso, foram escolhidas cinco concentrações de aditivo (0,001%, 0,005%, 0,1%, 0,5% e 1%) a serem dispersas em solução e colocadas em banho ultrassônico por trinta minutos (AZMAN; SAMION, 2019; JASON *et al.*, 2020). O teste foi analisado durante dois meses para que fosse definida a concentração utilizada no ensaio tribológico, entretanto, o acompanhamento total durou 24 meses. O equipamento utilizado para o ensaio foi a Lavadora ultrassônica L100 localizada no LAPMET/UESC.

3.2.4.2 Análise da aglomeração de partículas

Foi analisado o comportamento das partículas de ZnO (A1, A2 e A3) para cada tipo de lubrificante estudado nesse trabalho (Andiroba, Copaíba e PNL30). Normalmente nanopartículas são menores que 100 nm, mas devido às forças de Van der Waals, praticamente todas as nanopartículas estão na forma de aglomerado com dimensões maiores que o diâmetro médio (ALMEIDA, 2015). Para esta análise o equipamento utilizado foi o MEV TESCAN INFIS localizado no LAMIQ/UFU.

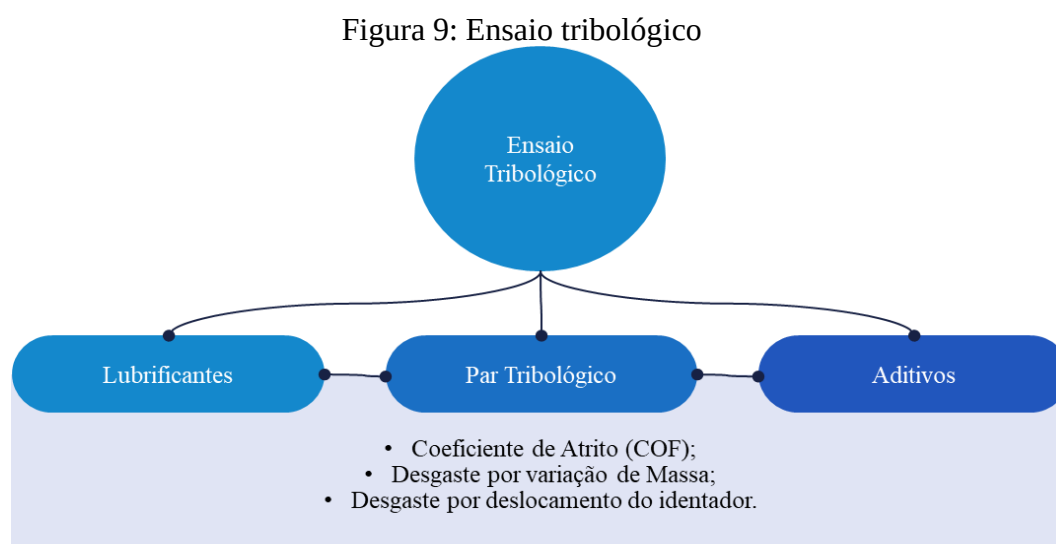
3.2.4.3 Análise de viscosidade com aditivos

Foi analisada a viscosidade dos lubrificantes com a adição das nanopartículas para observar se houve ou não algum tipo de alteração. Para esta etapa, a metodologia e os

equipamentos foram os mesmos dos ensaios preliminares. Essa avaliação é importante para saber se houve algum tipo de alteração da viscosidade com o acréscimo do particulado.

3.3 ENSAIO TRIBOLÓGICO

Os resultados de saída do tribômetro são os valores de coeficiente de atrito (COF) e variação de deslocamento do indentador que é dado em milímetros. Além da análise de desgaste por variação de massa da placa de latão. Os resultados de saída do ensaio tribológico podem ser vistos na Figura 9.



Fonte: Próprio autor

Com o objetivo de investigar a influência da aditivação das nanopartículas de ZnO no desempenho de três tipos de lubrificantes Andiroba (A), Copaíba (C) e PNL30 (P), o procedimento experimental constitui-se na realização de ensaios do tipo esfera-sobre-plano. Foram utilizadas três concentrações de aditivos (C1, C2 e C3) selecionadas no tópico 3.2.4.1 e três tipos de aditivos de ZnO (A1, A2 e A3) indicadas no tópico 3.2.3.

A Tabela 4 traz as concentrações utilizadas para o ensaio tribológico.

Tabela 4: Concentração de ZnO para os ensaios tribológicos

Sigla	Conc. de ZnO
SA	0%
C1	0,01%
C2	0,05%
C3	0,10%

Fonte: Próprio autor

O planejamento experimental foi um fatorial completo com adicional de testemunha, que é um método estatístico usado para analisar o efeito de vários fatores simultaneamente sobre uma ou mais variáveis de interesse. Este método permite todas as avaliações possíveis, o que o torna mais eficiente e completo em comparação a outros métodos estatístico.

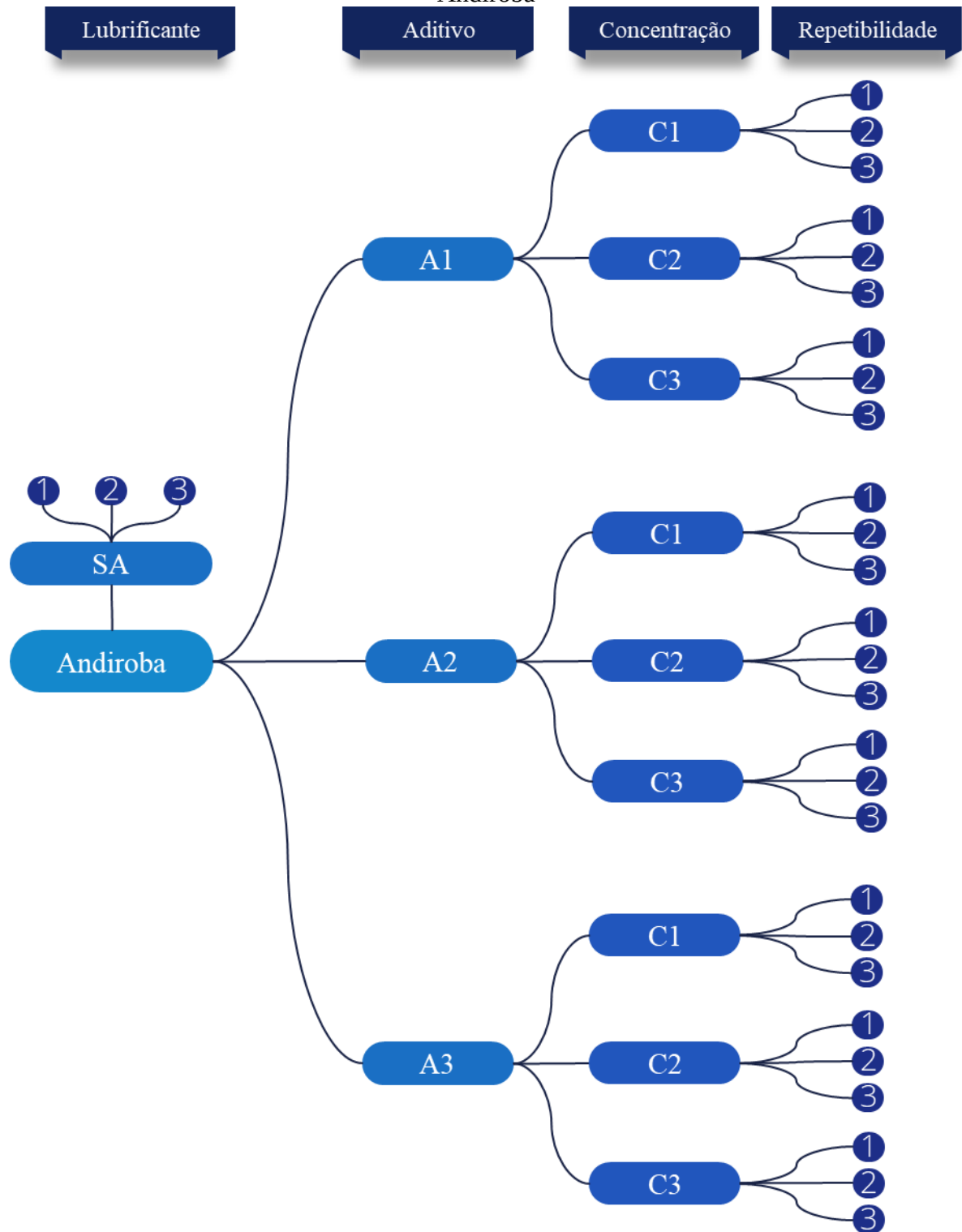
Foi feito o delineamento inteiramente casualizado (DIC), ou seja, os ensaios foram conduzidos de forma aleatória através de sorteio (randômica). Esse delineamento visa minimizar erros associados. Ao todo ficaram estabelecidas dez condições para cada lubrificante, com três repetições, ou seja, para cada lubrificante foi feito pelo menos trinta ensaios.

A Figura 10 apresenta o fluxograma para o lubrificante de Andiroba. No total foram conduzidos 90 ensaios tribológicos.

O sistema de aplicação de carga normal sobre a plano foi eletromecânico através de um servomotor acoplado a um fuso de esfera. Além disso, foi projetado um sistema de aquecimento e controle da temperatura do lubrificante.

A Figura 11 mostra o esquema da aplicação da carga e o tribômetro MFT-5000 da Rtec® do Laboratório de Projetos Mecânicos e Tribologia (LAPMET) da Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC). O módulo utilizado para o ensaio foi o movimento alternado linear (esfera-sobre-plano).

Figura 10: Fluxograma das condições do experimento para o lubrificante vegetal de Andiroba⁵

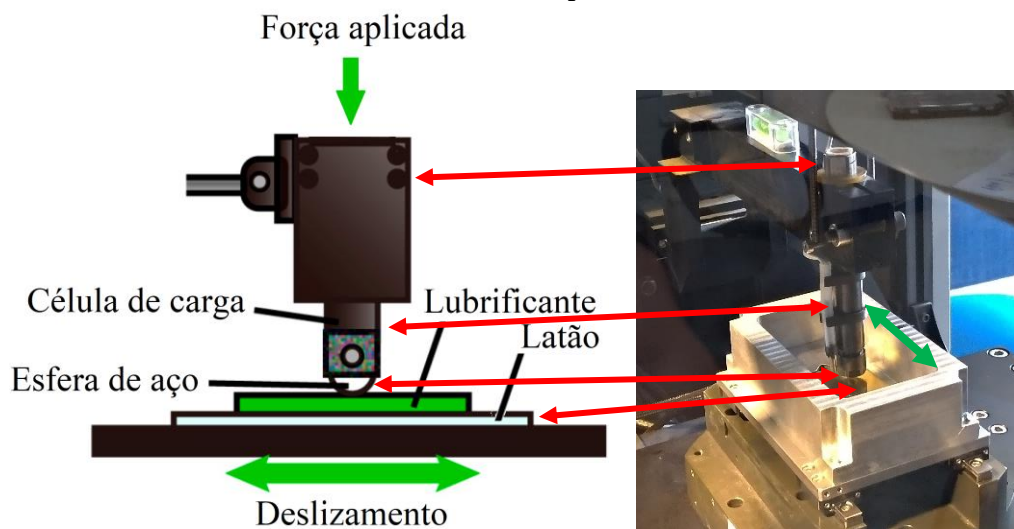


Fonte: Próprio autor

⁵ SA Sem aditivo;

O sistema de aplicação de carga normal sobre a plano foi o eletromecânico, conduzindo através de um servomotor acoplado a um fuso de esfera. Além disso, foi projetado um sistema de aquecimento e controle da temperatura do lubrificante.

Figura 11: Ilustração esquemática e imagem do tribômetro Rtec® utilizado para o ensaio esfera-sobre-plano



Fonte: Próprio autor

Em termos de monitoramento de dados, o equipamento possui sensores e controle de:

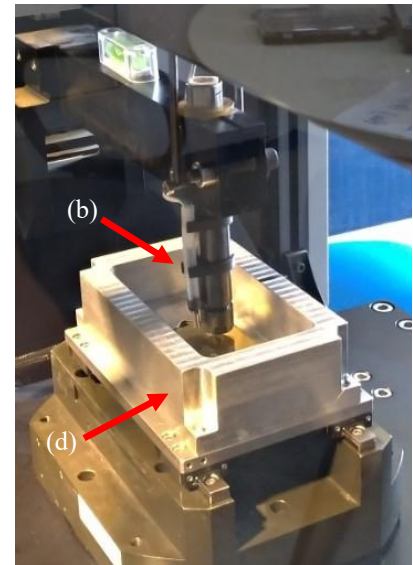
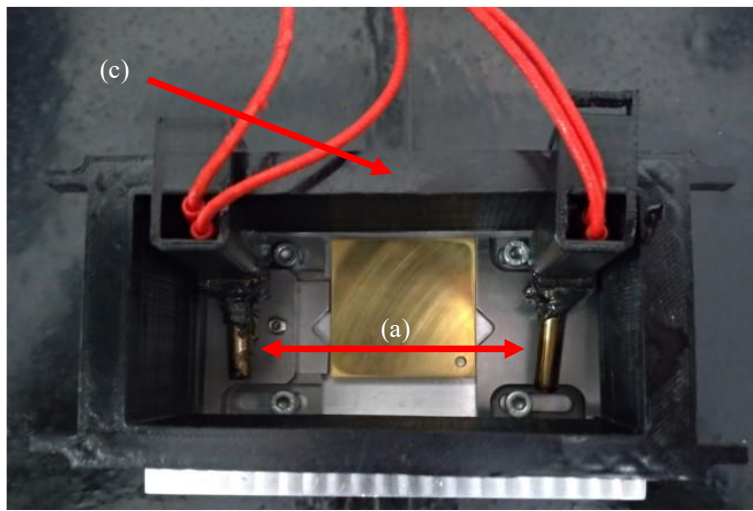
- Força Aplicada;
- Frequência de oscilação;
- Coeficiente de atrito;
- Deslocamento do indentador;
- Tempo de ensaio.

Para o controle de temperatura foi utilizado o sistema PWM (*Pulse Width Modulation*) e para controlar a modulação, o Controle Proporcional Integral Derivativo (PID). O sistema consistia em:

- Arduino Mega 2560;
- Ramps 1.4;
- Cartucho 40W 12V
- Termopar 100k ohm NTC 3950.

A Figura 12 mostra o aparato de aquecimento montado e o suporte para evitar vazamento de óleo. Todo sistema de aquecimento e o suporte para evitar vazamento foram criados para este trabalho não sendo itens padrão do tribômetro.

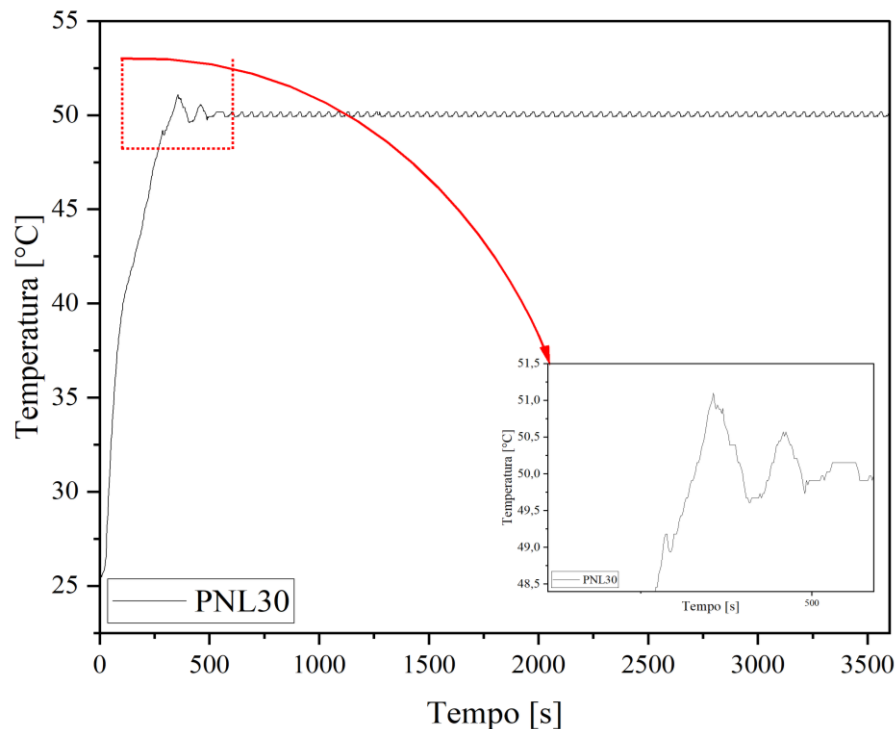
Figura 12: Sistema de aquecimento (a) cartuchos de 40w (b) termopar 100k NTC 3950 (c) suporte para o sistema de aquecimento (d) recipiente para utilização de lubrificantes durante os ensaios



Fonte: Próprio autor

Os valores de deslocamento vertical, COF e carga aplicada são armazenados a cada 0,5 segundos, ou seja, a cada segundo há dois valores armazenados. Para o caso da temperatura, os valores armazenados foram de um a cada dois segundos. A Figura 13 mostra o gráfico em função do tempo para o aquecimento do lubrificante PNL30.

Figura 13: Sistema de aquecimento com valores do lubrificante PNL30



Fonte: Próprio autor

A partir desses dados foram realizados os ensaios, mantendo-se o contato do par tribológico imerso em um banho de óleo lubrificante.

A quantidade de óleo utilizada em cada ensaio foi de 75 ml para garantir que a placa estivesse coberta pela película de filme de óleo. O par tribológico esfera de aço AISI-SAE 52100 e o latão foram previamente limpos com álcool isopropílico.

Os parâmetros dos ensaios foram:

Antes de cada ensaio era adotado o procedimento de aquecimento do óleo e homogeneização dentro do recipiente por 1200 segundos (MARU, 2003);

Durante o ensaio foi utilizada a temperatura constante de 50 °C (ALVES *et al.*, 2013);

O tempo de ensaio foi de 3600 segundos (YANG *et al.*, 2019);

A carga normal constante aplicada durante o ensaio foi de 80 N (MARU, 2003)

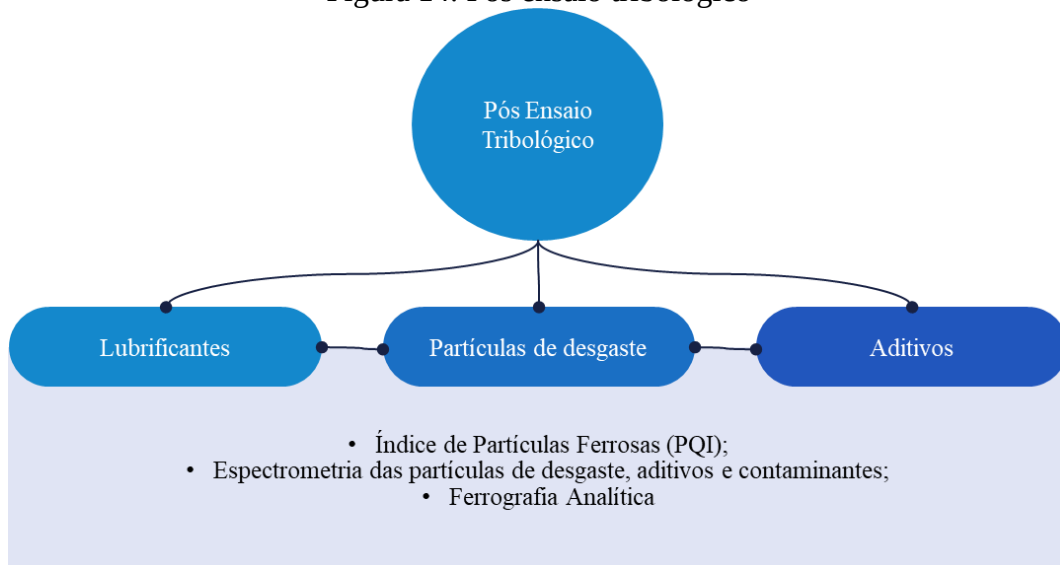
A trilha de deslizamento foi de catorze milímetros com frequência de 8 Hz e percurso total aproximado de oitocentos metros. Esses valores foram escolhidos para retirar a máxima eficiência do tribômetro e que não ocorresse nenhum tipo de vazamento de lubrificante durante o teste.

Após os ensaios tribológicos, foram feitos ensaios para avaliar o desgaste, contaminantes, nível de aditivos e ocorrência de mudança na viscosidade dos óleos ensaiados.

3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DO PÓS ENSAIO TRIBOLÓGICO

Estes ensaios são o resultado do ensaio tribológico e são relacionadas as partículas de desgaste, ferrosas, contaminantes e aditivos. A Figura 14 mostra o procedimento ensaiado no pós ensaio tribológico.

Figura 14: Pós ensaio tribológico



Fonte: Próprio autor

3.4.1 Índice de Partículas Ferrosas (PQI)

O índice de partículas magnéticas é importante para determinar a quantidade de partículas de desgaste nos lubrificantes. O par tribológico foi determinado a partir da obtenção, no teste de PQI, de partículas que seriam provenientes apenas da esfera AISI-SAE 52100 e não do latão, determinando assim de maneira fiel se houve ou não o desgaste da esfera durante o ensaio. O equipamento utilizado para o ensaio foi *ANALEXpql* e a análise foi feita na ALS Global.

3.4.2 Espectrometria por emissão a plasma – Pós Ensaio

Não houve mudança da metodologia nem do equipamento utilizado no tópico 3.2.1.4. Esse novo ensaio visa verificar se houve mudança na quantidade das partículas de Fe (ferro), Cu (cobre), Si (silício) e Zn (zinco).

3.4.3 Ferrografia analítica

Para a análise das partículas de desgaste, um dos métodos utilizados foi o *Patch-test*. Todo os ensaio foram conduzidos na Universidade Estadual Paulista (UNESP/FEIS) no LAPO/UNESP. O teste foi realizado utilizando uma membrana de nitrato de celulose com poros de 0,45 μm . As imagens das membranas foram feitas no equipamento Tescan MEV - LAS/INPE do laboratório LAS/INPE e nos laboratórios NAPCEM e TecBio da UNIFESP.

Tendo em vista os procedimentos técnicos deste estudo, este caracterizou-se como uma pesquisa experimental e bibliográfica. (GIL, 1991; ECO, 2008).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados das análises dos lubrificantes, par tribológico e aditivos. A ordem dos resultados seguirá o procedimento adotado no capítulo 3.

Abaixo a Tabela 5 mostra os resultados e discussões que serão apresentados neste capítulo.

Tabela 5 Resultados que serão apresentados neste capítulo

Ensaio	Metodologia	Elementos
Viscosidade e IV	Preliminar	Lubrificantes
Densidade	Preliminar	Lubrificantes
FTIR	Pré Ensaio	Lubrificantes
Karl Fisher	Pré Ensaio	Lubrificantes
IAT	Pré Ensaio	Lubrificantes
ICP	Pré Ensaio	Lubrificantes
FAME	Pré Ensaio	Lubrificantes
Dureza	Pré Ensaio	Par tribológico
Rugosidade	Pré Ensaio	Par tribológico
EDS	Pré Ensaio	Par tribológico
MEV	Pré Ensaio	Aditivos
Raman	Pré Ensaio	Aditivos
EDS	Pré Ensaio	Aditivos
Estabilidade e dispersabilidade	Pré Ensaio	Lubrificantes + Aditivos
Aglomerção de partículas	Pré Ensaio	Lubrificantes + Aditivos
Viscosidade	Pré Ensaio	Lubrificantes + Aditivos
Desgaste - massa	Ensaio tribológico	-
Coeficiente de atrito	Ensaio tribológico	-
Desgaste - deslocamento	Ensaio tribológico	-
PQI	Pós Ensaio	-
ICP	Pós Ensaio	-
Ferografia analítica	Pós Ensaio	-

Fonte: Próprio autor

4.1 SELEÇÃO DOS LUBRIFICANTES ENSAIADOS

Foram analisados seis tipos de óleo de origem vegetal selecionados a partir de quatro critérios: alto índice de viscosidade (IV), viscosidades semelhantes, diferentes tipos de base do lubrificante e ocorrência em território nacional (região amazônica e Bahia).

4.1.1 Viscosidade e Índice de Viscosidade (IV)

Através da viscosidade cinemática realizada no viscosímetro Saybolt obteve-se a média das viscosidades e posteriormente a partir da Equação (3) foi determinado o índice de viscosidade.

A Tabela 6 exibe os valores de viscosidade e índice de viscosidade. Com base nestes dados, o óleo de Andiroba destaca-se por possuir o maior índice de viscosidade entre os ácidos graxos. O óleo de copaíba foi selecionado por ter base de terpenos e o PNL30 ser de origem mineral com viscosidades bem próximas aos óleos de origem vegetal.

Tabela 6 Viscosidade e índice de viscosidade dos óleos lubrificantes

Lubrificante	Origem	Base	Viscosidade 40 °C (cSt)	Viscosidade 100 °C (cSt)	Índice de Viscosidade ⁶
Andiroba	Vegetal	Ácido graxo	37,4	7,9	190
Coco	Vegetal	Ácido graxo	24,5	4,8	113
Copaíba	Vegetal	Terpenos	23,5	5,8	207
Dendê	Vegetal	Ácido graxo	83,9	6,7	-24 ⁷
Rícino	Vegetal	Ácido graxo	231,8	17,5	88
Urucum	Vegetal	Ácido graxo	28,8	5,7	146
PNL30	Mineral	Parafínico	32,8	5,6	109
PNL55	Mineral	Parafínico	52,6	7,2	99
PTP85	Mineral	Parafínico	84,0	10,2	103
PNL95	Mineral	Parafínico	96,4	10,8	97

Fonte: Próprio autor

⁶ O índice de viscosidade (IV) é uma ferramenta útil para usuários e refinadores de lubrificantes, pois é uma medida do efeito das mudanças de temperatura na viscosidade do óleo (VERDIER *et al.*, 2009).

⁷ Devido às limitações da equação de *Dean & Davis* o valor de IV do óleo de dendê ficou negativo. Pode-se usar o método de *Proportional Viscosity Index* (PVI), para que isso não aconteça.

Os lubrificantes vegetais têm em média valores de IV de 50% superiores aos minerais (RIBEIRO FILHO *et al.*, 2016), para o presente trabalho os valores de índice de viscosidade dos óleos verdes ficaram em torno de 70% maior que do mineral. Os laudos dos óleos de Andiroba e Copaíba adquiridos na Distriol® estão no ANEXO A – Laudos dos Óleos de Andiroba e Copaíba.

4.1.2 Densidade

A partir da seleção dos lubrificantes por meio da viscosidade e índice de viscosidade, foram determinadas a densidades através do ensaio de picnômetro. Essa avaliação foi importante para determinar a porcentagem de soluto (aditivo) na solução (lubrificante).

A Tabela 7 mostra os valores de densidade onde a copaíba tem a maior densidade e o PNL30 a menor. Não há relação entre a viscosidade e a densidade de um fluido, uma maneira de avaliar é lembrar que os lubrificantes mudam a viscosidade com o aumento ou diminuição da temperatura, mas não há alteração na sua densidade.

Tabela 7: Densidade dos lubrificantes estudados

Lubrificante	Densidade (g/cm³)
Andiroba	0,92
Copaíba	0,93
PNL30	0,86

Fonte: Próprio autor

4.2 CONDIÇÕES DOS FLUIDOS

Nesse tópico serão apresentados os valores de Espectroscopia de infravermelho (FTIR), teor de água por Karl Fisher, Índice de Acidez Total (IAT), espectrometria por emissão a plasma ICP-AES e Ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME).

4.2.1 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Os lubrificantes consistem em óleo base e aditivos, sendo utilizados para fins de lubrificação, resfriamento e prevenção contra ferrugem por exemplo. Quando esses lubrificantes são utilizados em motores de combustão interna estão expostos a altas

temperaturas e pressão. Sob estas condições, os compostos orgânicos presentes nos lubrificantes são parcialmente oxidados pela presença de oxigênio, o que pode ocasionar a diminuição da vida útil do motor (PEREIRA, 2015). A fim de fornecer um método para esse problema a norma E2412 traz a partir da FTIR de oxidação um mecanismo de avaliação e monitoramento. A Tabela 8 mostra os valores médios de FTIR oxidação dos óleos base antes do ensaio tribológico e os valores dos óleos de origem vegetal são cerca de 80 vezes maiores que os lubrificante mineral o que pode indicar uma maior chance de degradação por oxidação.

4.2.2 Teor de água por Karl Fisher

A determinação do teor de água foi realizada pela norma E203 pelo método de Karl Fisher (KF). Os óleos minerais para uso hidráulico devem conter entre 200 e 600 partes por milhão de água (0,02% a 0,06%) (NORIA CORPORATION, 2023). Ao analisar os valores médios de partes por milhão dos lubrificantes estudados presentes na Tabela 8 foi notado que os valores de KF nos lubrificantes vegetais estudados são quatro vezes maiores tendo em sua composição em torno de 0,15% no óleo de andiroba, 0,29% no óleo de copaíba e 0,042% no lubrificante mineral PNL30. Mostrando que apenas o lubrificante mineral básico PNL30 poderia ser usado para aplicações hidráulicas. O método de retirada de água por meio da gravidade, poderia ser uma maneira de viabilizar a utilização dos óleos vegetais na área industrial.

4.2.3 Índice de Acidez Total (IAT)

O número Ácido (AN) também conhecido como IAT é uma propriedade mais associada aos lubrificantes utilizados em motores de combustão interna e avalia a quantidade de compostos ácidos presentes nos óleos lubrificantes advindos principalmente da oxidação e o aumento de produtos ácidos (KOVAČ *et al.*, 2013; LOBO, 2020). Os valores médios do IAT podem ser vistos na Tabela 8 e todos os valores teve valor um, mas os valores de IAT não devem ser avaliados isoladamente e sim monitorar a tendência da propriedade, que neste caso aumenta com o envelhecimento do óleo (LOBO, 2020; PEREIRA, 2015).

Tabela 8: Resultados de FTIR, KF e IAT dos lubrificantes sem aditivos

Lubrificante	FTIR Oxidação (abs/cm)	KF Vol. (ppm)	IAT (mgKOH/g)
Andiroba	161	1656	1
Copaíba	167	2959	1
PNL30	2	420	1

Fonte: Próprio autor

4.2.4 Espectrometria por emissão a plasma ICP-AES

Para avaliar a presença de aditivos, metais de desgaste e contaminantes foi usado a norma ASTM D5185 para o ensaio de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES). Essa análise para o trabalho visava detectar partículas de Ferro (Fe), Cobre (Cu), Silício (Si) e Zinco (Zn). A Tabela 9, mostra os valores em partes por milhão dos elementos detectados pelo ICP-AES. As partículas de Cu são importantes para determinar o desgaste do latão que é uma mistura de cobre e zinco. As partículas de Fe são importantes para determinar as partículas de desgaste da esfera de aço 52100. A presença de Si é para avaliar a presença de algum agente externo (contaminante). A utilização das partículas de Zn para a quantidade de aditivos pode ser confundida pelas partículas de desgaste do latão.

Tabela 9: Elementos detectados na análise de ICP-AES dos lubrificantes

Lubrificante	Ferro (Fe) (ppm)	Cobre (Cu) (ppm)	Silício (Si) (ppm)	Zinco (Zn) (ppm)
Andiroba	0	0	1	4
Copaíba	2	0	0	2
PNL30	0	0	0	1

Fonte: Próprio autor

4.2.5 Ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME)

A fim de, avaliar a presença de contaminantes nos lubrificantes, foi organizado uma determinação qualitativa e semiquantitativa dos FAME (ésteres metílicos de ácidos graxos) em amostras de óleos de Andiroba, Copaíba e PNL30 (PERES, 2002). A Tabela 10, mostra os valores de Andiroba e sua comparação com os valores obtidos por ALVES et al., 2017. De

acordo com Oliveira (2006) há alteração na composição dos componentes em virtude da época de colheita e quantidade pluviométrica, ou seja, mesmo que houve diferença na Tabela 10 e Tabela 11 essa alteração pode ter sido em virtude da época da retirada do óleo.

Tabela 10: Identificação dos picos cromatográficos e o teor percentual correspondente a cada FAME do óleo de andiroba

Picos identificados (prefixo éster metílico)	Fórmula molecular	Teor (%) Medida	Teor (%) Alves et al. (2017)
Ácido mirístico	C15H30O2	0,2	-
Ácido palmítico	C17H34O2	13,3	24,3
Ácido esteárico	C19H38O2	9,5	10,2
Ácido oleico	C19H36O2	26,9	57
Ácido linoleico	C19H34O2	36,3	5,9
Ácido linolenico	C18H30O2	9,1	-
Outros ácidos graxos	-	4,7	2,6

Fonte: Próprio autor

A Tabela 11 mostra os valores de copaíba e sua comparação com os valores obtidos por (ALVES *et al.*, 2017), ao avaliar os valores mostrou-se que não houve presença de Eptzonareno, Mutoleno, Ambrox, Beta Guaiem e Bicyclgermacreno nos óleos de Alves et al., mas são elementos encontrados amplamente em óleos essenciais (PADALIA *et al.*, 2012; VERMA *et al.*, 2011).

Tabela 11: Identificação dos picos cromatográficos e o teor percentual correspondente a cada FAME do óleo de copaíba

Picos identificados (prefixo éster metílico)	Fórmula molecular	Teor (%) Medida	Teor (%) Alves et al. (2017)
Eptzonareno	C15H24	1,1	-
Mutoleno	C15H24	2,4	-
Ambrox	C16H28O	3,5	-
Beta guaie	C15H24	2,2	-
Bicyclgermacreno	C15H24	1,2	-
Álcool beta canofileno	C15H26O	1,4	-
Ácido palmítico	C17H34O2	11,3	11,9
Ácido esteárico	C19H38O2	6,3	4,6
Ácido oleico	C19H36O2	23	42,7
Ácido linoleico	C19H34O2	33,4	32,8

Ácido linolenico	C19H32O2	8,1	1,86
Outros	-	6	6,14

Fonte: Próprio autor

A Tabela 12 mostra a identificação dos picos cromatográficos e o teor percentual correspondente a cada FAME do óleo base parafínico PNL30.

Tabela 12: Identificação dos picos cromatográficos e o teor percentual correspondente a cada FAME do óleo de PNL30

Picos identificados (prefixo éster metílico)	Fórmula molecular	Teor (%) Medida
Octadecano	C18H38	7,7
Nonadecano	C19H40	19,2
Eicosano	C20H42	38,0
Eneicosano	C21H44	35,0

Fonte: Próprio autor

4.3 CARACTERÍSTICAS DO PAR TRIBOLÓGICO

Os resultados de dureza e a rugosidade dos materiais a serem atritados são importantes para avaliar o comportamento de cada material durante o ensaio tribológico.

4.3.1 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

Para avaliar a estimativa da concentração dos elementos presentes nas esferas foi utilizado o equipamento MIRA3 – Tescan EDS do laboratório LAS/INPE. A esfera tem dimensão de 6,35 milímetros. A partir da Tabela 13 os valores de Carbono (C), Manganês (Mn), Fósforo (P), Enxofre (S), Silício (Si) e Cromo (Cr) estão dentro da faixa dos valores nominais da Arcelor Mittal (2019), mas a quantidade de Alumínio (Al) ficou abaixo do valor nominal.

Tabela 13: Composição química nominal e experimental do aço AISI-SAE-52100

Composição	C	Mn	P	S	Si	Cr	Al
Nominal (%)	0,98-1,1	0,25-0,45	<0,025	<0,025	0,15-0,35	1,3-1,6	0,98-1,1
Medida (%)	1	0,25	0	0	0,2	1,35	0,15

Fonte: Próprio autor

O aparato experimental e metodologia para a placa de latão foi o mesmo utilizado para a esfera de aço. Nota-se, Tabela 14, que a partir da composição encontrada experimentalmente esse latão seria o C280 com aproximadamente 60% de Cobre e 40% de Zinco. Esta é uma típica liga bifásica (alfa e beta com excelente trabalhabilidade a quente, com a presença da fase beta que por outro lado dificulta o trabalho de conformação a frio (MORAIS, 2022).

Tabela 14: Composição da placa de latão

Composição	Cu	Zn
Nominal (%)	60	40
Medida (%)	61	39

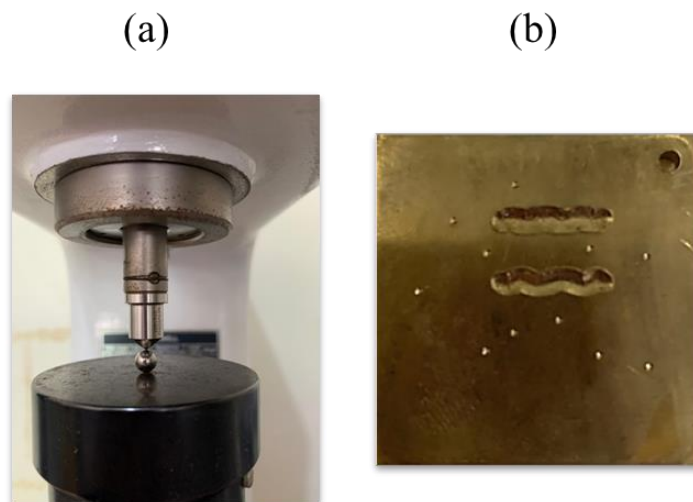
Fonte: Próprio autor

4.3.2 Dureza do par tribológico

A escolha de um elemento com dureza superior como é a esfera de aço rolamento AISI-SAE 52100 em contato com o latão de baixa dureza, fez com que a esfera tivesse um desgaste inferior ao da placa de latão.

Para o ensaio de dureza da esfera e da placa foi utilizado o durômetro Mitutoyo - LAMMA/UESC, foram feitas dez medições em cada uma das cinco esferas e placas. A Figura 15 demonstra a medição da esfera e as marcas do ensaio de dureza no latão.

Figura 15: Ensaio de dureza do par tribológico - (a) Esfera de aço (b) Latão



Fonte: Próprio autor

A Figura 16 mostra a média dos valores da Dureza Rockwell (HRC) obtidos no experimento. Ao avaliar o resultado presente na Figura 16, pode-se notar que a dureza da esfera é aproximadamente três vezes maior, com isso a tendência a desgaste será maior na placa de latão do que na esfera de aço (BHUSHAN, 2000; BOOSER, 1997).

Figura 16: Dureza Rockwell (HRC) do par tribológico

Composição	Dureza HRC
AISI-SAE 52100	57
Latão C280	17

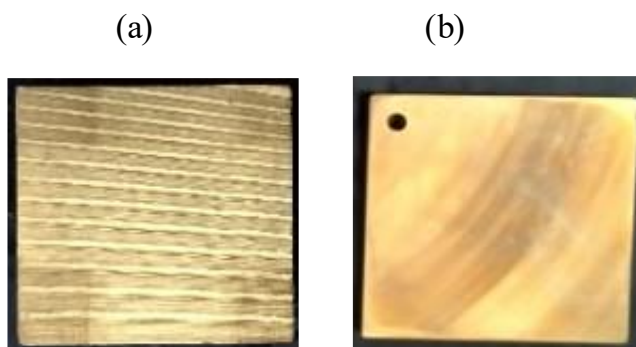
Fonte: Próprio autor

4.3.3 Rugosidade

Como dito anteriormente, a superfície do latão ou esfera poderia influenciar nos valores iniciais de coeficiente de atrito e desgaste (GHOSH *et al.*, 2019). A partir disso, foi realizada a avaliação inicial da rugosidade dos materiais. Para isso, foi utilizado o rugosímetro SRT-6210, com vinte e uma chapas de latão e cinco esferas de aço. A Figura 17 (a) mostra a chapa de latão inicialmente cortada com serra fita e sua rugosidade média $R_a = 2 \mu\text{m}$, para diminuir a influência de ranhuras no resultado foi feito o procedimento de lixamento e a rugosidade média caiu para $R_a = 0,07 \mu\text{m}$ (APÊNDICE A – Média das rugosidades da placa de latão). Essa rugosidade (Figura 17 (b)) para o latão ficaria dentro da região de super acabamento⁸, ou seja, a influência da rugosidade seria muito baixa. Ao analisar a rugosidade da esfera o valor médio foi de $R_a = 0,02 \mu\text{m}$, ficando assim os dois elementos do par tribológico dentro da região de super acabamento.

⁸ Norma DIN4763-60

Figura 17: Superfície do Latão – (a) Cortado a fita (b) Após o processo de lixamento



Fonte: Próprio autor

Após o processo de lixamento foi feita a avaliação estatística da rugosidade, para avaliar se cada superfície que foi usado no ensaio eram estatisticamente semelhantes. O teste aplicado foi o Tukey de comparações múltiplas, o qual mostrou que não existe diferença significativa, considerando o nível de significância de 5%, entre as rugosidades das placas (APÊNDICE B – Teste de Tukey para classificação dos grupos das chapas de latão).

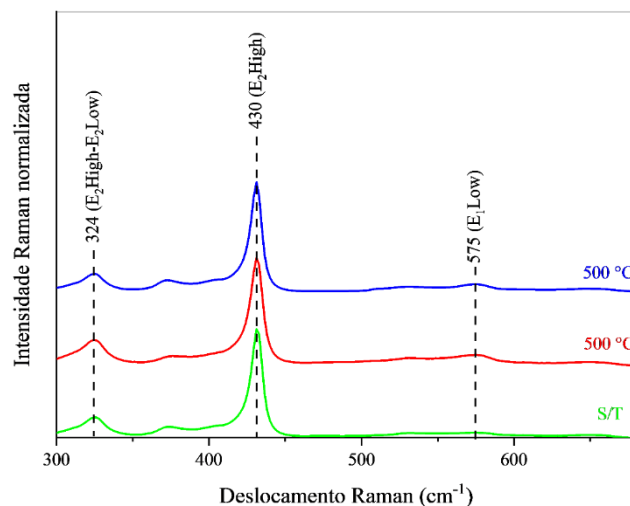
4.4 AVALIAÇÃO DOS ADITIVOS DE ÓXIDO DE ZINCO

Nesse tópico são apresentados os valores da Espectrometria Raman, Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) dos aditivos de Óxido de Zinco (ZnO).

4.4.1 Espectros Raman

Os sinais de Raman são altamente sensíveis tanto à estrutura cristalina quanto aos defeitos presentes na estrutura cristalina. O espectro Raman (Figura 18) obtido mostra o pico principal dominante é o E_{2high} em 430 cm^{-1} , conhecido como o modo de fônons óptico de Raman ativo característico de ZnO puro com estrutura wurtzita (GAO *et al.*, 2006; LIMA; ET, 2008; MOHAJERANI *et al.*, 2008). Os modos $E_{2High} - E_{2Low}$ em 324 cm^{-1} são modos característicos do óxido de zinco segundo (CUSCÓ *et al.*, 2007; WINDISCH *et al.*, 2007). Os picos de vibração em torno de $537\text{-}584\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos aos modos E_{1Low} envolvidos com defeitos estruturais formados por vacâncias de oxigênio, Zn e portadores de carga livre (LIMA; ET, 2008; MOHAJERANI *et al.*, 2008).

Figura 18: Espectros Raman a temperatura ambiente dos pós de ZnO, antes e pós-tratamentos térmicos a 500 °C e 1000 °C, por cinco horas. As linhas pontilhadas indicam as posições dos modos vibracionais



Fonte: Próprio autor

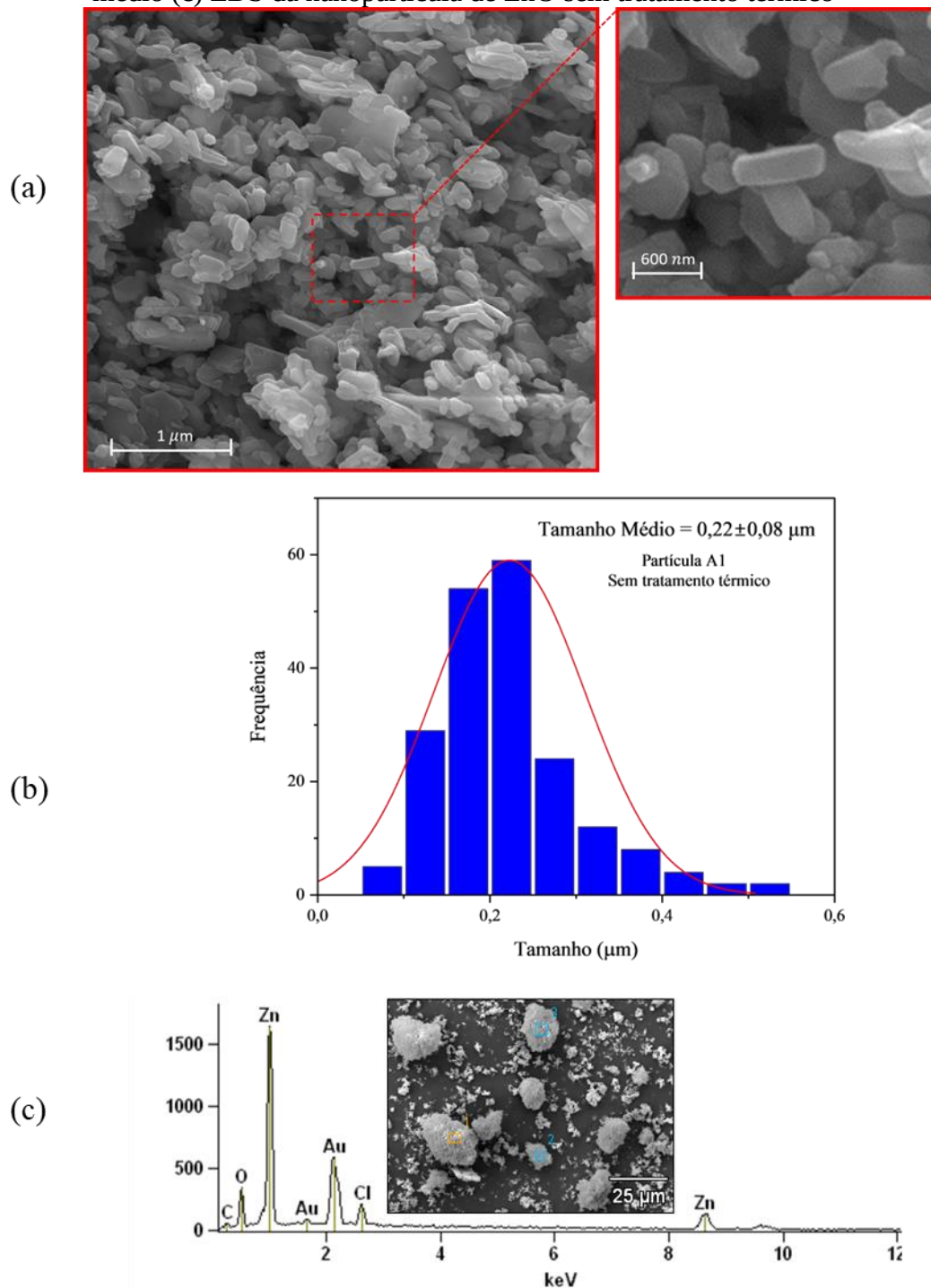
4.4.2 Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Neste tópico são apresentadas as Imagens e aspectos morfológicos das três nanopartículas de ZnO.

A Figura 19 (a) mostra as imagens, emitidas por meio do MEV/FEG -LAS/INPE, do aditivo óxido de Zinco sem tratamento térmico. A Figura 19 (b) traz a distribuição do tamanho das nanopartículas de ZnO e a média das partículas é 220 nm, ou seja, há uma predominância de partículas menores que 300 nm. Ademais é possível identificar o Zinco como único material no espectro (EDS) Figura 19 (c). Essa é a nanopartícula A1.

Durante a contagem de partículas A1 não foram encontradas partículas com dimensão acima de 1 µm, ou seja, todas as partículas podem ser classificadas como nanopartículas.

Figura 19: Nano-pós de ZnO sem tratamento térmico - (a) imagens de MEV/FEG dos nano-pós de ZnO sem tratamento térmico (b) histograma da quantidade de partículas e o tamanho médio (c) EDS da nanopartícula de ZnO sem tratamento térmico

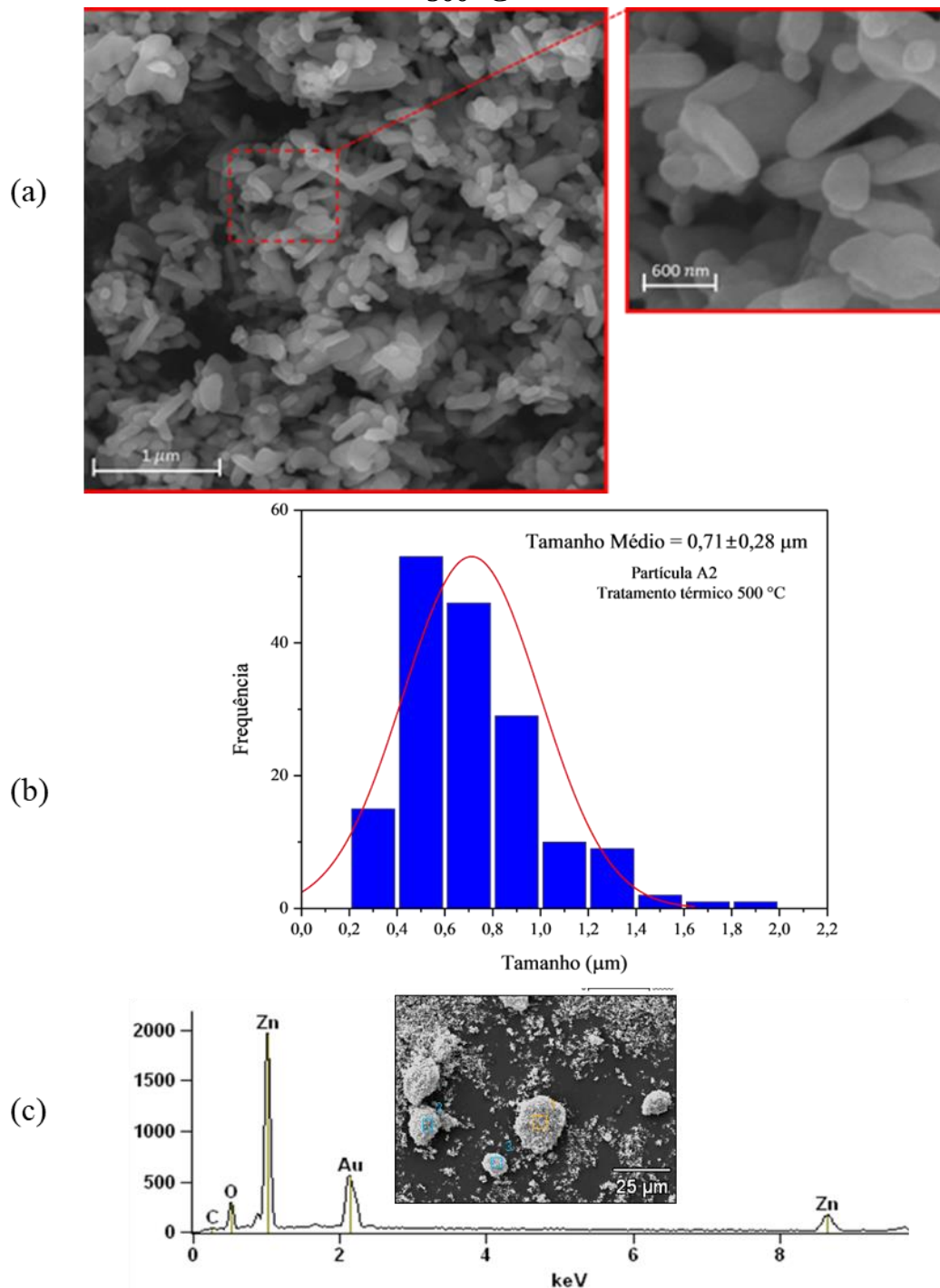


Fonte: Próprio autor

A Figura 20 (a) apresenta as imagens do MEV/FEG -LAS/INPE referente ao aditivo óxido de Zinco com tratamento térmico de 500 °C. A Figura 20 (b) mostra a distribuição do

tamanho das nanopartículas de ZnO e a média das partículas é 710 nm, ou seja, há uma predominância de partículas menores que 1000 nm. Já a Figura 20 (c) mostra o Zinco como único material no espectro (EDS). Essa é a nanopartícula A2.

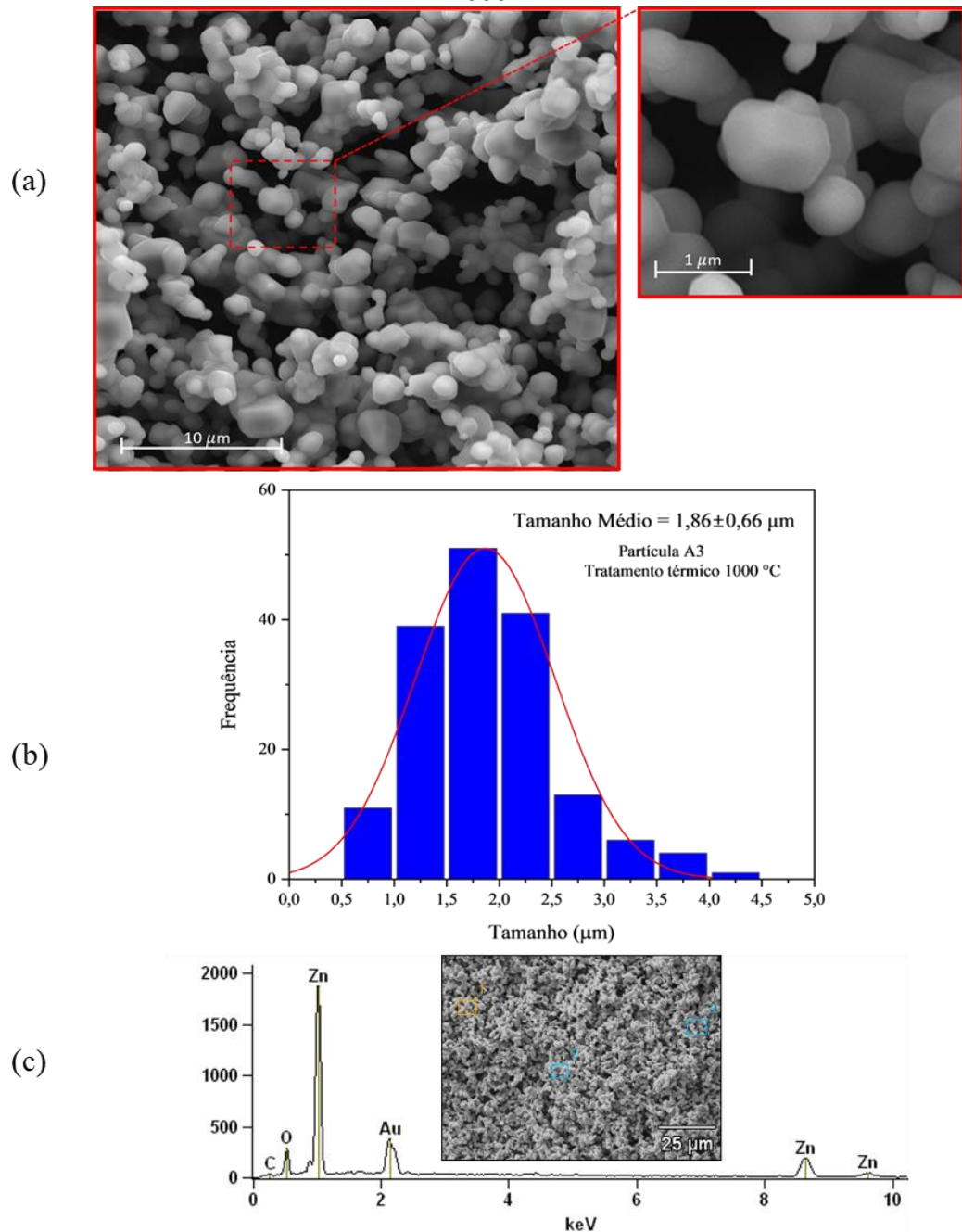
Figura 20: Nano-pós de ZnO com tratamento térmico de 500 °C - (a) imagens de MEV/FEG dos nano-pós de ZnO com tratamento térmico de 500 °C (b) histograma da quantidade de partículas e o tamanho médio (c) EDS da nanopartícula de ZnO com tratamento térmico de 500 °C



Fonte: Próprio autor

Durante a contagem de partículas A2 foram encontradas partículas acima de 1 μm , ou seja, há partículas nanométricas e micrométricas, mas com predominância de nanos. Ao comparar a partícula A2 com A1 houve mudança no tamanho, mas não ocorreu mudança na morfologia da partícula.

Figura 21: Nano-pós de ZnO com tratamento térmico de 1000 °C - (a) imagens de MEV/FEG dos nano-pós de ZnO com tratamento térmico de 1000 °C (b) histograma da quantidade de partículas e o tamanho médio (c) EDS da nanopartícula de ZnO com tratamento térmico de 1000



Fonte: Próprio autor

A Figura 21 (a) apresenta as imagens do MEV/FEG -LAS/INPE do aditivo óxido de Zinco com tratamento térmico de 1000 °C. A Figura 21 (b) mostra a distribuição do tamanho das nanopartículas de ZnO e a média das partículas é 1,86 μm , ou seja, há uma predominância de partículas maiores que 1000 nm. Figura 21 (c) mostra o Zinco como único material no espectro (EDS). Essa é a partícula A3.

Durante a contagem de partículas A3 a grande maioria das partículas encontradas tem tamanho maior que 1 μm , ou seja, há maioria das partículas são micropartículas. Ao comparar a partícula A3 com A1 houve mudança no tamanho e morfologia da partícula.

4.5 AVALIAÇÃO DA INTERAÇÃO DOS ADITIVOS E LUBRIFICANTES

Para avaliar o comportamento dos aditivos de Óxido de Zinco foram avaliados a estabilidade e dispersabilidade das partículas, aglomeração e viscosidade.

4.5.1 Estabilidade e dispersabilidade

Os resultados para a análise de estabilidade e dispersibilidade são importantes para determinar o máximo de aditivo a ser acrescentado ao lubrificante sem que ocorra a formação de corpo de fundo. Foram acrescentadas cinco concentrações entre o intervalo de 0.01% a 1% em massa (%p/p).

Para preparação de cada amostra foi utilizado um volume de 30 ml e as massas de aditivos foram dadas a partir da densidade de cada lubrificante (vide 4.1.2). A Tabela 15 traz a massas de óxido de zinco para cada concentração e lubrificante.

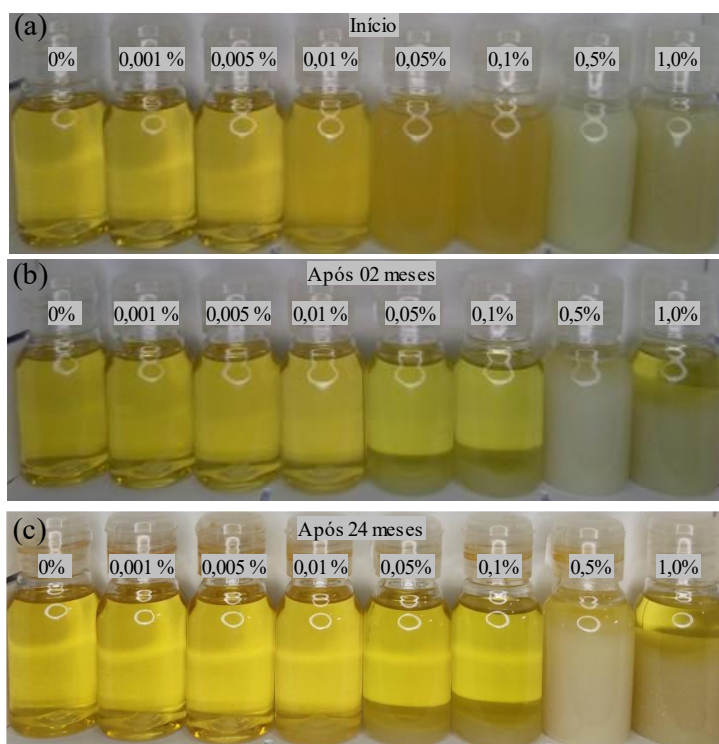
Tabela 15: Massa do aditivo de ZnO para cada tipo de lubrificante e concentração

Concentração	Andiroba (g)	Copaíba (g)	PNL30 (g)
0,000%	0,0000	0,0000	0,0000
0,001%	0,0003	0,0003	0,0003
0,005%	0,0014	0,0014	0,0013
0,010%	0,0028	0,0028	0,0026
0,050%	0,0138	0,0140	0,0129
0,100%	0,0275	0,0280	0,0257
0,500%	0,1377	0,1400	0,1287
1,000%	0,2754	0,2799	0,2573

Fonte: Próprio autor

O ensaio tribológico teve início após dois meses de monitoramento das partículas para avaliar se houve ou não formação de corpo de fundo, essa escolha se deve a observações de Zhao et al. (2021) onde as partículas de ZnO se estabilizaram após esse período. A Figura 22 (a) mostra o comportamento do lubrificante andiroba com o aditivo A1 no início da avaliação, (b) após dois meses de observação e (c) após vinte e quatro meses de avaliação.

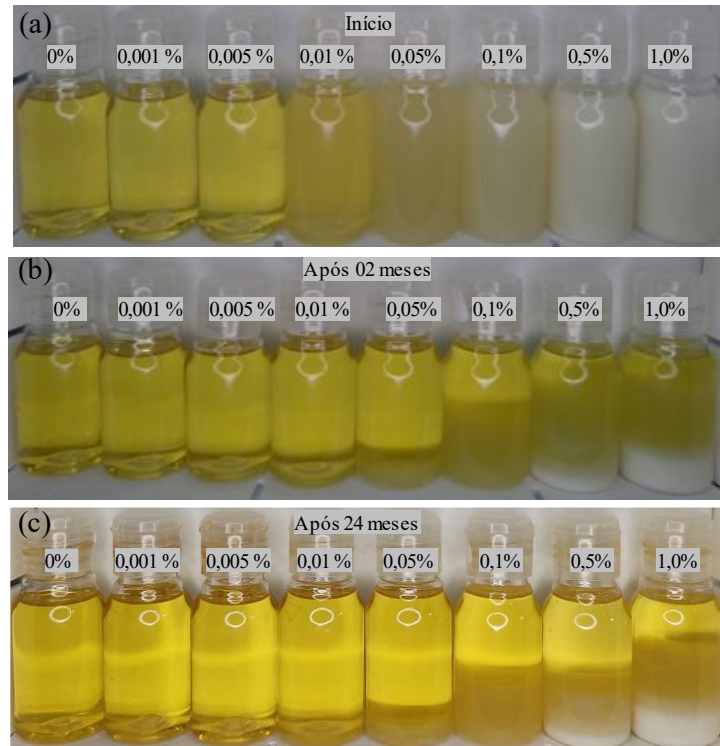
Figura 22: Análise de Estabilidade e dispersão do aditivo A1 no óleo de andiroba (a) avaliação início (b) avaliação de dois meses (c) avaliação de vinte e quatro meses



Fonte: Próprio autor

A Figura 23 (a) mostra o comportamento do lubrificante andiroba com o aditivo A2 no início da avaliação, (b) após dois meses de observação e (c) após vinte e quatro meses de avaliação.

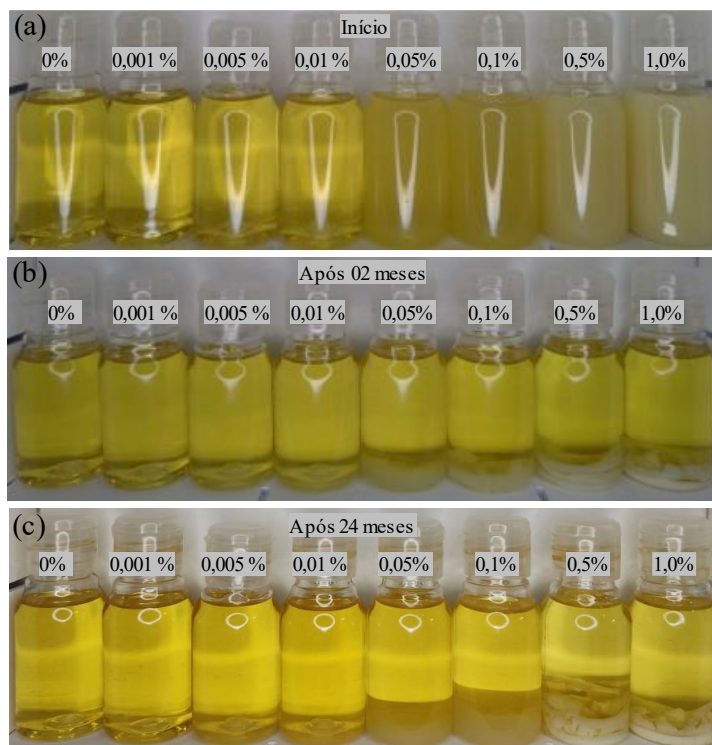
Figura 23: Análise de Estabilidade e dispersão do aditivo A2 no óleo de andiroba (a) avaliação início (b) avaliação de dois meses (c) avaliação de vinte e quatro meses



Fonte: Próprio autor

A Figura 24 (a) mostra o comportamento do lubrificante andiroba com o aditivo A3 no início da avaliação, (b) após dois meses de observação e (c) após vinte e quatro meses de avaliação.

Figura 24: Análise de Estabilidade e dispersão do aditivo A3 no óleo de andiroba (a) avaliação início (b) avaliação de dois meses (c) avaliação de vinte e quatro meses

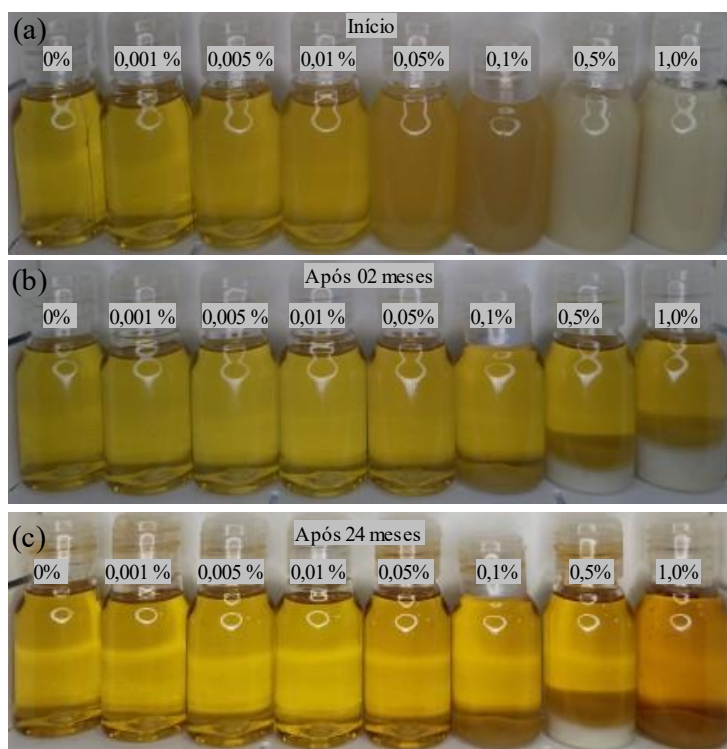


Fonte: Próprio autor

Ao avaliar as Figuras 22, 23 e 24, nota-se a não alteração na formação do corpo de fundo entre o período de dois meses e dois anos, ou seja, não é necessário um período de observação tão alto. Sobre a porcentagem de aditivo, visualmente houve sedimentação ou corpo de fundo em todos os lubrificantes com concentração de 0,05%, ou seja, não se faz necessário a utilização de concentrações maiores ou iguais a 0,05%.

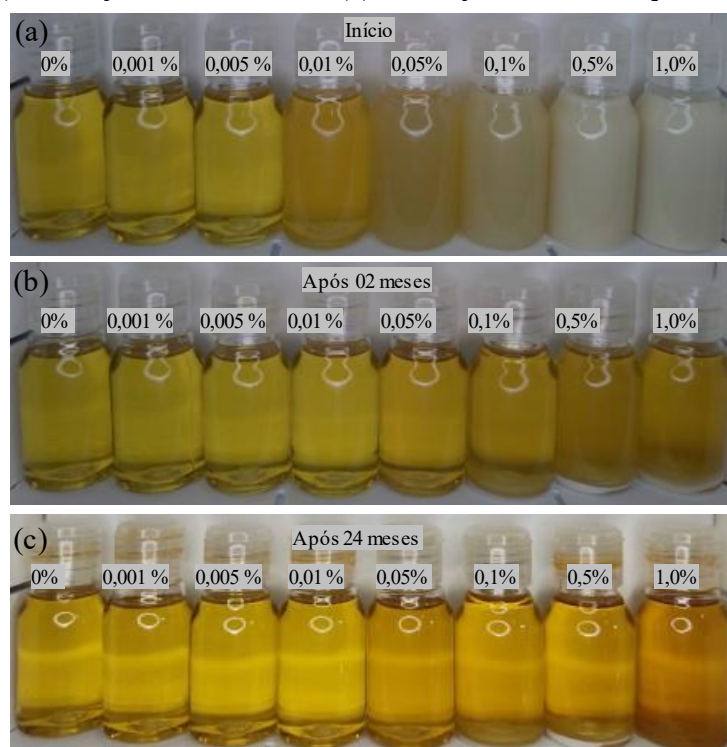
Simultaneamente foi feito a observação do óleo de copaíba com a mesma metodologia aplicada a andiroba, conforme as Figuras 25, 26 e 27.

Figura 25: Análise de Estabilidade e dispersão do aditivo A1 no óleo de Copaíba (a) avaliação início (b) avaliação de dois meses (c) avaliação de vinte e quatro meses



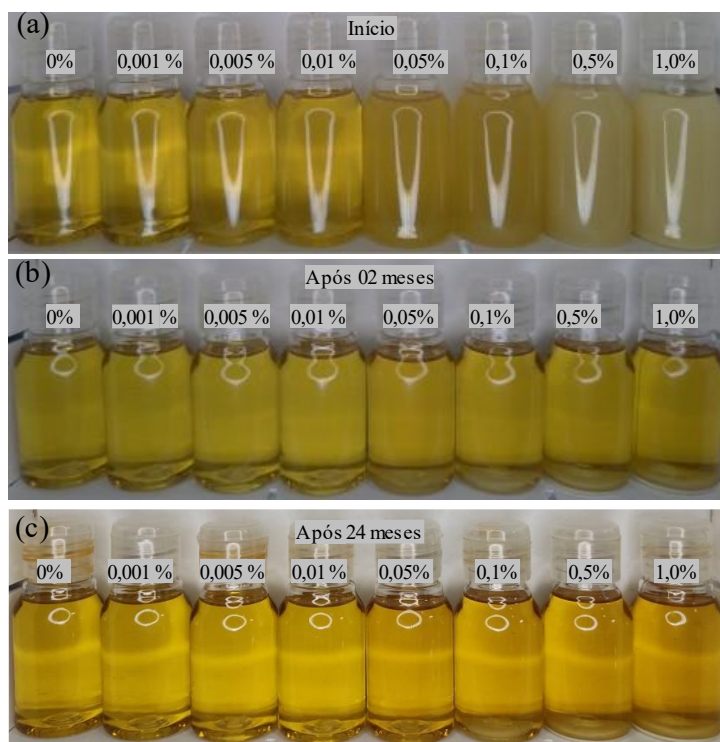
Fonte: Próprio autor

Figura 26: Análise de Estabilidade e dispersão do aditivo A2 no óleo de Copaíba (a) avaliação início (b) avaliação de dois meses (c) avaliação de vinte e quatro meses



Fonte: Próprio autor

Figura 27: Análise de Estabilidade e dispersão do aditivo A3 no óleo de Copaíba (a) avaliação início (b) avaliação de dois meses (c) avaliação de vinte e quatro meses

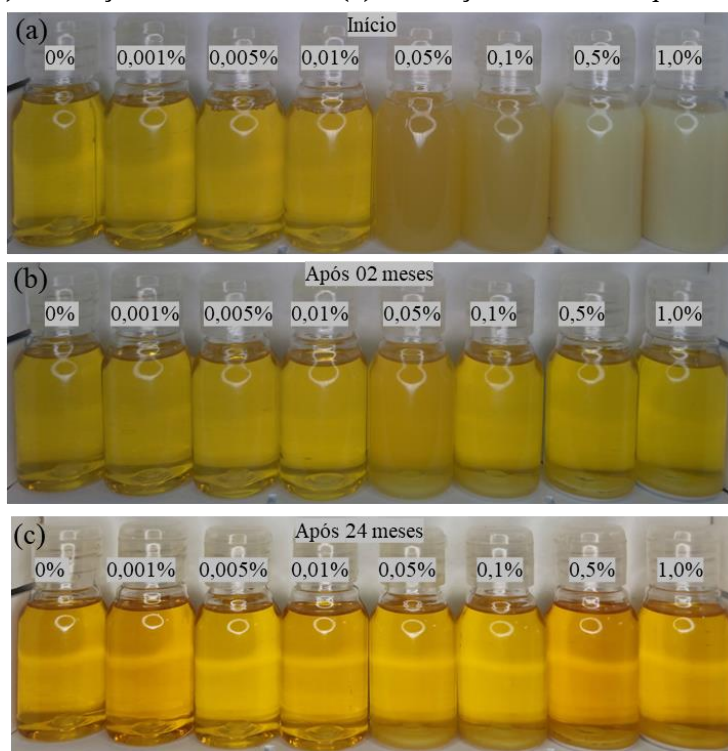


Fonte: Próprio autor

Ao avaliar as Figuras 25, 26 e 27 do ensaio de dispersão e estabilidade do óleo de Copaíba. Ele teve o mesmo comportamento da Andiroba, ou seja, houve corpo de fundo com concentração de 0,05% e não houve alteração em comparação ao tempo de dois meses e vinte e quatro meses. Houve uma diminuição visual na quantidade de corpo de fundo no óleo de copaíba em relação ao óleo de andiroba.

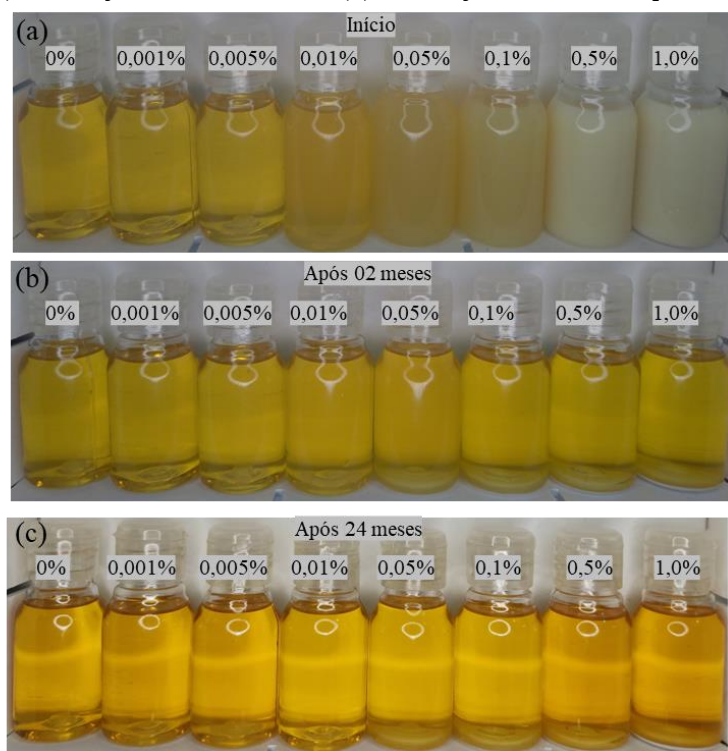
A análise do óleo lubrificante mineral em conjunto com os lubrificantes vegetais indica a porcentagem que será usada neste trabalho. Também foi feita a observação dos aditivos no óleo mineral, conforme Figuras 28, 29 e 30.

Figura 28: Análise de Estabilidade e dispersão do aditivo A1 no óleo PNL30(a) avaliação início (b) avaliação de dois meses (c) avaliação de vinte e quatro meses



Fonte: Próprio autor

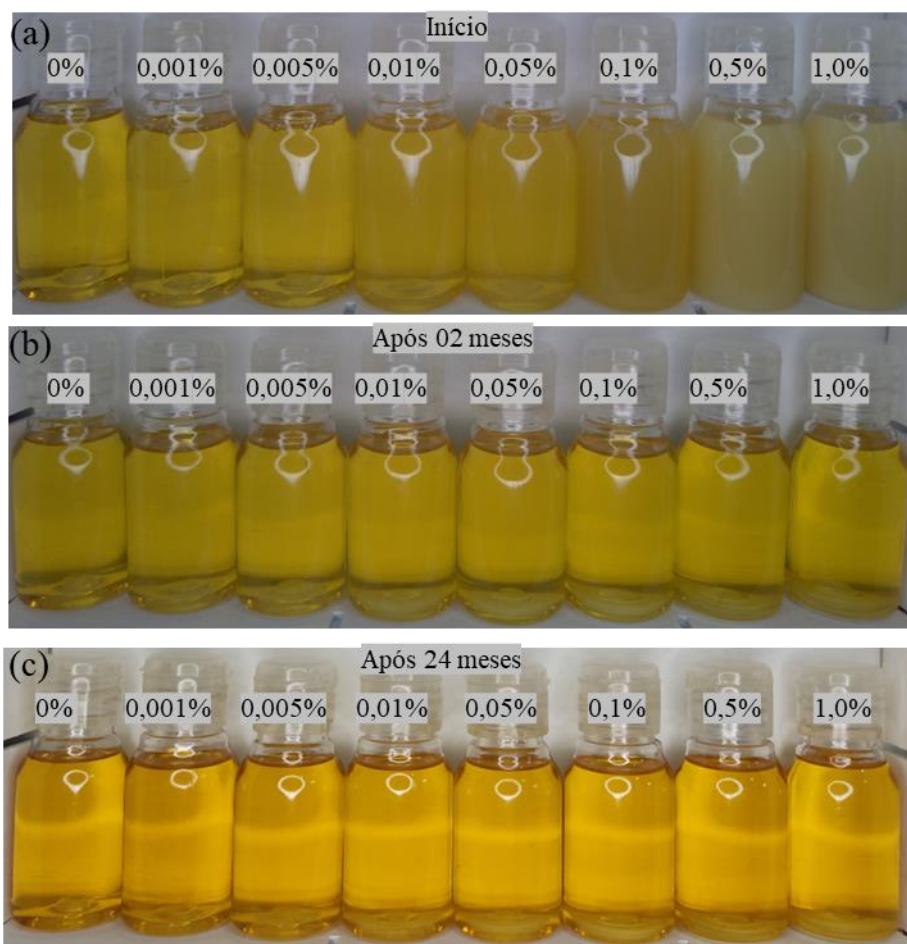
Figura 29: Análise de Estabilidade e dispersão do aditivo A2 no óleo PNL30(a) avaliação início (b) avaliação de dois meses (c) avaliação de vinte e quatro meses



Fonte: Próprio autor

Ao avaliar as Figuras 28, 29 e 30, que são a avaliação do ensaio de dispersão e estabilidade do óleo PNL30. O mesmo apresentou igual comportamento da andiroba e copaíba, ou seja, houve corpo de fundo com concentração de 0,05% e não houve alteração em comparação ao tempo de dois meses e vinte e quatro meses.

Figura 30: Análise de Estabilidade e dispersão do aditivo A3 no óleo PNL30(a) avaliação início (b) avaliação de dois meses (c) avaliação de vinte e quatro meses



Fonte: Próprio autor

O óleo mineral PNL30 obteve a menor formação de soluto seguido do óleo de copaíba. O óleo de andiroba teve uma quantidade maior de formação de soluto o que antecipou sua possibilidade em obter um comportamento inferior aos demais em relação a sua dispersão durante o ensaio tribológico.

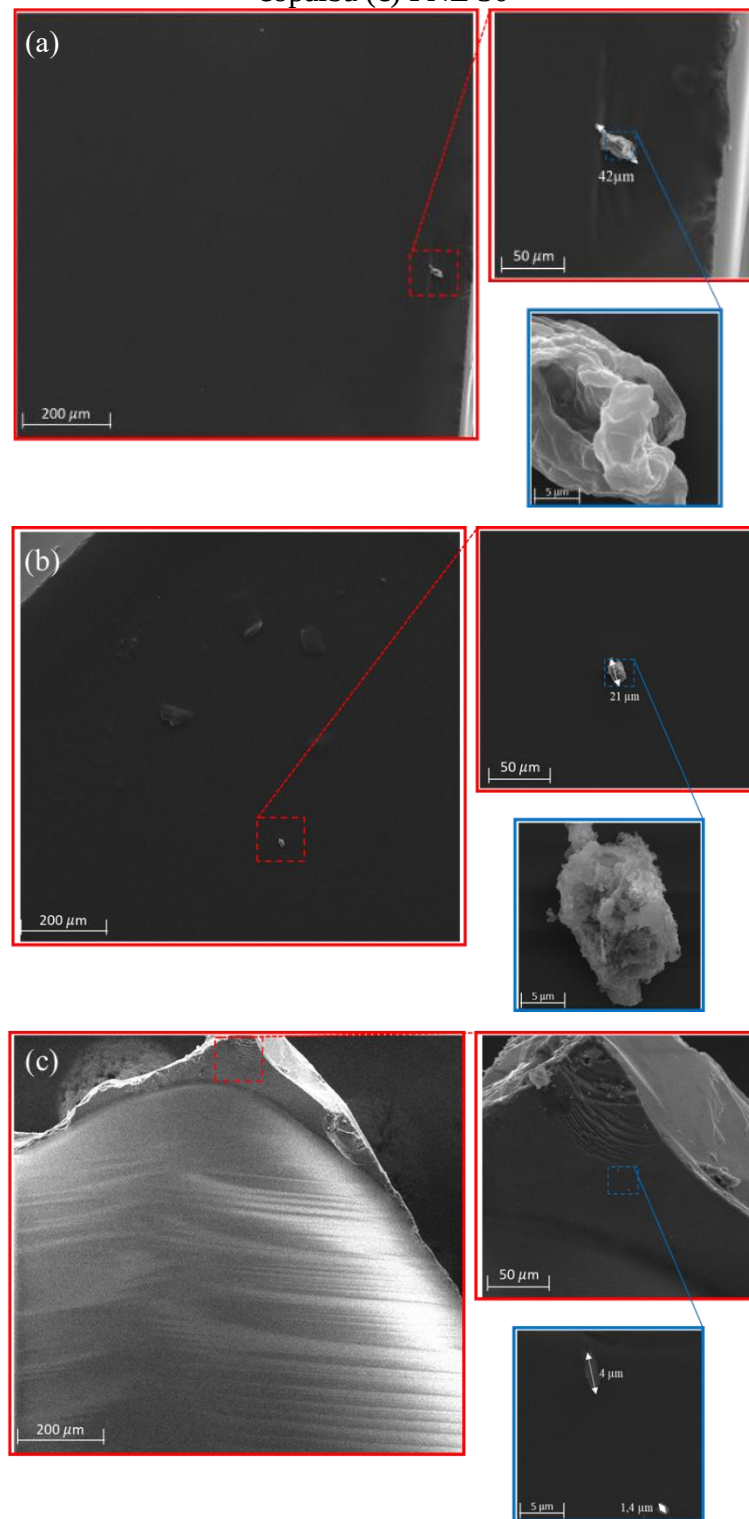
A partir dessas observações foram escolhidas três concentrações de aditivos para o ensaio tribológicos que são eles: 0,01%, 0,05% e 0,1% que serão chamados de C1, C2 e C3 respectivamente.

4.5.2 Aglomeração das partículas

A resposta da interação de cada nanopartícula com diferentes tipos de lubrificante, pode ser essencial para compreender a resposta tribológica. A utilização de ZnO como aditivo antidesgaste e atrito pode fazer com que isso aconteça, mas se não for avaliado corretamente essas partículas podem ocasionar um aumento de desgaste e atrito, pois essas partículas podem se comportar como contaminantes. A análise de interação (aglomeração) de ZnO foi realizada da relação do lubrificante com a nanopartícula. As forças de Van der Waals é importante para entender o motivo pelo qual praticamente todas as nanopartículas estão na forma de aglomerado, ficando assim com dimensões maiores que o diâmetro médio (ALMEIDA, 2015; ZHAO *et al.*, 2021).

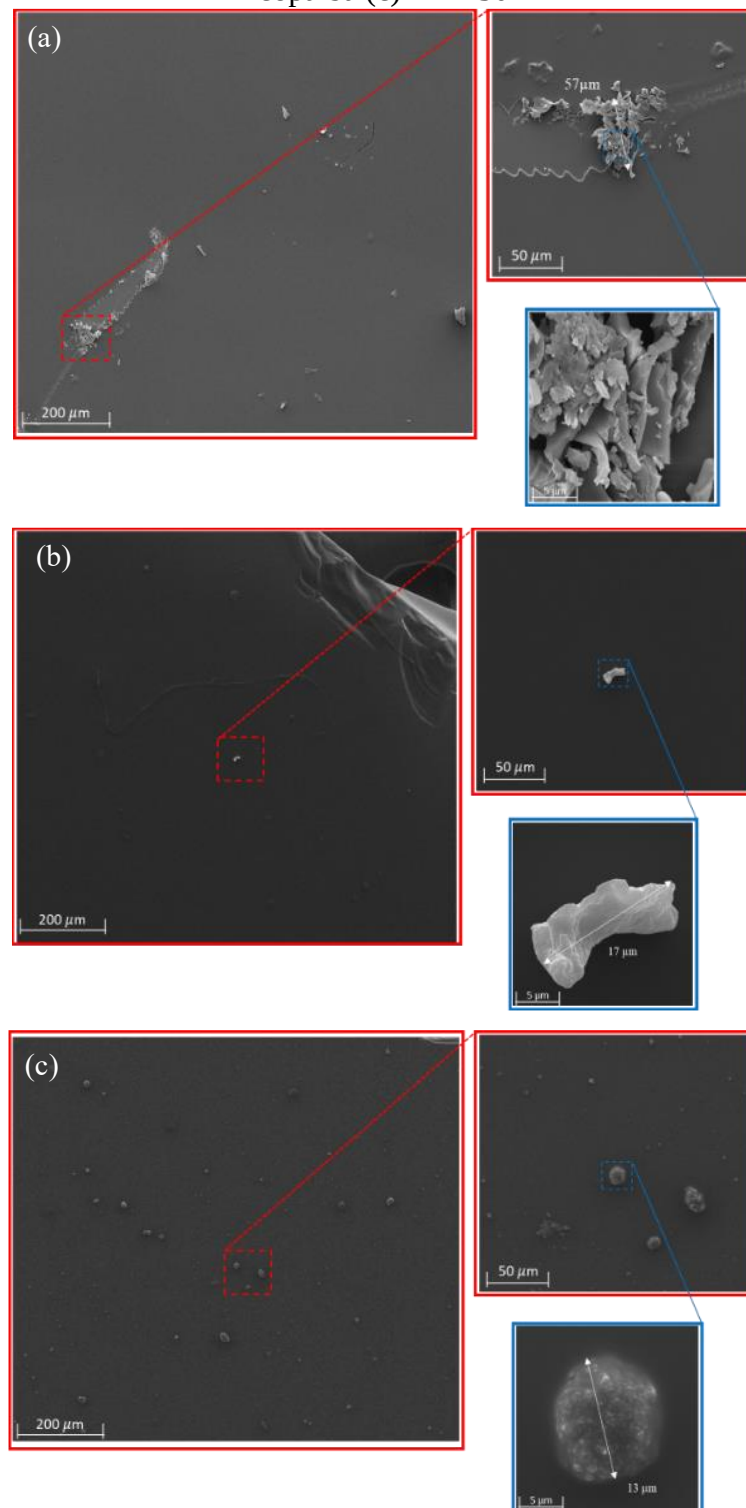
A Figura 31 mostra a aglomeração do aditivo A1 para os três lubrificantes Andiroba, Copaíba e PNL30. A aglomeração apresentada pelo óleo de Andiroba mostrou grande facilidade para o agrupamento e sua dimensão está em torno de 42 μm (a), o de óleo de Copaíba com dimensão de 21 μm (b) e o óleo mineral PNL com partículas em torno de 2 μm (c).

Figura 31: Análise de tamanho do aglomerado para o aditivo A1 imerso em (a) andiroba (b) copaíba (c) PNL 30



Fonte: Próprio autor

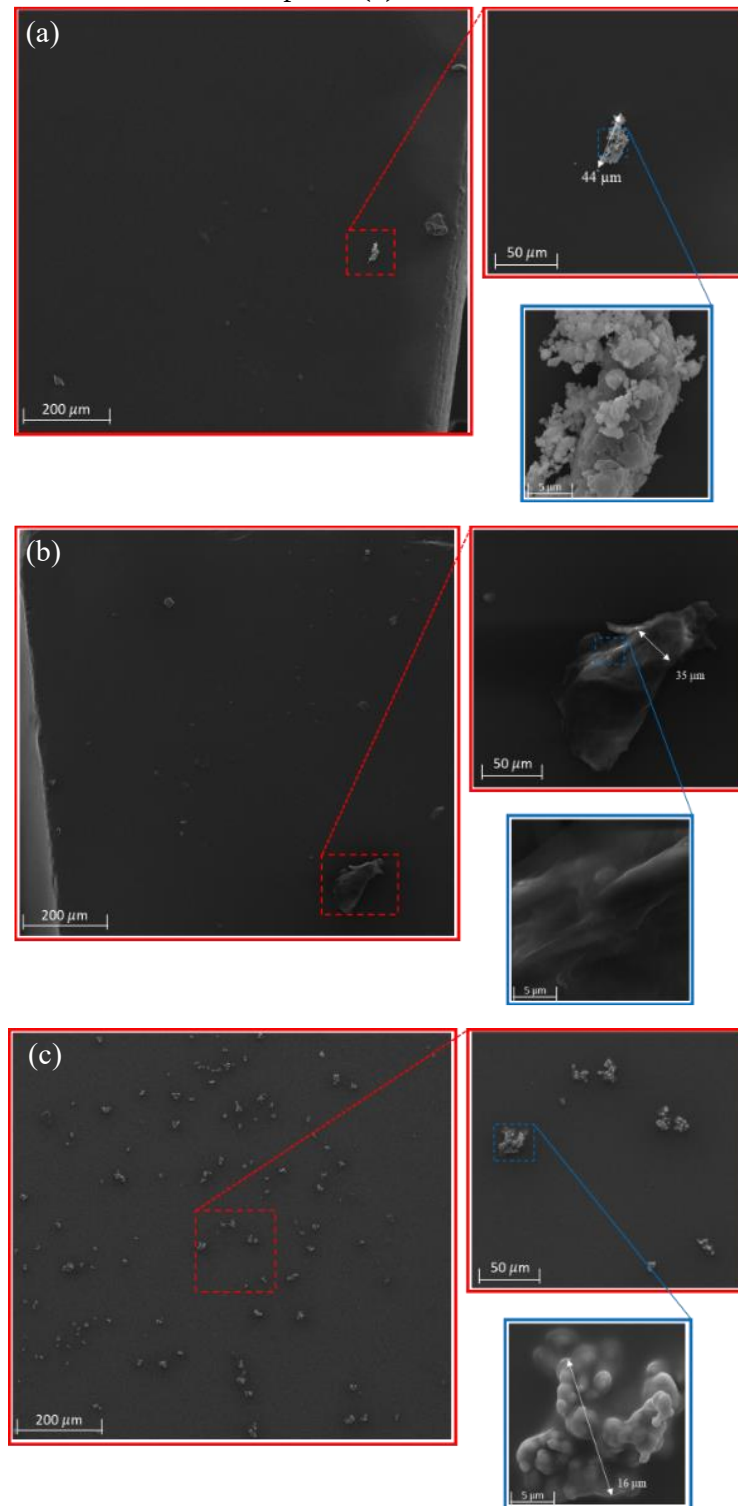
Figura 32: Análise de tamanho do aglomerado para o aditivo A2 imerso em (a) andiroba (b) copaíba (c) PNL 30



Fonte: Próprio autor

A Figura 32 mostra a mesma tendência apresentada na Figura 31, na qual o aglomerado do óleo PNL30 tem a menor dimensão com relação ao lubrificante de Copaíba.

Figura 33: Análise de tamanho do aglomerado para o aditivo A3 imerso em (a) andiroba (b) copaíba (c) PNL 30



Fonte: Próprio autor

A aglomeração apresentada pelo óleo de Andiroba com o aditivo A2 mostrou grande facilidade para o agrupamento e sua dimensão está em torno de 57 μm (a), o óleo de Copaíba com dimensão de 17 μm (b) e o óleo mineral PNL com partículas em torno de 13 μm (c).

A Figura 33 mostra novamente o potencial de não aglomeração do PNL30, novamente entre os três lubrificantes ele teve o menor diâmetro.

A aglomeração apresentada pelo óleo de Andiroba com aditivo A3 mostrou grande facilidade para o agrupamento e sua dimensão está em torno de 44 μm para o maior diâmetro (a), posteriormente vem o óleo de Copaíba com dimensão de 35 μm (b) e o óleo mineral PNL com partículas em torno de 16 μm (c).

A fim de facilitar o entendimento a Tabela 16 mostra a relação das partículas em relação ao lubrificante.

Tabela 16: Comportamento da aglomeração dos aditivos para cada tipo de lubrificante

Lubrificante	A1	A2	A3
Andiroba	42 μm	57 μm	44 μm
Copaíba	21 μm	17 μm	35 μm
PNL30	2 μm	13 μm	16 μm

Fonte: Próprio autor

A Tabela 16 demonstra a relação entre o aumento do tamanho da partícula com o tamanho da aglomeração, ou seja, os aditivos A2 e A3 tem valores maiores de aglomeração que o aditivo A1. A relação entre tamanho de aglomeração pode ter relação com a quantidade de água que os lubrificantes possuem naturalmente (KENMOE; BIEDERMANN, 2017; KHAN *et al.*, 2021; RAWAL *et al.*, 2019). A partir desses valores há a possibilidade de avaliar a relação entre a aglomeração o tamanho da partícula e o comportamento tribológico.

4.5.3 Análise de viscosidade

Após a adição das partículas A1, A2, e A3 nos lubrificantes, foram avaliados se os aditivos de ZnO podem ser usados como modificadores de viscosidade (MARTINI *et al.*, 2018). Para comparar se houve ou não alteração do lubrificante após a inserção dos aditivos, foi feita a análise pelo teste de Dunnett que é extremamente útil quando utilizado para comparar um grupo de controle (lubrificante sem aditivo) com vários grupos de tratamentos (lubrificantes com aditivos A1, A2 e A3). Para que tenha diferença significativa, o P-Valor deve ter valor

menor que 0,05. Se P-Valor for maior que 0,05 os lubrificantes são semelhantes⁹. Ao analisar a Tabela 17 mostra-se que o ZnO não mudou significativamente a viscosidade quando exposto as temperaturas de 40 °C e 100 °C. Realizar essa avaliação foi de grande importância para investigar se os aditivos apresentam alguma característica relevante em relação à viscosidade do óleo.

Tabela 17: Teste de Dunnett para avaliar mudança de viscosidade dos aditivos ZnO

<i>Lubrificante</i>	<i>Comparação entre Lubrificantes</i>	<i>P-Valor - V40</i>	<i>P-Valor - V100</i>
ANDIROBA	A.A1.C1 - A.SA.SE	0,99	0,75
	A.A1.C2 - A.SA.SE	0,75	0,95
	A.A1.C3 - A.SA.SE	0,93	0,99
	A.A2.C1 - A.SA.SE	0,43	0,46
	A.A2.C2 - A.SA.SE	0,72	0,88
	A.A2.C3 - A.SA.SE	1,00	0,59
	A.A3.C1 - A.SA.SE	0,31	1,00
	A.A3.C2 - A.SA.SE	0,88	0,53
	A.A3.C3 - A.SA.SE	0,98	0,48
COPAÍBA	C.A1.C1 - C.SA.SE	1,00	0,94
	C.A1.C2 - C.SA.SE	0,87	1,00
	C.A1.C3 - C.SA.SE	0,45	1,00
	C.A2.C1 - C.SA.SE	0,13	0,90
	C.A2.C2 - C.SA.SE	1,00	1,00
	C.A2.C3 - C.SA.SE	0,12	1,00
	C.A3.C1 - C.SA.SE	0,89	1,00
	C.A3.C2 - C.SA.SE	0,81	1,00
	C.A3.C3 - C.SA.SE	0,10	1,00
PNL30	P.A1.C1 - P.SA.SE	1,00	1,00
	P.A1.C2 - P.SA.SE	1,00	0,97
	P.A1.C3 - P.SA.SE	0,05	1,00
	P.A2.C1 - P.SA.SE	0,15	1,00
	P.A2.C2 - P.SA.SE	0,99	1,00
	P.A2.C3 - P.SA.SE	1,00	1,00
	P.A3.C1 - P.SA.SE	0,55	0,83
	P.A3.C2 - P.SA.SE	0,81	1,00
	P.A3.C3 - P.SA.SE	0,95	1,00

Fonte: Próprio autor

⁹ SA.SE é a sigla para sem aditivo e sem ensaio.

A é andiroba, C Copaíba, P PNL30.

A1, A2, A3 são os aditivos.

C1, C2, C3 são as concentrações

V40 Viscosidade em 40 °C e V100 Viscosidade em 100 °C

4.6 ENSAIO TRIBOLÓGICO

Neste capítulo, serão apresentados os resultados da avaliação do desgaste do par tribológico e da análise de óleo.

A Análise de Variância (ANOVA) é um procedimento estatístico que é usado para determinar se existem diferenças significativas entre as médias de três ou mais grupos independentes. Como a maioria dos métodos estatísticos, ela possui certas regras (pressupostos) que precisam ser atendidos para que os resultados sejam válidos. Os pressupostos da ANOVA são: teste de normalidade, homocedasticidade e a presença de dados discrepantes (FIELD, 2017).

A confirmação dessas análises valida a escolha do teste de ANOVA para as características de distribuição dos resultados da amostra avaliada.

O teste de normalidade identifica a frequência de ocorrência dos escores e se eles ocorrem dentro ou não da normalidade. Nesse caso, assume-se o valor de $\alpha = 0,05$, o qual caracteriza que a taxa de confiança é de 95%, onde $P\text{-Valor} > 0,05$ indica que os dados não diferem de uma distribuição normal, e para $P < 0,05$ a distribuição é significativamente diferente de uma distribuição normal (FIELD, 2017).

A Homocedasticidade indica a constância na distribuição dos resíduos, ao longo da variável previsora. Assim, segue-se a mesma regra da normalidade, onde $P\text{-Valor} > \alpha$, caracteriza a homocedasticidade e $P\text{-Valor} < \alpha$ indica que não há constância na distribuição dos resíduos caracterizando a heterocedasticidade.

Para a análise de *outliers* é observado se há independência dos erros, ou seja, se os resíduos apresentam uma distribuição normal ou não-padronizada.

A partir dos resultados pôde-se observar que todos os p-valores foram maiores que o valor de significância ($P\text{-Valor} > \alpha$), assim temos que a amostra corresponde a ANOVA.

Para a normalidade assume-se o teste de *Lilliefors* e homocedasticidade usa-se o teste de *Levene*. Com os resultados de $P\text{-Valor}$ acima de 0,05 o próximo passo é determinar as diferenças entre os resultados.

Para este trabalho foi utilizado a seguinte hipótese nula, onde todos os óleos são semelhantes, ou seja, $P\text{-Valor} > 0,05$. Em caso de valor menor ou próximo, assume-se que há diferença significativa.

Todavia, a análise de variância (ANOVA), se limita a identificar se há ou não diferenças entre as amostras comparadas, o que não possibilita avaliar quais são as diferenças e entre quais amostras elas ocorrem. Desse modo, há a necessidade de realização dos chamados teste *post-hocs*, que tem por objetivo comparar os resultados a fim de identificar diferenças significativas entre os pares (FIELD, 2017).

Para os testes de ANOVA foram analisados três parâmetros que foram obtidos nos testes tribométricos. Coeficiente de atrito, desgaste por variação de massa e desgaste por variação do deslocamento do indentador. Os valores e a ordem dos ensaios estão no APÊNDICE C – Ordem dos ensaios tribológicos e resultados do desgaste e coeficiente de atrito.

Foi utilizado uma análise de variância para as três variáveis citadas no parágrafo anterior considerando as fontes de variação da Tabela 18.

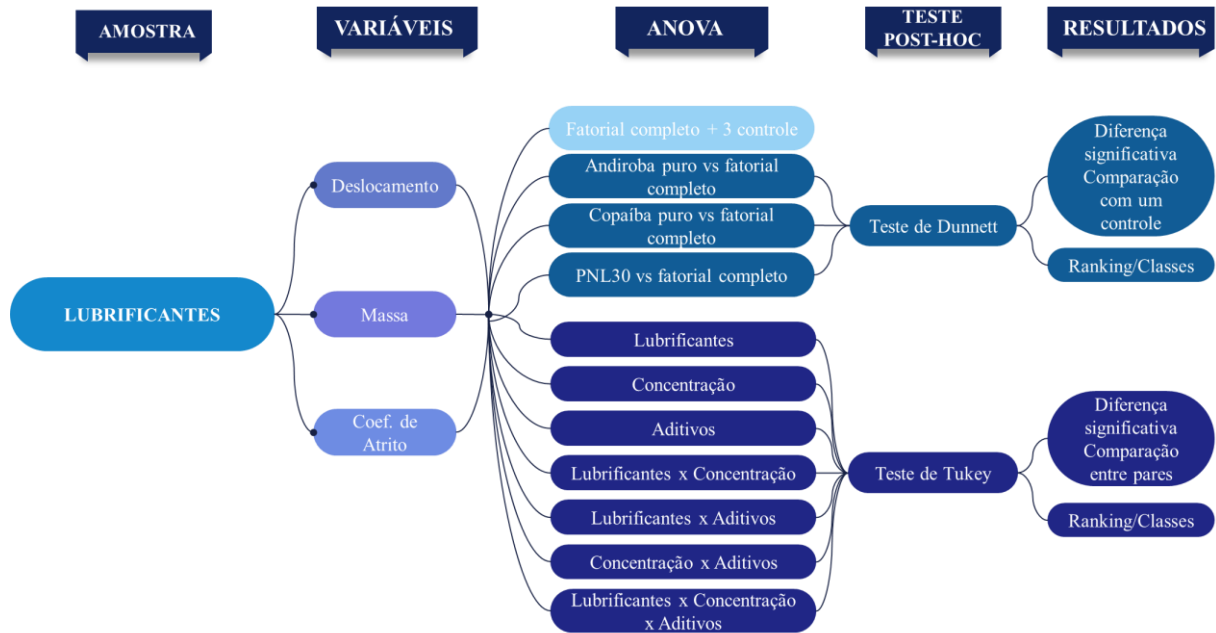
Tabela 18: Fontes de variação ANOVA e o tipo de teste post-hoc

Post-Hoc	Ordem	Avaliação da ANOVA
TUKEY	1 ^a	Interação tripla: Lubrificantes Aditivados, Concentrações e Aditivos
	2 ^a	Interação dupla: Lubrificantes Aditivados e Concentrações
	3 ^a	Interação dupla: Lubrificantes Aditivados e Aditivos
	4 ^a	Interação dupla: Concentrações e Aditivos
	5 ^a	Comparação entre os Lubrificantes Aditivados
	6 ^o	Comparação entre as Concentrações
	7 ^o	Comparação entre os Aditivos
DUNNETT	1 ^a	O óleo de Andiroba puro comparado com os óleos aditivados
	2 ^a	O óleo de Copaíba puro comparado com os óleos aditivados
	3 ^a	O óleo PNL 30 puro comparado com os óleos aditivados

Fonte: Próprio autor

Para melhor elucidar as etapas utilizadas, na análise de variância de coeficiente de atrito e desgaste, a Figura 34 mostra as etapas e os testes realizados.

Figura 34: Fluxograma da análise de variância

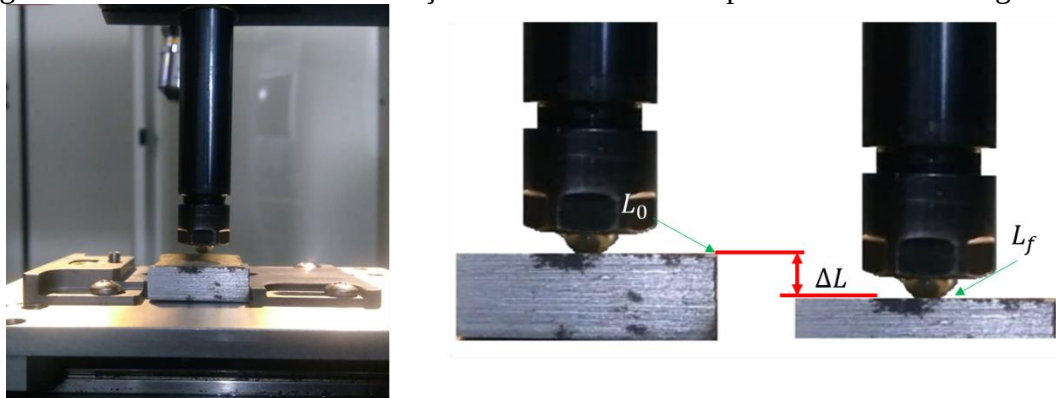


Fonte: Próprio autor

4.6.1 Análise de desgaste – Variação do indentador

Para a análise de desgaste por deslocamento, foi utilizada a variação ΔL do indentador, na qual o valor L_0 é quando a esfera toca na placa de latão e o valor L_f é a posição final ao término do experimento. A Figura 35 mostra a medição dessa variável. Esse ΔL é um valor de saída do tribômetro Rtec[®].

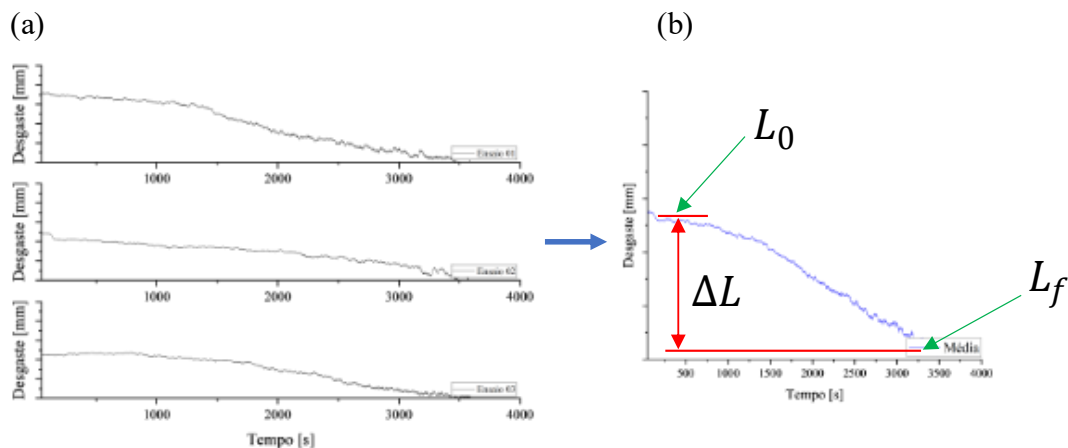
Figura 35: Funcionamento da variação do indentador Rtec para o cálculo de desgaste



Fonte: Próprio autor

Para cada situação experimental, calculou-se a média da variação do deslocamento a partir de três testes (vide APÊNDICE C – Ordem dos ensaios tribológicos e resultados do desgaste e coeficiente de atrito). A Figura 36 mostra o sinal para o cálculo da média do desgaste.

Figura 36: Sinal de deslocamento do tribômetro Rtec (a) três ensaios do mesmo lubrificante e aditivo (b) o valor médio do deslocamento que foi usado no cálculo de variância



Fonte: Próprio autor

Inicialmente foi avaliado os pressupostos da ANOVA e posteriormente o cálculo da variância na seguinte ordem de avaliação: 1º Avaliar o óleo base (puro) com os óleos aditivados, 2º Avaliar a interação tripla, 3º Avaliar as interações duplas e 4º Avaliar isoladamente os aditivos, concentrações e lubrificantes aditivados.

4.6.1.1 Pressupostos da ANOVA para variável deslocamento

Para o cálculo da normalidade foi utilizado o teste de Lilliefors e homocedasticidade o teste de Levene. A partir da Tabela 19 os valores de P-valor foram acima de 0,05, assim os pressupostos foram aceitos para a variável deslocamento.

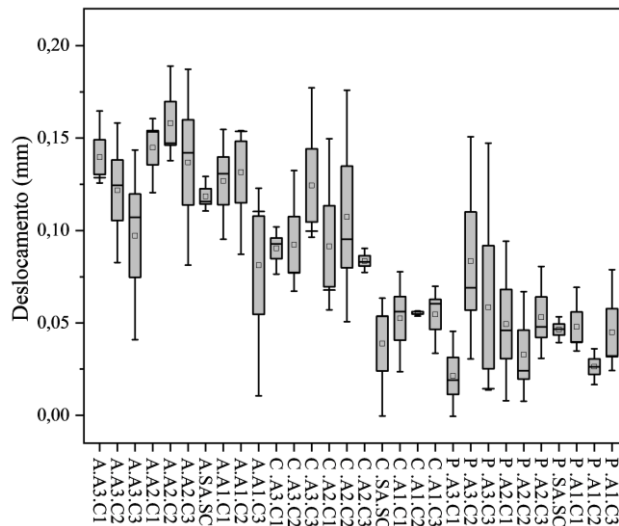
Tabela 19: Pressupostos da Anova – variável deslocamento

Variável	Normalidade	Homocedasticidade
Deslocamento indentador (mm)	0,70	0,98

Fonte: Próprio autor

O próximo passo foi verificar se havia algum tipo de ponto discrepante (*outliers*). A Figura 37 mostra que não houve nenhum valor discrepante para variável deslocamento, pois o diagrama de caixa (*boxplot*) não retornou nenhum valor resposta com a indicação (*).

Figura 37: Diagrama de caixa para variável deslocamento do indentador



Fonte: Próprio autor

4.6.1.2 ANOVA para variável deslocamento

Após a utilização da ANOVA, Tabela 20, houve diferença significativa em três variações, são elas: copaíba base (puro) ao ser comparado com os óleos aditivados, óleos aditivados e aditivos.

Tabela 20: Análise de variância - Variável deslocamento (mm)

Post-Hoc	Ordem	Avaliação da ANOVA	P-Valor
TUKEY	1 ^a	Interação tripla: Lubrificantes Adit., Concentrações e Aditivos	0,56
	2 ^a	Interação dupla: Lubrificantes Adit. e Concentrações	0,35
	3 ^a	Interação dupla: Lubrificantes Adit. e Aditivos	0,27
	4 ^a	Interação dupla: Concentrações e Aditivos	0,89
	5 ^a	Comparação entre os Lubrificantes Aditivados	0,00*
	6 ^o	Comparação entre as Concentrações	0,72
	7 ^o	Comparação entre os Aditivos	0,025*
DUNNET T	1 ^a	O óleo de Andiroba puro comparado com os óleos adit.	0,52
	2 ^a	O óleo de Copaíba puro comparado com os óleos adit.	0,01*
	3 ^a	O óleo PNL 30 puro comparado com os óleos adit.	0,11

Fonte: Próprio autor

Não houve diferença significativa para interação dupla ou tripla.

4.6.1.3 Post-hoc para variável deslocamento

Ao analisar a Tabela 20, temos o teste de Dunnett para uma análise e teste de Tukey para duas análises.

A diferença entre esses dois testes se deve ao fato de que, o teste de Tukey compara todas as médias possíveis, enquanto o teste de Dunnett compara todas as médias com uma média de controle específica.

Inicialmente foi utilizado o teste de Dunnett para verificar a diferença entre o óleo de Copaíba puro e todos os outros óleos aditivados. Esse teste foi primordial para avaliar se ao utilizar o óleo de copaíba puro ele seria significativamente semelhante aos lubrificantes aditivados.

O APÊNDICE D – Médias e erro padrão da média para variável deslocamento do lubrificante Copaíba básico (puro) e as combinações entre fatores mostra todos os valores estatísticos e experimentais para essa análise, a fim de, facilitar a visualização do ranqueamento. Como o enfoque foi identificar se o óleo puro seria melhor que os aditivados, pode-se concluir que sim, pois ao compararmos o valor do óleo puro de copaíba, quatro óleos de andiroba tiveram diferença significativas e médias maiores, ou seja, maior desgaste. Vale ressaltar que a avaliação visual dos dados pode fornecer insights iniciais sobre as tendências e padrões, no entanto não se faz suficiente para tirar conclusões confiáveis sobre as hipóteses testadas. Em suma, a diminuição na resposta não necessariamente indica uma diferença entre os lubrificantes.

A Tabela 21 mostra os lubrificantes que obtiveram desempenho inferior ao lubrificante de copaíba puro (C.SA.SC).

Tabela 21: Lubrificantes que tiveram diferenças significativas com o óleo de copaíba puro

Código	Média do ensaio	Significância
C.SA.SC	0,04	
A.A2.C3	0,14	*
A.A3.C1	0,14	*
A.A2.C1	0,15	*
A.A2.C2	0,16	*

Fonte: Próprio autor

Para avaliação dos lubrificantes aditivados foi utilizado o método de Tukey. A Tabela 22 mostra que os valores dos lubrificantes de PNL30 são superiores aos lubrificantes de Copaíba e Andiroba. No ranqueamento fica claro que, diante da necessidade de escolha pelo melhor lubrificante, o ideal será o PNL30, mas em caso de substituí-lo por um óleo vegetal, o mais indicado será a Copaíba. A distribuição, a, b e c indicam que pertencem a grupos distintos.

Tabela 22: Análise de Tukey para os lubrificantes aditivados

Lubrificante	Média (mm)	Erro padrão	P valor	Grupos
PNL 30	0,046	0,022	0,002	a
Copaíba	0,084	0,022	0	b
Andiroba	0,126	0,022	0	c

Fonte: Próprio autor

Foi avaliado a variável deslocamento por Tukey. A Tabela 23 mostra como os aditivos foram organizados em ordem, de acordo com sua média e agrupadas em duas classes bem definidas “a”, que corresponde ao melhor aditivo e “b” como o grau mais baixo, a classe “ab” corresponde ao aditivo que possui semelhança tanto com o aditivo “a” como com o “b”. Em síntese, para a escolha do melhor aditivo pode-se usar tanto o aditivo A1 quanto o aditivo A3, pois são semelhantes.

Tabela 23: Análise dos aditivos pelo teste de Tukey

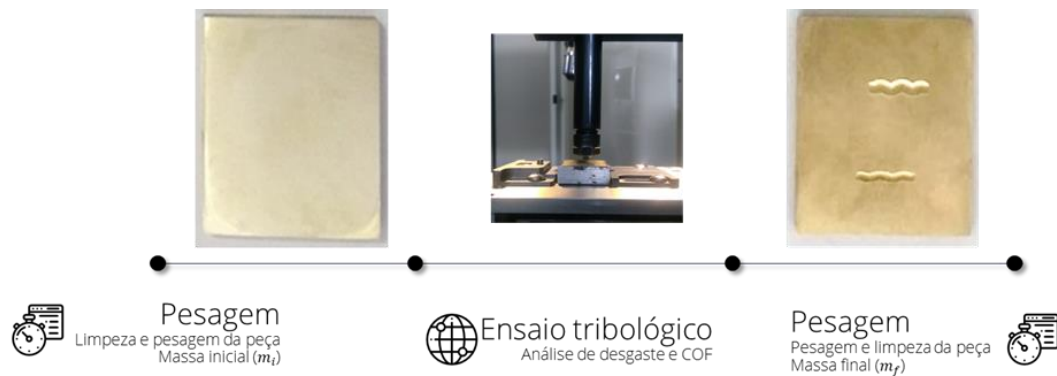
Aditivo	Média (mm)	Erro padrão	P valor	grupos
A1	0,069	0,022	0,034	a
A3	0,092	0,022	0,949	ab
A2	0,095	0,022	0,07	b

Fonte: Próprio autor

4.6.2 Análise de desgaste – Variação de massa

Para a análise de desgaste por variação de massa foi utilizada uma balança analítica foram pesadas as placas antes e após o ensaio tribológico. O procedimento está na Figura 38

Figura 38: Procedimento para variável desgaste por variação de massa



Fonte: Próprio autor

Para cada ensaio foram medidas as variações de massa e posteriormente realizada a avaliação dos pressupostos, ANOVA e *post-hoc* (vide APÊNDICE C – Ordem dos ensaios tribológicos e resultados do desgaste e coeficiente de atrito)

4.6.2.1 Pressupostos da ANOVA para variável massa

Para o cálculo da normalidade foi utilizado o teste de Lilliefors e homocedasticidade o teste de Levene. A partir da Tabela 24 identifica-se que os resultados de P-valor foram acima de 0,05, assim os pressupostos de normalidade e homocedasticidade foram aceitos para a variável massa.

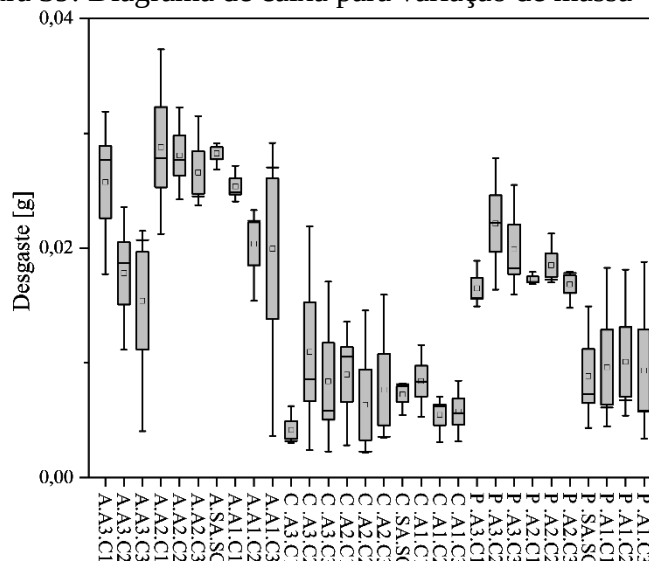
Tabela 24: Pressupostos da Anova – variável deslocamento

Variável	Normalidade	Homocedasticidade
Variação da massa (g)	0,37	0,98

Fonte: Próprio autor

O próximo passo foi a verificação de pontos discrepantes (*outliers*). A Figura 39 mostra que não houve nenhum valor discrepante para variável deslocamento, pois o diagrama de caixa (*boxplot*) não retornou nenhum valor resposta com a indicação (*).

Figura 39: Diagrama de caixa para variação de massa



Fonte: Próprio autor

4.6.2.2 ANOVA para variável massa

Após a utilização da ANOVA, Tabela 25, temos que para a variável massa houve diferença significativa para todos os óleos puros, mas essa diferença deve ser precedida do teste post-hoc para avaliar se os óleos bases (puro) são superiores ou inferiores aos lubrificantes aditivados.

Tabela 25: Análise de variância - Variável massa (g)

Post-Hoc	Ordem	Avaliação da ANOVA	P-Valor
TUKEY	1 ^a	Interação tripla: Lubrificantes Adit., Concentrações e Aditivos	0,85
	2 ^a	Interação dupla: Lubrificantes Adit. e Concentrações	0,35
	3 ^a	Interação dupla: Lubrificantes Adit. e Aditivos	0,02*
	4 ^a	Interação dupla: Concentrações e Aditivos	0,91
	5 ^a	Comparação entre os Lubrificantes Aditivados	0,00*
	6 ^o	Comparação entre as Concentrações	0,59
	7 ^o	Comparação entre os Aditivos	0,014*
DUNNETT	1 ^a	O óleo de Andiroba puro comparado com os óleos aditivados	0,01*
	2 ^a	O óleo de Copaíba puro comparado com os óleos aditivados	0,00*
	3 ^a	O óleo PNL 30 puro comparado com os óleos aditivados	0,01*

Fonte: Próprio autor

Após análise, houve diferença significativa para interação dupla entre lubrificantes aditivados e aditivos. Os lubrificantes aditivados e os aditivos também obtiveram diferenças significativas.

4.6.2.3 Post-hoc para variável massa

Inicialmente foi usado o teste de Dunnett para verificar a diferença entre os óleos de Andiroba, Copaíba e PNL30 sem aditivos e todos os outros óleos aditivados. Os APÊNDICES E, F e G mostram os valores estatísticos e experimentais para cada uma dessas análises a fim de facilitar a visualização do ranqueamento. Como o enfoque foi a avaliação do desempenho dos óleos básicos em relação aos óleos aditivados, temos na Tabela 26 que o lubrificante puro de Andiroba teve desgaste maior e diferença significativa entre outros lubrificantes aditivados, ou seja, o lubrificante de andiroba sem aditivo não supera os lubrificantes aditivados.

Tabela 26: Lubrificantes que tiveram diferenças significativas com o óleo de Andiroba puro

Código	Média do ensaio	Significância
P.A3.C1	0,004	*
P.A1.C2	0,006	*
P.A1.C3	0,006	*
P.A2.C2	0,006	*
P.A2.C3	0,008	*
P.A3.C3	0,008	*
P.A1.C1	0,008	*
P.A2.C1	0,009	*
C.A1.C3	0,009	*
C.A1.C1	0,010	*
C.A1.C2	0,010	*
P.A3.C2	0,011	*
A.SA.SC	0,028	

Fonte: Próprio autor

Para o lubrificante puro de Copaíba e o PNL30, houve diferença significativa entre os eles e o seu desgaste foi inferior àqueles lubrificantes aditivados. Ao compararmos os lubrificantes aditivados que tiveram desempenho inferiores aos óleos básicos de Copaíba e PNL30, houve uma semelhança entre os piores rendimentos. Que foram todos lubrificantes aditivados de Andiroba (Tabela 27).

Tabela 27: Lubrificantes que tiveram diferenças significativas com o óleo de Copaíba e PNL30

Código	Média do ensaio	Significância
C.SA.SC	0,0088	
P.SA.SC	0,0072	
A.A1.C1	0,0254	*
A.A3.C1	0,0258	*
A.A2.C3	0,0266	*
A.A2.C2	0,0281	*
A.A2.C1	0,0288	*

Fonte: Próprio autor

Ao contrário da variável deslocamento, houve uma interação dupla entre os lubrificantes aditivados e os aditivos, além de duas interações simples. Se há interação dupla não há necessidade de avaliar a interação simples e em caso de interação tripla não há necessidade de avaliar a interações duplas e simples.

Essa interação dupla de lubrificante e aditivo funciona da seguinte maneira o lubrificante em conjunto com o aditivo faz com que ocorra uma diminuição no desgaste durante o ensaio.

Para avaliar a interação deve-se avaliar as Tabela 28 e Tabela 29 no sentido das colunas. Inicialmente foi feita a avaliação dos aditivos dentro dos lubrificantes e posteriormente dos lubrificantes dentro dos aditivos.

Tabela 28: Tabela de médias de massa comparando os aditivos dentro de cada lubrificante

	A3	A2	A1
Andiroba	0,02 b	0,028 b	0,022 b
Copaíba	0,02 b	0,018 ab	0,01 a
PNL30	0,008 a	0,008 a	0,007 a

Fonte: Próprio autor

Ao avaliar os aditivos para cada lubrificante os aditivos A1 e A2 tem ótima eficiência dentro dos lubrificantes PNL30 e Copaíba. Para o aditivo A3 tem melhor comportamento para o PNL30.

Tabela 29: Tabela de médias de massa comparando os lubrificantes dentro de cada aditivo

Andiroba	Copaíba	PNL30
-----------------	----------------	--------------

A3	0,02 a	0,02 a	0,008 a
A2	0,028 a	0,018 a	0,008 a
A1	0,022 a	0,01 a	0,007 a

Fonte: Próprio autor

A partir destes resultados (Tabela 29) pode-se concluir que não há um lubrificante com maior eficiência em relação ao aditivo, ou seja, não importa o lubrificante a ser utilizado todos os aditivos terão a mesma eficiência.

4.6.3 Análise do coeficiente de atrito

Para a análise de coeficiente de atrito (COF) foi utilizado os dados de saída do próprio tribômetro Rtec®. Para cada situação experimental, calculou-se a média da variação do COF a partir de três testes, nos quais foram utilizadas as médias das médias dos ensaios (vide APÊNDICE C – Ordem dos ensaios tribológicos e resultados do desgaste e coeficiente de atrito). O cálculo do coeficiente de atrito no ensaio é dado pela norma ASTM G133. A Equação (5) mostra o cálculo do atrito cinemático para o ensaio de deslizamento.

$$\mu_{cin} = \frac{F_N}{F} \quad (5)$$

Onde:

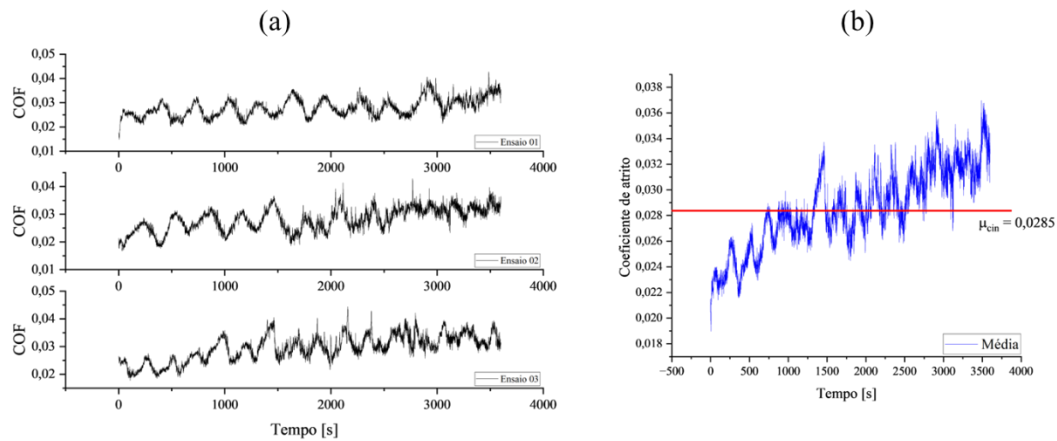
μ_{cin} coeficiente de atrito cinemático

F_N força medida durante o ensaio de deslizamento

F Força aplicada

A Figura 40 mostra o sinal de saída do coeficiente de atrito do tribômetro.

Figura 40: Gráfico do coeficiente de atrito



Fonte: Próprio autor

4.6.3.1 Pressupostos da ANOVA para variável COF

Para o cálculo da normalidade foi utilizado o teste de Lilliefors e homocedasticidade o teste de Levene. A partir da Tabela 30, nota-se que os resultados de P-valor foram acima de 0,05, assim os pressupostos de normalidade e homocedasticidade foram aceitos para a variável massa.

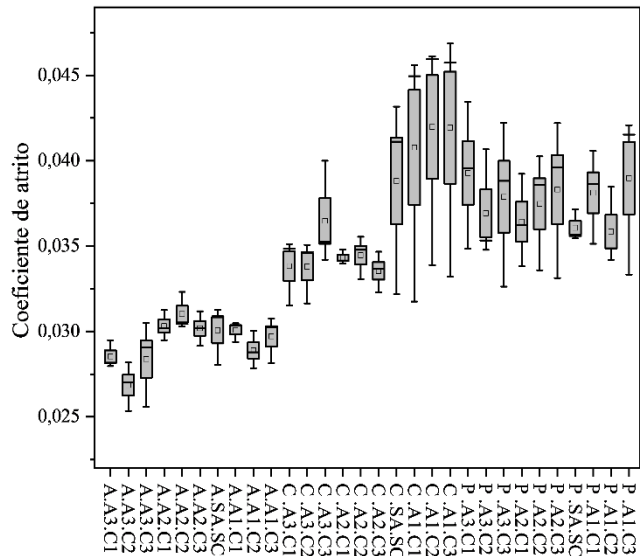
Tabela 30: Pressupostos da Anova – variável coeficiente de atrito

<i>Variável</i>	<i>Normalidade</i>	<i>Homocedasticidade</i>
Coeficiente de atrito (COF)	0,10	0,96

Fonte: Próprio autor

O próximo passo foi verificar a existência de algum ponto discrepante (*outliers*). A Figura 41 mostra que não houve nenhum valor discrepante para variável COF, pois o diagrama de caixa (*boxplot*) não retornou nenhum valor resposta com a indicação (*).

Figura 41: Diagrama de caixa para coeficiente de atrito



Fonte: Próprio autor

4.6.3.2 ANOVA para variável COF

Após a utilização da ANOVA, Tabela 31, houve diferença significativa em três variações, são elas: copaíba base (puro) ao ser comparado com os óleos aditivados.

Tabela 31: Análise de variância - Variável coeficiente de atrito (COF)

Post-Hoc	Ordem	Avaliação da ANOVA	P-Valor
TUKEY	1 ^a	Interação tripla: Lubrificantes Adit., Concentrações e Aditivos	0,98
	2 ^a	Interação dupla: Lubrificantes Adit. e Concentrações	0,947
	3 ^a	Interação dupla: Lubrificantes Adit. e Aditivos	0,00*
	4 ^a	Interação dupla: Concentrações e Aditivos	0,90
	5 ^a	Comparação entre os Lubrificantes Aditivados	0,00*
	6 ^o	Comparação entre as Concentrações	0,63
	7 ^o	Comparação entre os Aditivos	0,01*
DUNNETT	1 ^a	O óleo de Andiroba puro comparado com os óleos aditivados	0,13
	2 ^a	O óleo de Copaíba puro comparado com os óleos aditivados	0,01*
	3 ^a	O óleo PNL 30 puro comparado com os óleos aditivados	0,473

Fonte: Próprio autor

Houve diferença significativa para interação dupla entre lubrificantes aditivados e aditivos. Os lubrificantes aditivados e os aditivos também tiveram diferenças significativas.

4.6.3.3 Post-hoc para variável COF

Como o enfoque é avaliar se os óleos básicos são superiores aos óleos aditivados, temos a Tabela 32 indicando que o lubrificante puro de Copaíba teve coeficiente de atrito maior e diferença significativa entre outros lubrificantes aditivados, ou seja, o lubrificante de Copaíba sem aditivo não supera os lubrificantes aditivados. Pode-se notar que os melhores óleos para o atrito estão relacionados ao óleo de Andiroba e é o mesmo que obteve resultados inferiores em relação ao desgaste por variação de massa.

Tabela 32: Lubrificantes que tiveram diferenças significativas com o óleo de Copaíba para variável COF

Código	Média do ensaio	Significância
A.A3.C2	0,0269	*
A.A3.C3	0,0284	*
A.A3.C1	0,0285	*
A.A1.C2	0,0289	*
A.A1.C3	0,0297	*
C.SA.SC	0,0388	

Fonte: Próprio autor

Para avaliar a interação dupla deve-se analisar as Tabela 33 e Tabela 34 no sentido das colunas. Inicialmente foi feita a avaliação dos aditivos dentro dos lubrificantes e posteriormente dos lubrificantes dentro dos aditivos. O APÊNDICE H – Médias e erro padrão da média para variável coeficiente de atrito do lubrificante Copaíba básico (puro) e as combinações entre fatores mostra todos os valores estatísticos e experimentais para essa análise para facilitar na visualização do ranqueamento

Tabela 33: Tabela de médias de coeficiente de atrito comparando os aditivos dentro de cada lubrificante

	A3	A2	A1
Andiroba	0,028 a	0,031 a	0,03 a
Copaíba	0,035 ab	0,034 a	0,042 b
PNL30	0,038 b	0,037 a	0,038 b

Fonte: Próprio autor

Ao avaliar os aditivos para cada lubrificante os aditivos A1 têm ótima eficiência para o lubrificante de Andiroba. Para o aditivo A2, nota-se ótima eficiência para os três lubrificantes.

Para o aditivo A3 os lubrificantes vegetais tiveram resultados melhores em relação ao lubrificante mineral.

Tabela 34: Tabela de médias de coeficiente de atrito comparando os lubrificantes dentro de cada aditivo

	Andiroba	Copaíba	PNL30
A3	0,028 a	0,035 a	0,038 a
A2	0,031 a	0,034 ab	0,037 a
A1	0,03 a	0,042 b	0,038 a

Fonte: Próprio autor

A partir destes resultados conclui-se que os lubrificantes de Andiroba e PNL30 têm ótima eficiência para qualquer um dos três aditivos A1, A2 ou A3. Para a Copaíba o comportamento em relação aos aditivos é de maior eficiência com os lubrificantes A2 e A3.

4.7 ENSAIOS PÓS ENSAIO TRIBOLÓGICO

Nesse capítulo são apresentados os resultados das partículas de desgaste do experimento tribológico.

4.7.1 Índice de Partículas Ferrosas (PQI)

Para identificação da presença ou não de desgaste da esfera foi utilizado a análise de PQI. Como o desgaste da esfera não foi medido através da variação do seu peso, a forma de identificação foi com a utilização do índice de partículas ferrosas (vide APÊNDICE I – Valores de Andiroba para características físico-químicas, APÊNDICE J – Valores de Copaíba para características físico-químicas e APÊNDICE K – Valores de PNL30 para características físico-químicas).

Para comparar se houve ou não alteração do lubrificante após os ensaios tribológicos, foi realizada a análise pelo teste de Dunnett, a fim de comparar um grupo de controle (lubrificante sem aditivo e sem ensaio) com vários grupos de tratamentos (lubrificantes com aditivos A1, A2 e A3) e os lubrificantes de controle que são aqueles que não acrescidos de aditivo.

Tabela 35: Teste de Dunnett para PQI

<i>Lubrificante</i>	<i>Comparação entre Lubrificantes</i>	<i>P-Valor PQI</i>
ANDIROBA	A.A1.C1 - A.SA.SE	0,98
	A.A1.C2 - A.SA.SE	1,00
	A.A1.C3 - A.SA.SE	1,00
	A.A2.C1 - A.SA.SE	0,98
	A.A2.C2 - A.SA.SE	1,00
	A.A2.C3 - A.SA.SE	1,00
	A.A3.C1 - A.SA.SE	0,93
	A.A3.C2 - A.SA.SE	1,00
	A.A3.C3 - A.SA.SE	1,00
	A.SA.SC - A.SA.SE	1,00
COPAÍBA	C.A1.C1 - C.SA.SE	0,14
	C.A1.C2 - C.SA.SE	1,00
	C.A1.C3 - C.SA.SE	0,44
	C.A2.C1 - C.SA.SE	0,36
	C.A2.C2 - C.SA.SE	0,14
	C.A2.C3 - C.SA.SE	0,11
	C.A3.C1 - C.SA.SE	0,23
	C.A3.C2 - C.SA.SE	0,36
	C.A3.C3 - C.SA.SE	0,71
	C.SA.SC - C.SA.SE	0,18
PNL30	P.A1.C1 - P.SA.SE	0,91
	P.A1.C2 - P.SA.SE	1,00
	P.A1.C3 - P.SA.SE	0,78
	P.A2.C1 - P.SA.SE	1,00
	P.A2.C2 - P.SA.SE	0,61
	P.A2.C3 - P.SA.SE	1,00
	P.A3.C1 - P.SA.SE	1,00
	P.A3.C2 - P.SA.SE	0,12
	P.A3.C3 - P.SA.SE	0,78
	P.SA.SC - P.SA.SE	0,98

Fonte: Próprio autor

Todos os três testes de Dunnett (Tabela 35) resultaram em hipótese nula, ou seja, não houve diferença significativa nos valores de PQI comparando com um óleo sem ensaio e sem aditivos. Esse dado é importante para comprovar que não houve desgaste da esfera.

4.7.2 Espectrometria por emissão a plasma ICP-AES

Para os elementos químicos de Ferro, Cobre, Silício e Zinco foi feita a análise do lubrificante sem aditivo e sem ensaio para compararmos com o comportamento após ensaio. A Tabela 36 mostra os valores do ICP-AES após os ensaios. A partir dos dados coletados, foi realizado o teste de Dunnett para comparar o valor inicial sem aditivo e sem ensaio com os valores com os valores ensaiados aditivados ou não.

Temos que para o elemento Ferro (Fe) a causa do aumento poderia vir da esfera de aço, mas não houve diferença significativa o que comprova não ocorrência de desgaste da esfera.

Para o elemento Silício (Si) não houve o aumento essa variação poderia vir de um elemento externo contaminante.

Para o elemento Cobre (Cu), decorre do desgaste do latão que é composto de Cobre e Zinco, ou seja, para fins de estudos futuros, a análise por ICP do cobre pode vir a averiguar as partículas de desgaste.

Já o Zinco (Zn) pode ser proveniente do par tribológico latão e do aditivo ZnO.

Tabela 36: Espectrometria por emissão a plasma ICP dos elementos Ferro, Cobre, Silício e Zinco após o ensaio tribológico

		<i>P-Valor</i>			
<i>Lubrificante</i>	<i>Comp. entre Lubrificantes</i>	<i>Ferro</i>	<i>Cobre</i>	<i>Silício</i>	<i>Zinco</i>
ANDIROBA	A.A1.C1 - A.SA.SE	1,00	0,15	0,57	0,99
	A.A1.C2 - A.SA.SE	1,00	0,02	1,00	0,09
	A.A1.C3 - A.SA.SE	0,99	0,09	1,00	0,00
	A.A2.C1 - A.SA.SE	1,00	0,00	1,00	0,52
	A.A2.C2 - A.SA.SE	1,00	0,00	1,00	0,00
	A.A2.C3 - A.SA.SE	1,00	0,00	1,00	0,00
	A.A3.C1 - A.SA.SE	0,23	0,01	0,38	1,00
	A.A3.C2 - A.SA.SE	0,75	0,24	1,00	1,00
	A.A3.C3 - A.SA.SE	1,00	0,32	1,00	1,00
	A.SA.SC - A.SA.SE	1,00	0,00	0,94	1,00
COPAÍBA	C.A1.C1 - C.SA.SE	1,00	0,02	0,96	0,66
	C.A1.C2 - C.SA.SE	1,00	0,09	0,96	0,00
	C.A1.C3 - C.SA.SE	1,00	0,70	0,92	0,00
	C.A2.C1 - C.SA.SE	0,95	0,02	0,89	0,39
	C.A2.C2 - C.SA.SE	0,95	0,03	0,95	0,00
	C.A2.C3 - C.SA.SE	1,00	0,06	0,98	0,00
	C.A3.C1 - C.SA.SE	1,00	0,01	0,99	0,98
	C.A3.C2 - C.SA.SE	1,00	0,00	1,00	0,91
	C.A3.C3 - C.SA.SE	0,95	0,02	0,96	0,54
	C.SA.SC - C.SA.SE	1,00	0,22	0,99	1,00
PNL30	P.A1.C1 - P.SA.SE	1,00	0,00	0,16	0,86
	P.A1.C2 - P.SA.SE	1,00	0,01	0,95	0,00
	P.A1.C3 - P.SA.SE	0,40	0,02	0,51	0,00
	P.A2.C1 - P.SA.SE	1,00	0,19	0,76	0,18
	P.A2.C2 - P.SA.SE	1,00	0,02	0,95	0,00
	P.A2.C3 - P.SA.SE	1,00	0,19	0,95	0,00
	P.A3.C1 - P.SA.SE	1,00	0,04	1,00	1,00
	P.A3.C2 - P.SA.SE	0,81	0,01	0,87	0,95
	P.A3.C3 - P.SA.SE	1,00	0,36	0,99	0,94
	P.SA.SC - P.SA.SE	1,00	0,02	0,05	1,00

Fonte: Próprio autor

4.7.3 Ferrografia Analítica

Para a análise das partículas de desgaste um dos métodos utilizados foi o *Patch-test*. Todos os ensaios foram feitos na Universidade Estadual Paulista – UNESP LAPO/UNESP. O teste foi conduzido utilizando uma membrana de nitrato de celulose com poros de 0,45 µm. A

partir dos resultados obtidos na seção 4.6, os quais não apresentaram diferenças significativas entre as concentrações, serão apresentadas as membranas com partículas de desgaste apenas da concentração C1 (0,01%). Os resultados da ferrografia analítica, foram divididos em duas partes: Análise com microscópio óptico (LAPO/UNESP) e análise com microscópio eletrônico de varredura (LAS/INPE). Os resultados para cada tipo de análise podem ser correlacionados e/ou complementares.

A Tabela 37 mostra os tamanhos das partículas e sua classificação.

Tabela 37: Classificação do tamanho da partícula

Classificação	Tamanho [μm]
Pequenas	Menores que 10 μm
Médias	Entre 11 e 250 μm
Grandes	Maiores que 251 μm

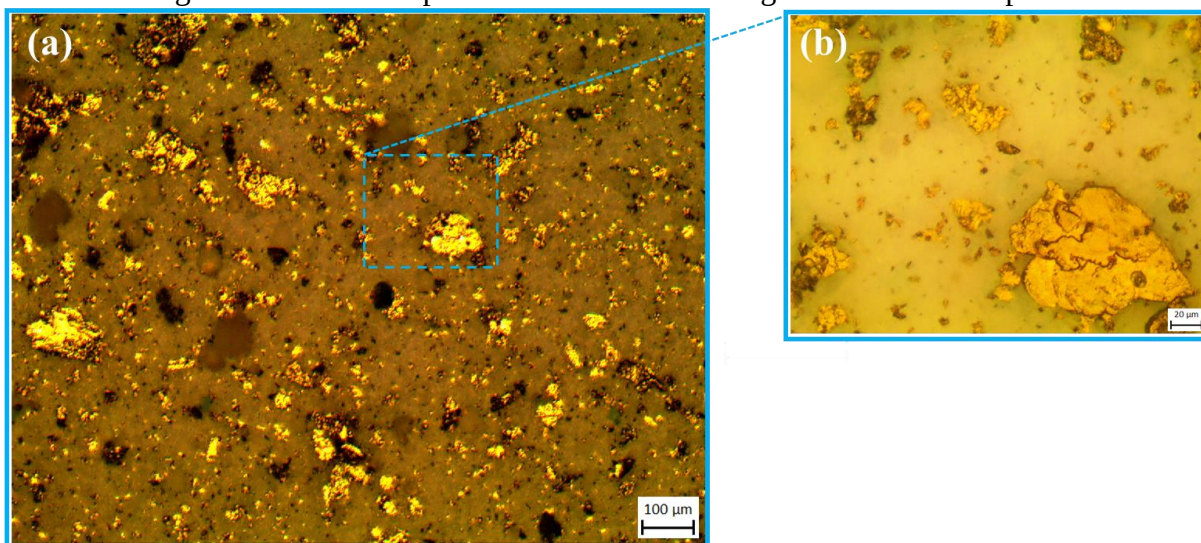
Fonte: Próprio autor

4.7.3.1 Análise ferrografia analítica - andiroba

Após a preparação das membranas, elas foram analisadas no microscópio óptico. A Figura 42 (a), é possível identificar a membrana de andiroba com o aditivo A1, no qual há uma densidade maior de partículas de médio porte em comparação com os outros aditivos A2, A3. Além de contar várias partículas pequenas. Não foi observada a presença de partículas grandes, no entanto, algumas estavam na transição entre média-grande (245-250 μm).

A Figura 42 (b) mostra uma partícula de desgaste com tamanho em torno de 80 μm .

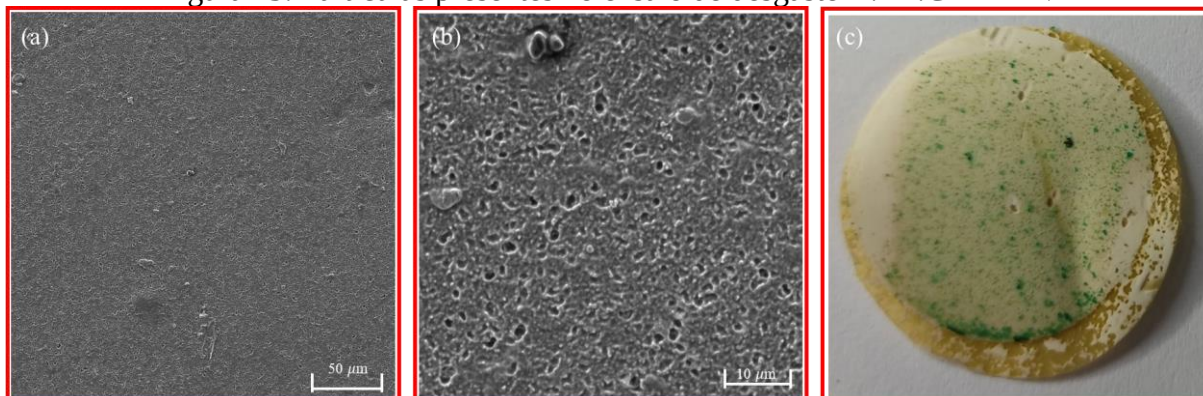
Figura 42: Partículas presentes no ensaio de desgaste A.A1.C1 – Óptico



Fonte: Próprio autor

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é empregado devido à necessidade de ampliação significativa para permitir a visualização detalhada das partículas. A Figura 43 (c) mostra o aspecto da membrana para a análise de ferrografia e as imagens (a) e (b) são provenientes do ensaio MEV realizados no INPE.

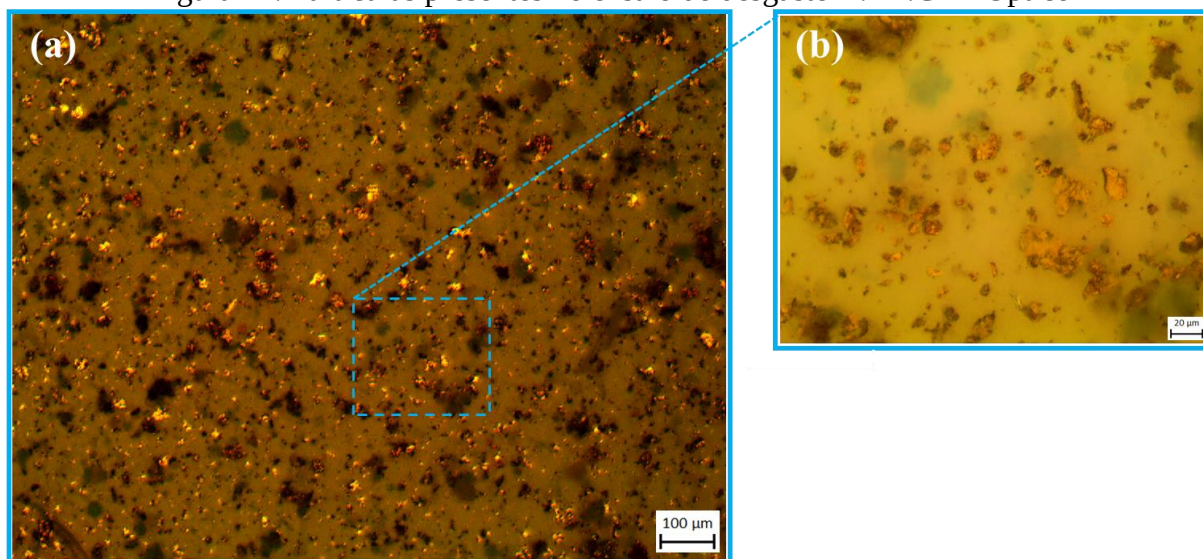
Figura 43: Partículas presentes no ensaio de desgaste A.A1.C1 - MEV



Fonte: Próprio autor

A Figura 44 (a) mostra a membrana de andiroba com o aditivo A2 nanopartícula (com tratamento térmico de 500 °C), onde há uma densidade maior de partículas de pequeno porte (aproximadamente 95%). Não houve a presença de partículas grandes. A Figura 44 (b), mostra uma grande quantidade de partículas com tamanhos em torno de 11 µm.

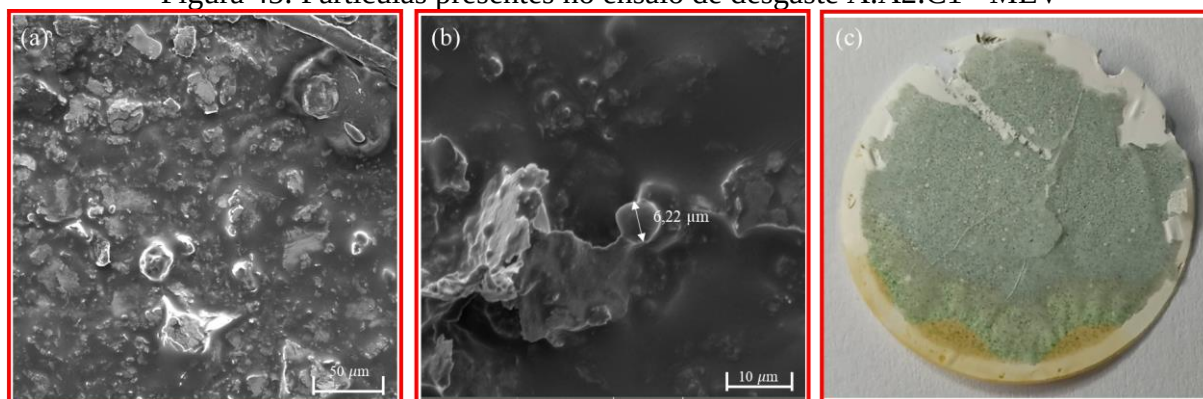
Figura 44: Partículas presentes no ensaio de desgaste A.A2.C1 – Óptico



Fonte: Próprio autor

A Figura 45 (c) mostra o aspecto da membrana para a análise de ferrografia, já na Figura 45 (a) mostra a visão geral da membrana e Figura 45 (b) mostra uma partícula com dimensão de 6,22 µm.

Figura 45: Partículas presentes no ensaio de desgaste A.A2.C1 - MEV

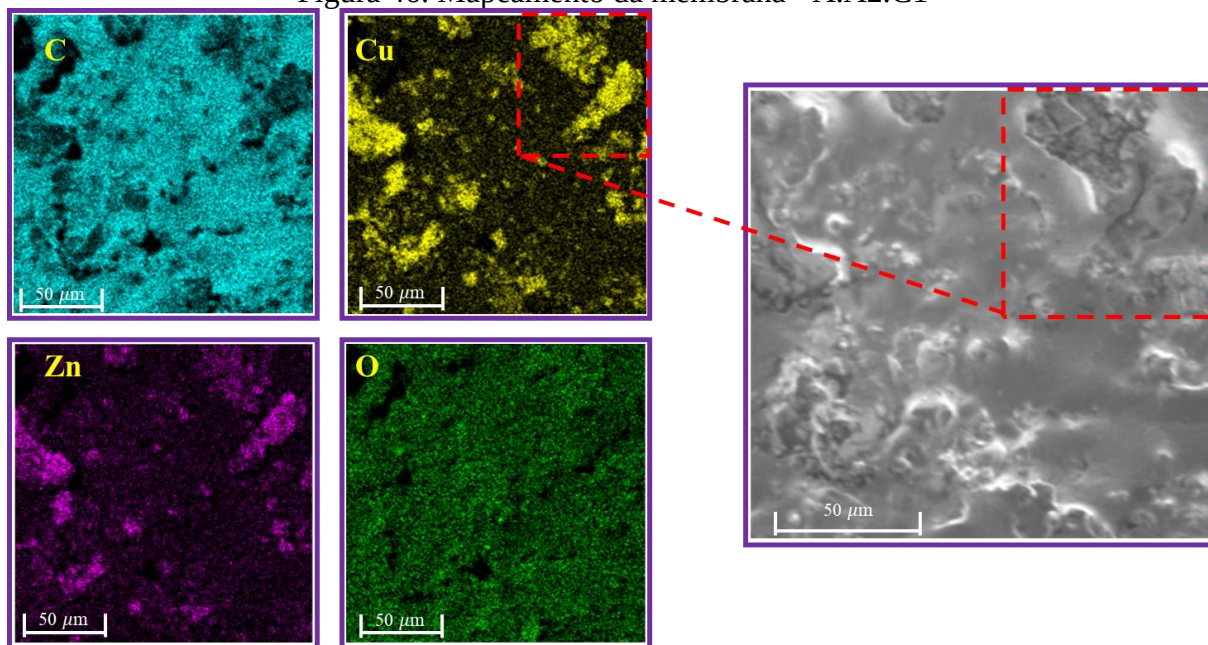


Fonte: Próprio autor

Para as membranas de andiroba, copaíba e PNL30 com aditivo A2 e concentração A1, foram realizados um estudo EDS (Espectroscopia por energia dispersiva), que visa avaliar se as partículas analisadas são partículas de desgaste do par tribológico (latão e aço), excluindo a possibilidade de influência de um contaminante. O mapeamento analisou diferentes tipos de elementos C, O, Cu e Zn no qual espera-se que na partícula de desgaste seja identificado um alto teor de Cu.

A Figura 46 mostra que a partícula em destaque continha porcentagens de Cu e Zn e seus espectros EDS são mostrados.

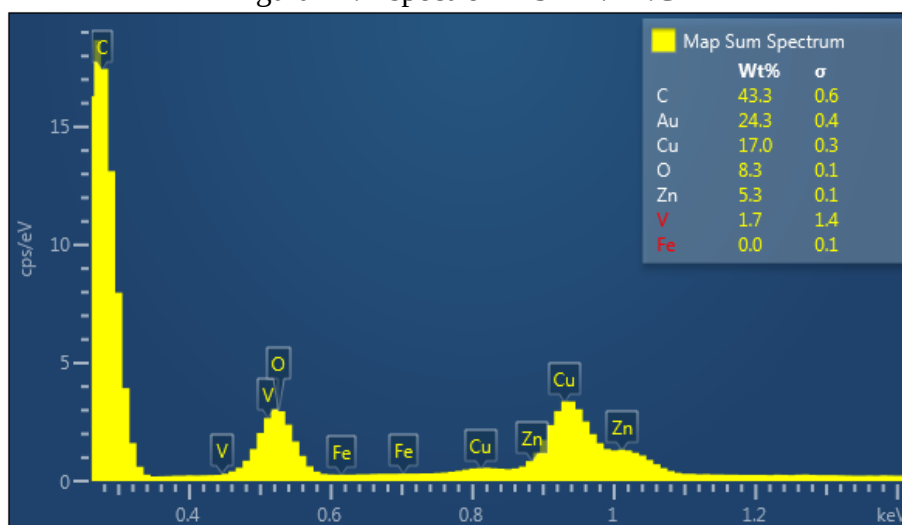
Figura 46: Mapeamento da membrana - A.A2.C1



Fonte: Próprio autor

A Figura 47. Fica claro a partir dessas figuras que todos os materiais presentes no ensaio tribológico foram evidenciados Cu (latão), Zn (latão e aditivo).

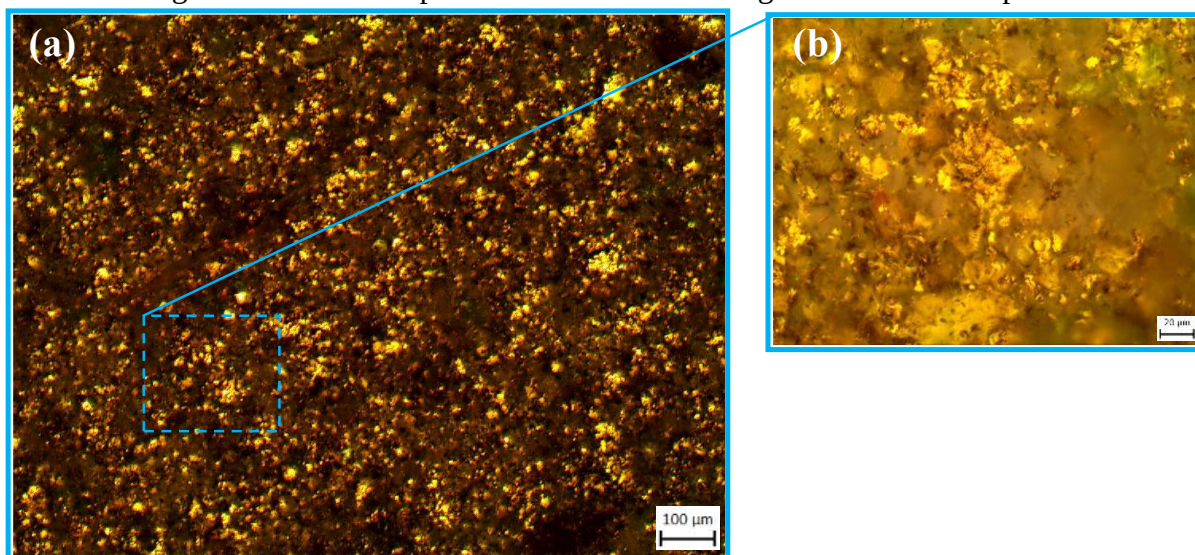
Figura 47: Espectro EDS - A.A2.C1



Fonte: Próprio autor

A Figura 48 (a) exibe a membrana de andiroba com o aditivo A3, na qual há uma grande densidade de partículas de pequeno porte (aproximadamente 98%). Não houve a presença de partículas grandes. A Figura 48 (b) mostra uma grande quantidade de partículas com tamanhos em torno de 6 μm .

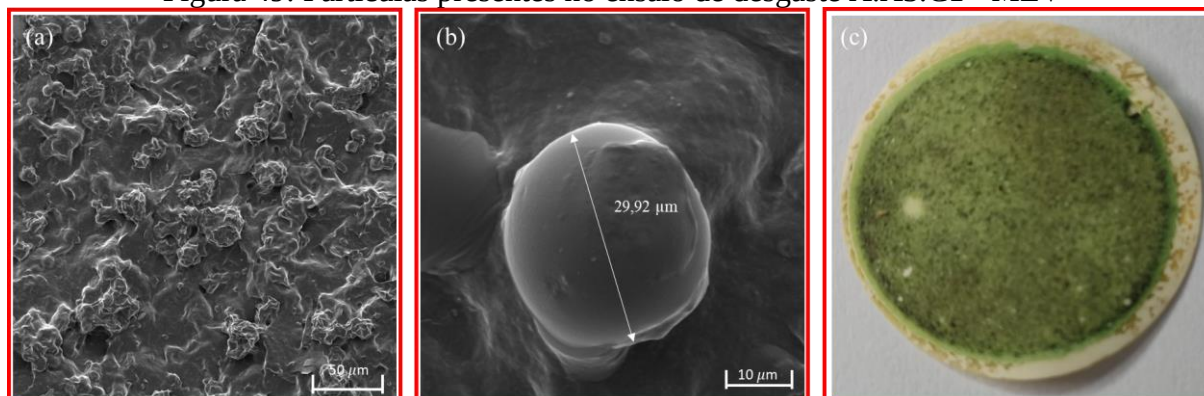
Figura 48: Partículas presentes no ensaio de desgaste A.A3.C1 – Óptico



Fonte: Próprio autor

A Figura 49 (c) revela o aspecto da membrana para a análise de ferrografia, Figura 49 (a) é possível ter uma visão geral da membrana e na Figura 49 (b) tem-se uma partícula com dimensão de 29,92 μm .

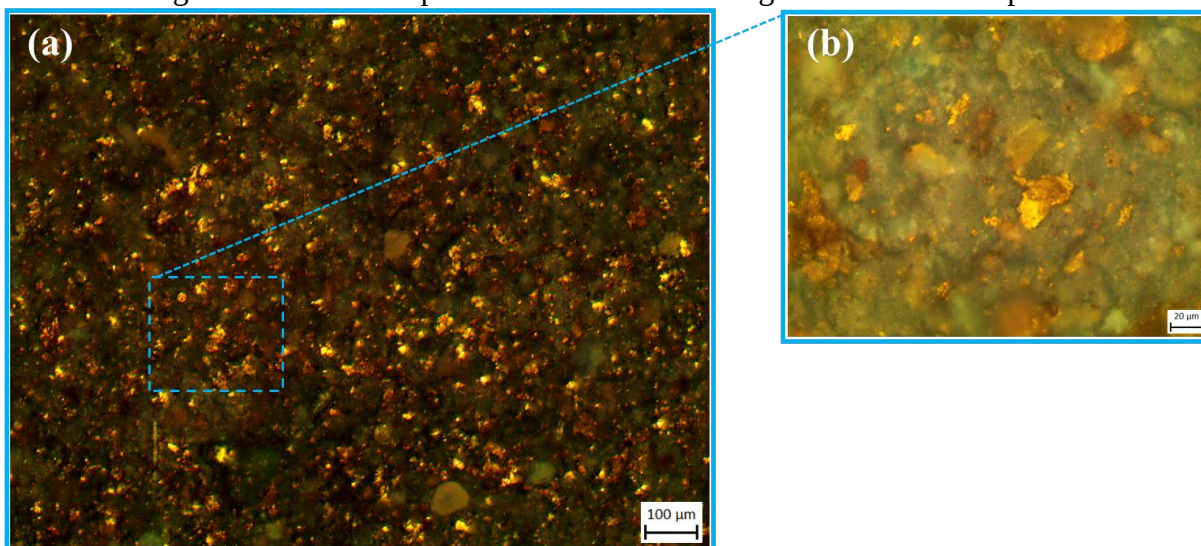
Figura 49: Partículas presentes no ensaio de desgaste A.A3.C1 - MEV



Fonte: Próprio autor

A Figura 50 (a) mostra a membrana de andiroba sem aditivo A.SA.SC, com característica homogênea e sem presença de partículas grandes. A Figura 50 (b) evidencia uma partícula com tamanho em torno de 25 μm .

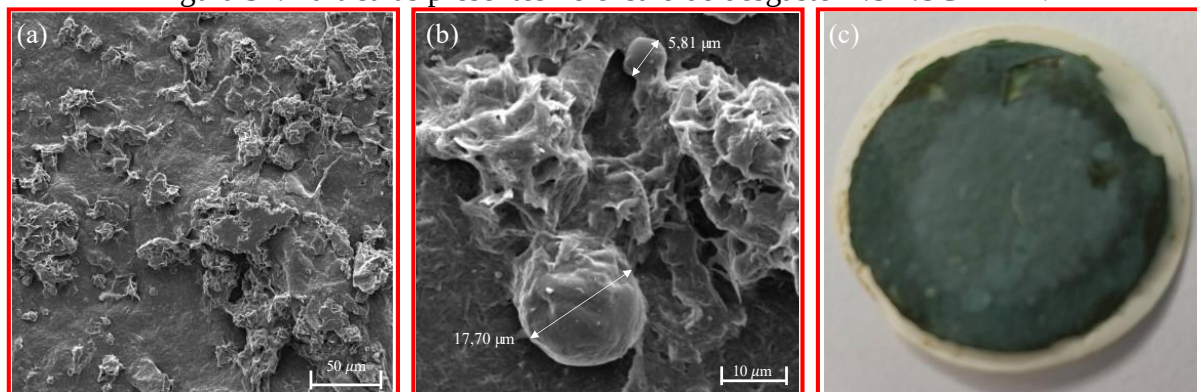
Figura 50: Partículas presentes no ensaio de desgaste A.SA.SC – Óptico



Fonte: Próprio autor

Na Figura 51 (c) o aspecto da membrana para a análise de ferrografia, Figura 51 (a) mostra a visão geral da membrana e a Figura 51 (b) mostra duas partículas uma com dimensão de 17,70 μm e outra com 5,81 μm .

Figura 51: Partículas presentes no ensaio de desgaste A.SA.SC - MEV

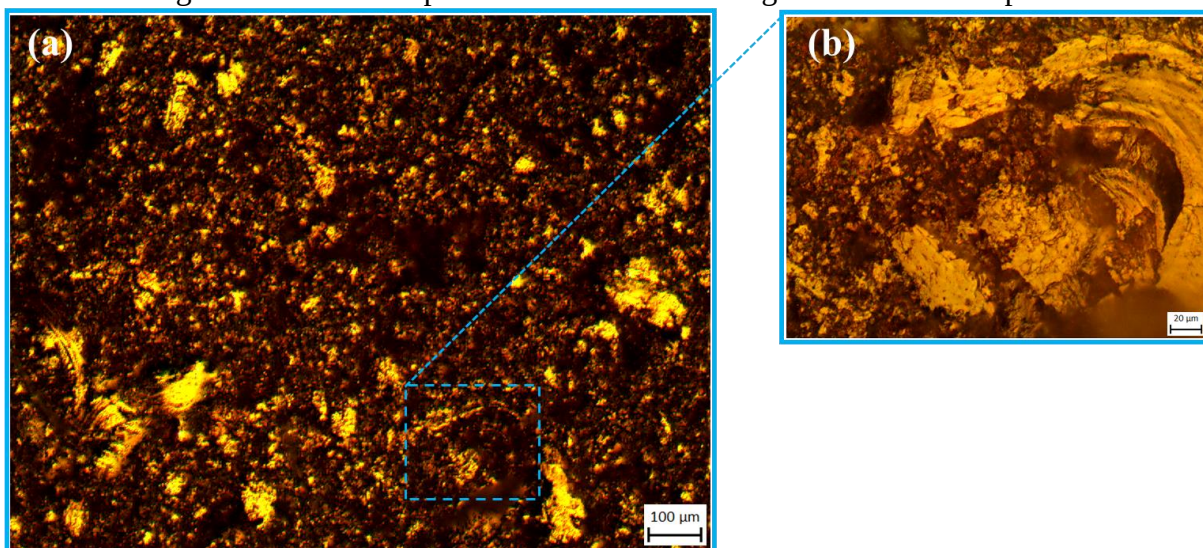


Fonte: Próprio autor

4.7.3.2 Análise ferrografia analítica - copaíba

Na Figura 52 (a) é apresentada a membrana de copaíba com o aditivo A1 nanopartícula (sem tratamento térmico). Há uma alta densidade de partículas e grande parte delas entre pequenas e médias, em torno de 30%. Não houve a presença de partículas grandes. Já a Figura 52 (b) mostra uma região com grande quantidade de partículas.

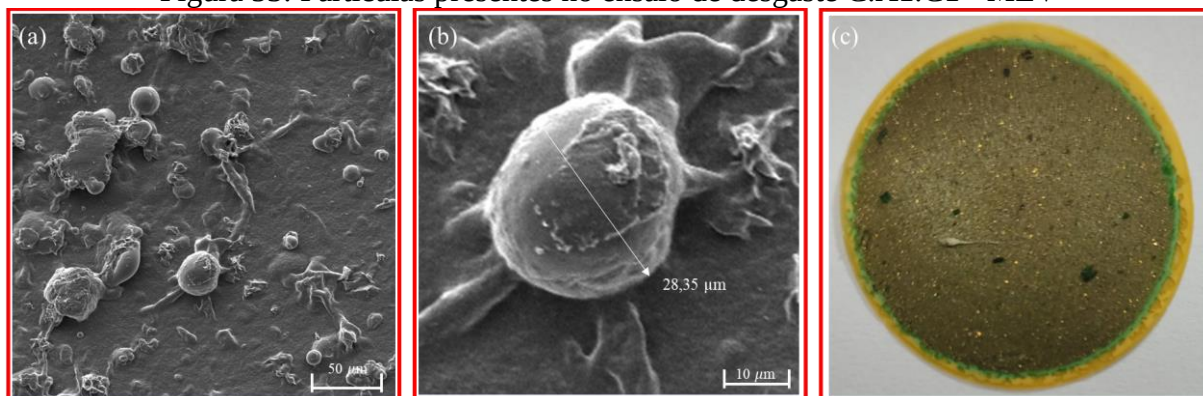
Figura 52: Partículas presentes no ensaio de desgaste C.A1.C1 – Óptico



Fonte: Próprio autor

A Figura 53 (c) mostra o aspecto da membrana para a análise de ferrografia e as imagens (a) e (b) evidenciam uma partícula com dimensão de 28,35 µm.

Figura 53: Partículas presentes no ensaio de desgaste C.A1.C1 - MEV

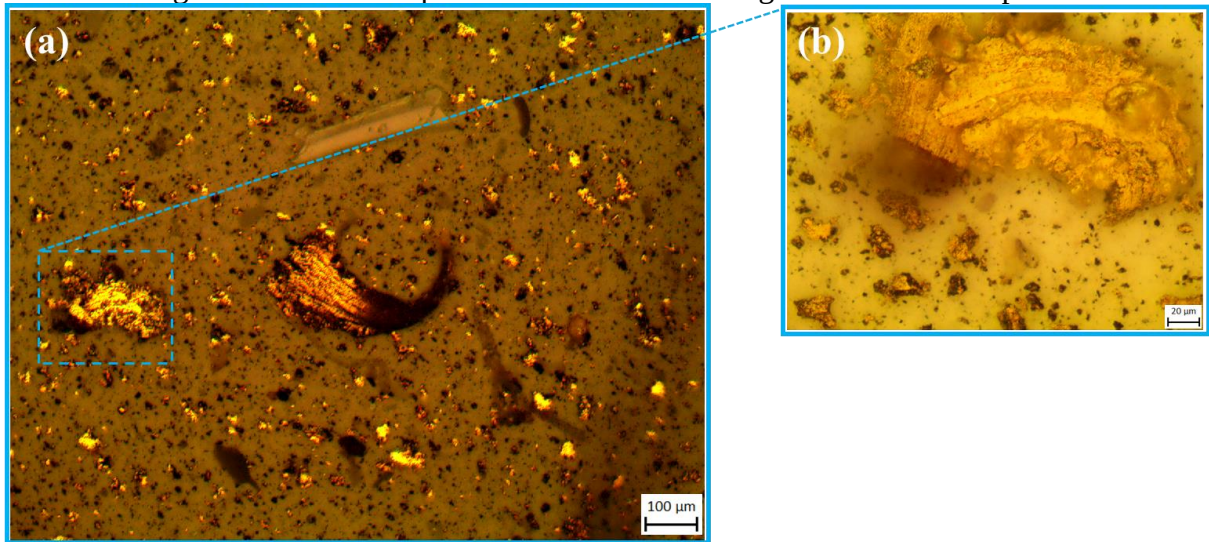


Fonte: Próprio autor

A Figura 54 (a) mostra a membrana de copaíba com o aditivo A2 nanopartícula (tratamento térmico de 500 °C), partículas bem distribuídas e cerca de 95% delas tem dimensão

menor que $10\mu\text{m}$. Há algumas com tamanho médio, mas a quantidade é baixa. Não houve partículas grandes. A Figura 54 (b) evidencia uma partícula com tamanho em torno $190\mu\text{m}$ e uma grande quantidade de partículas com tamanhos em torno de $20\mu\text{m}$.

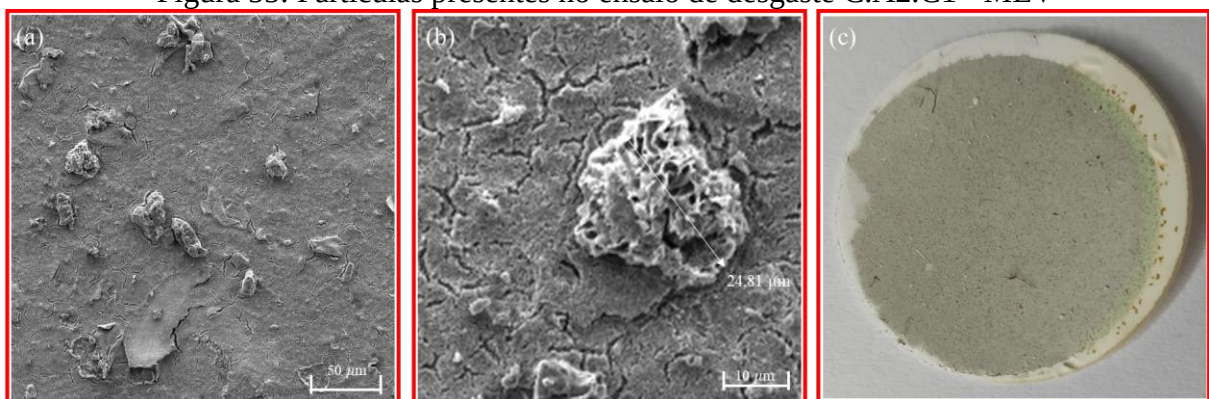
Figura 54: Partículas presentes no ensaio de desgaste C.A2.C1 – Óptico



Fonte: Próprio autor

A Figura 55 (c) mostra o aspecto da membrana para a análise de ferrografia a imagem (a) mostra a visão geral da membrana e (b) mostra uma partícula com dimensão de $24,81\mu\text{m}$.

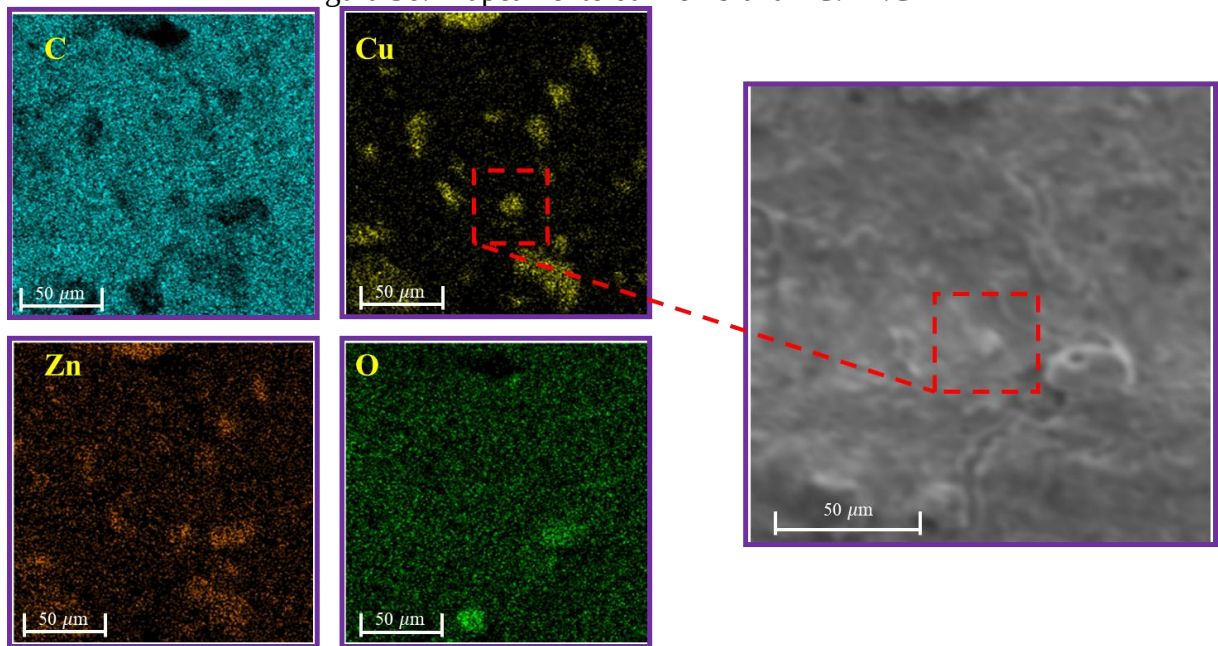
Figura 55: Partículas presentes no ensaio de desgaste C.A2.C1 - MEV



Fonte: Próprio autor

A Figura 56 mostra que a partícula em destaque continha porcentagens de Cu e Zn.

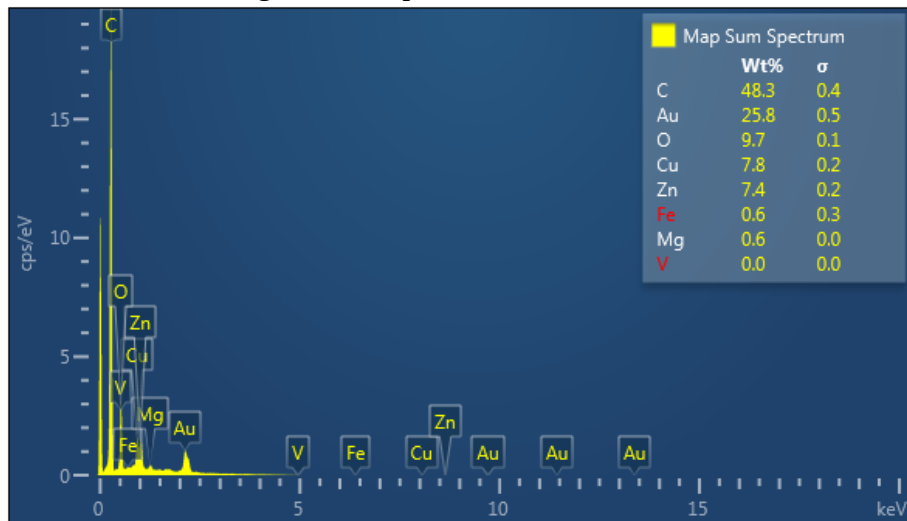
Figura 56: Mapeamento da membrana - C.A2.C1



Fonte: Próprio autor

O seu espectro EDS (Figura 57) mostra uma redução de cobre e zinco (% massa) em comparação ao espectro de andiroba.

Figura 57: Espectro EDS - C.A2.C1

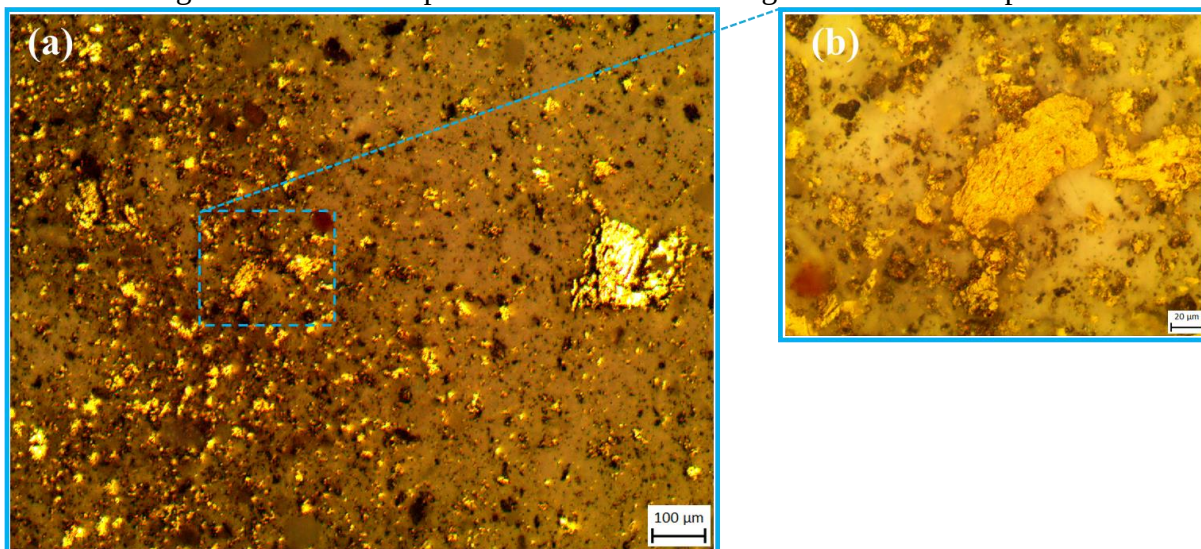


Fonte: Próprio autor

A Figura 58 (a) mostra a membrana de copaíba com o aditivo A3, partículas bem distribuídas, com pontuais partículas de transição de pequena para média, cerca de 15%, ao

analisar toda a membrana foram encontradas apenas 2 partículas com dimensões em torno de $130\ \mu\text{m}$ (Figura 58 (b)).

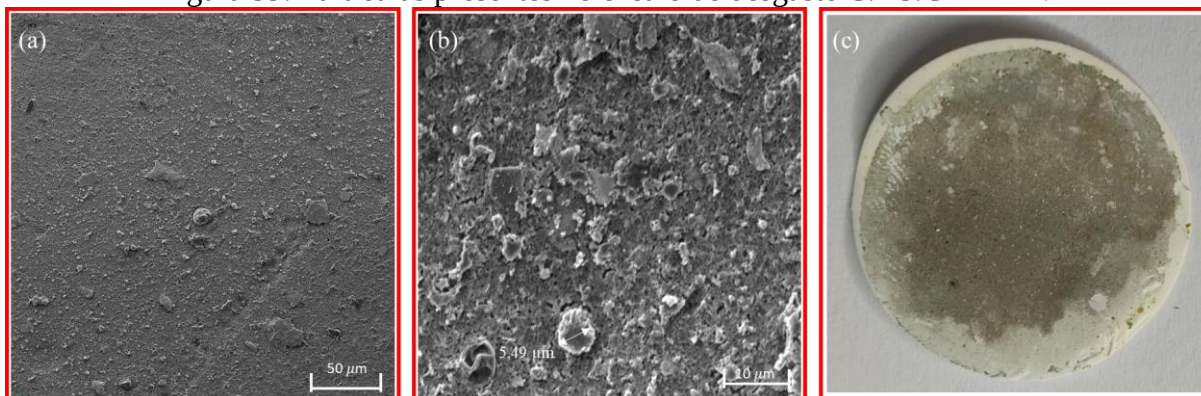
Figura 58: Partículas presentes no ensaio de desgaste C.A3.C1 – Óptico



Fonte: Próprio autor

A Figura 59 (c) mostra o aspecto da membrana para a análise de ferrografia, a imagem (a) mostra a visão geral da membrana e (b) mostra uma partícula com dimensão de $5,49\ \mu\text{m}$.

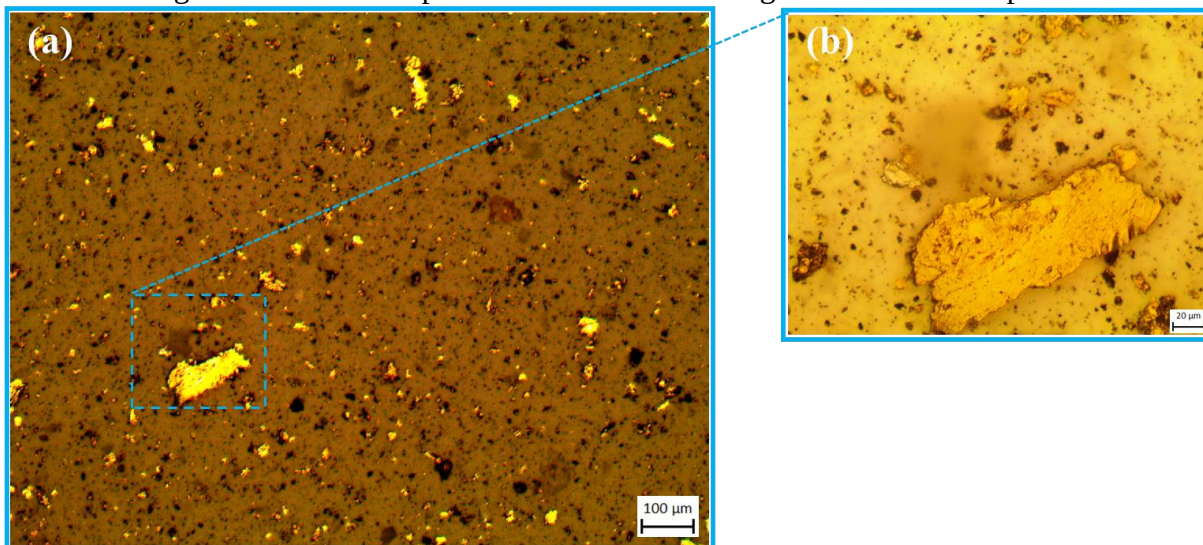
Figura 59: Partículas presentes no ensaio de desgaste C.A3.C1 - MEV



Fonte: Próprio autor

A Figura 60 (a) mostra a membrana de copaíba sem aditivo C.SA.SC, membrana com grande quantidade de partículas pequenas e aproximadamente 15% na região de transição de pequena-média. Em relação as grandes partículas, foi encontrada e que está evidenciada em Figura 60 (b) com tamanho em torno de $255\ \mu\text{m}$.

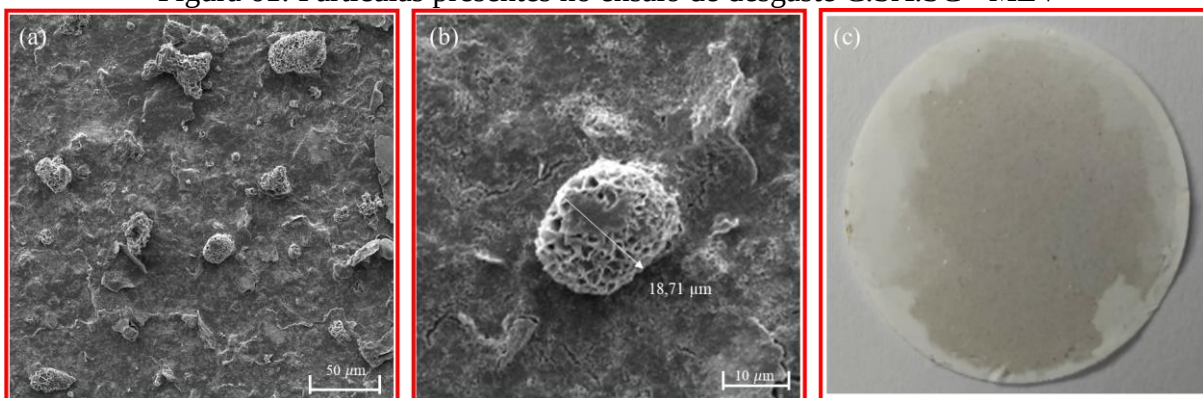
Figura 60: Partículas presentes no ensaio de desgaste C.SA.SC – Óptico



Fonte: Próprio autor

A Figura 61 (c) mostra o aspecto da membrana para a análise de ferrografia (a) mostra a visão geral da membrana e (b) evidencia uma partícula com dimensão de 18,71 µm.

Figura 61: Partículas presentes no ensaio de desgaste C.SA.SC - MEV



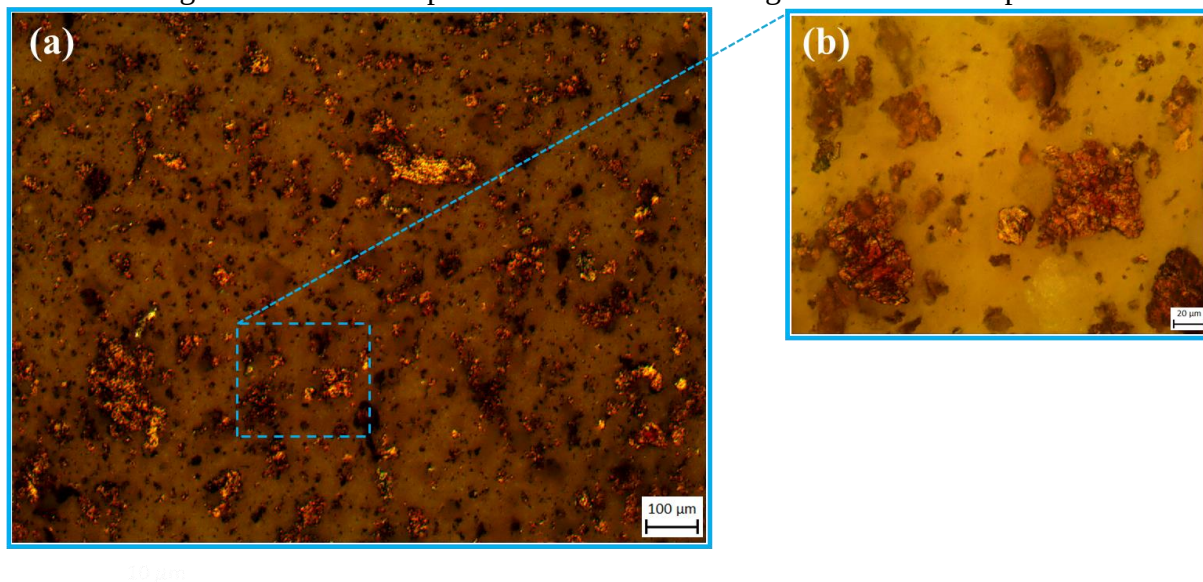
Fonte: Próprio autor

4.7.3.3 Análise ferrografia analítica – PNL 30

Após a preparação das membranas de andiroba e copaíba foram analisadas as membranas de PNL 30. A Figura 62 (a) mostra a membrana de PNL 30 com o aditivo A1 nanopartícula (sem tratamento térmico). Alta densidade de partículas e grande parte delas

pequenas 95%. Não houve partículas grandes. A Figura 62 (b) evidencia uma partícula com tamanho de 55 μm aproximadamente.

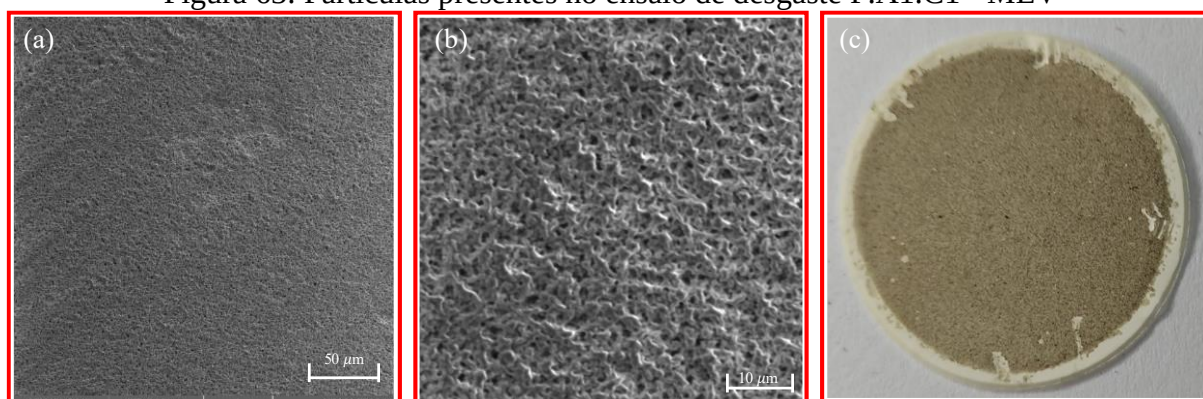
Figura 62: Partículas presentes no ensaio de desgaste P.A1.C1 – Óptico



Fonte: Próprio autor

A Figura 63 (c) mostra o aspecto da membrana para a análise de ferrografia e as imagens (a) e (b) evidenciam uma grande densidade de partículas.

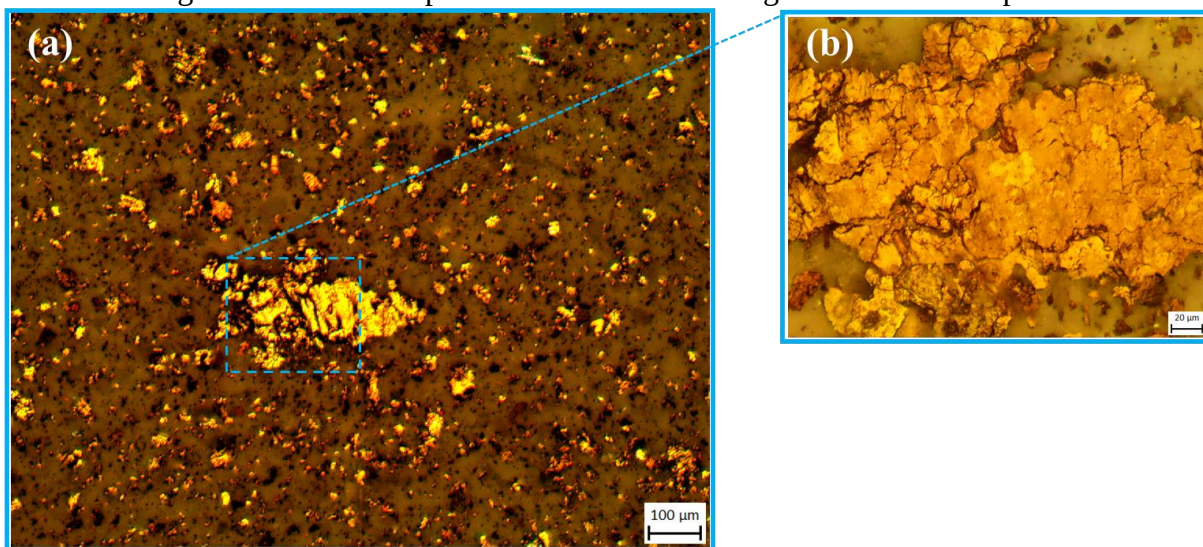
Figura 63: Partículas presentes no ensaio de desgaste P.A1.C1 - MEV



Fonte: Próprio autor

A Figura 64 (a) mostra a membrana de PNL 30 com o aditivo A2 nanopartícula (tratamento térmico de 500 °C), densidade da membrana de média para alta e com muitas partículas pequenas cerca de 90%. Foram encontradas apenas 2 partículas grandes, Figura 64 (b).

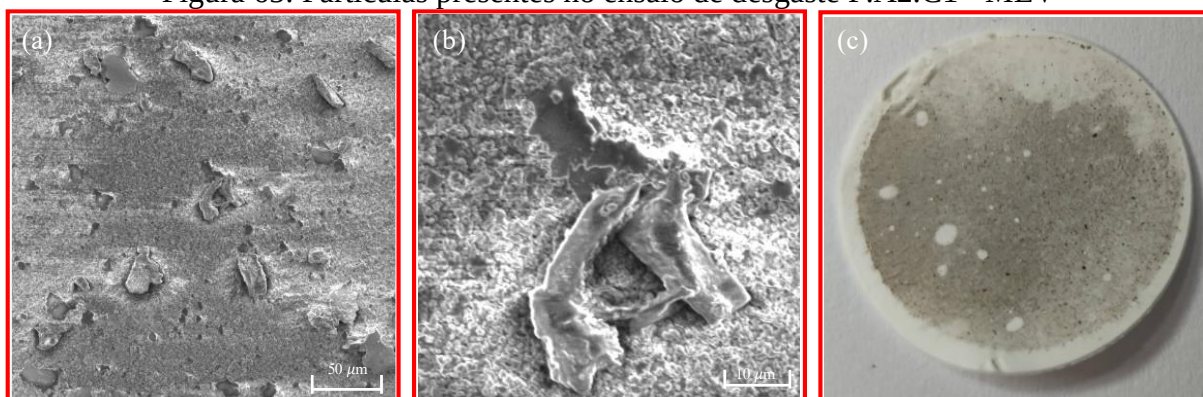
Figura 64: Partículas presentes no ensaio de desgaste P.A2.C1 – Óptico



Fonte: Próprio autor

A Figura 65 (c) mostra o aspecto da membrana para a análise de ferrografia a imagens (a) e (b) mostram a visão geral da membrana.

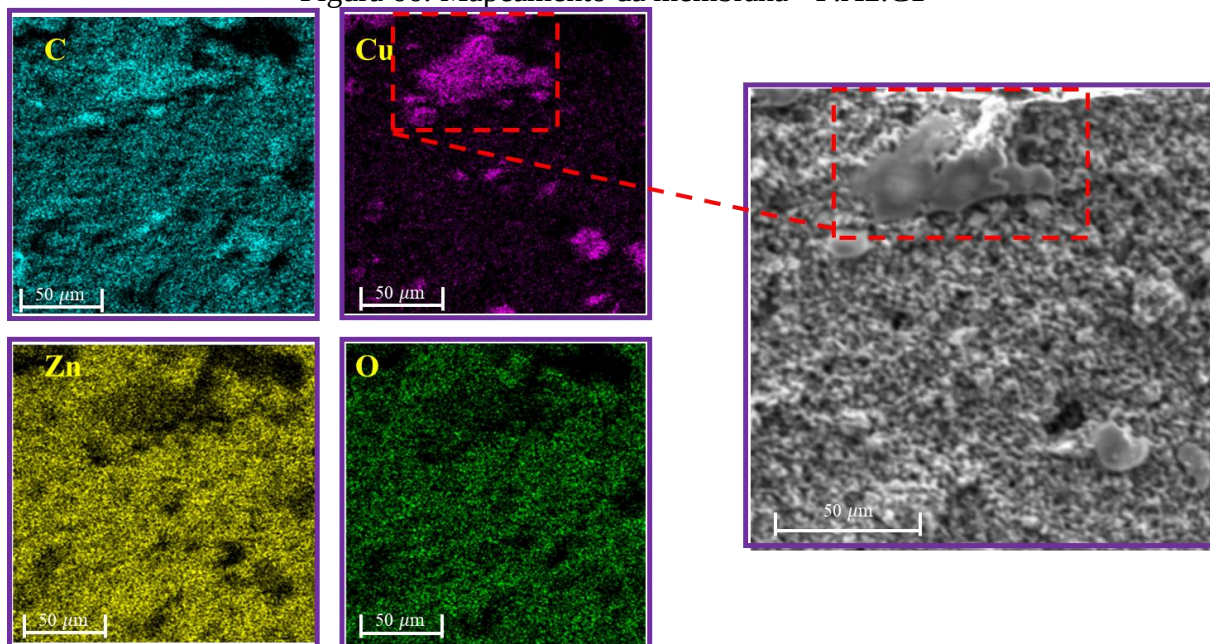
Figura 65: Partículas presentes no ensaio de desgaste P.A2.C1 - MEV



Fonte: Próprio autor

Para a membrana P.A2.C1, foi realizado um estudo EDS. A Figura 66 mostra que a partícula em destaque continha porcentagens de Cu e Zn.

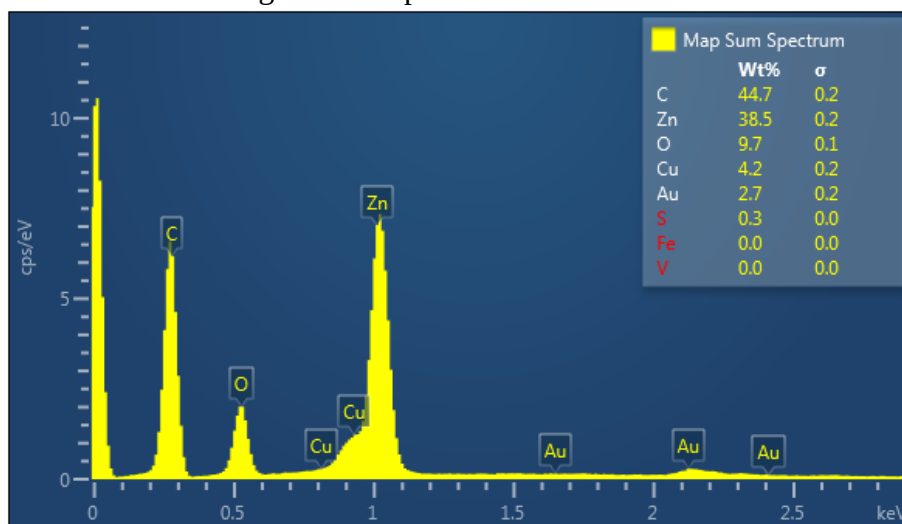
Figura 66: Mapeamento da membrana - P.A2.C1



Fonte: Próprio autor

Os espectros EDS são apresentados na Figura 67 o espectro mostra que há muita partícula de Zn em relação a partícula de Cu.

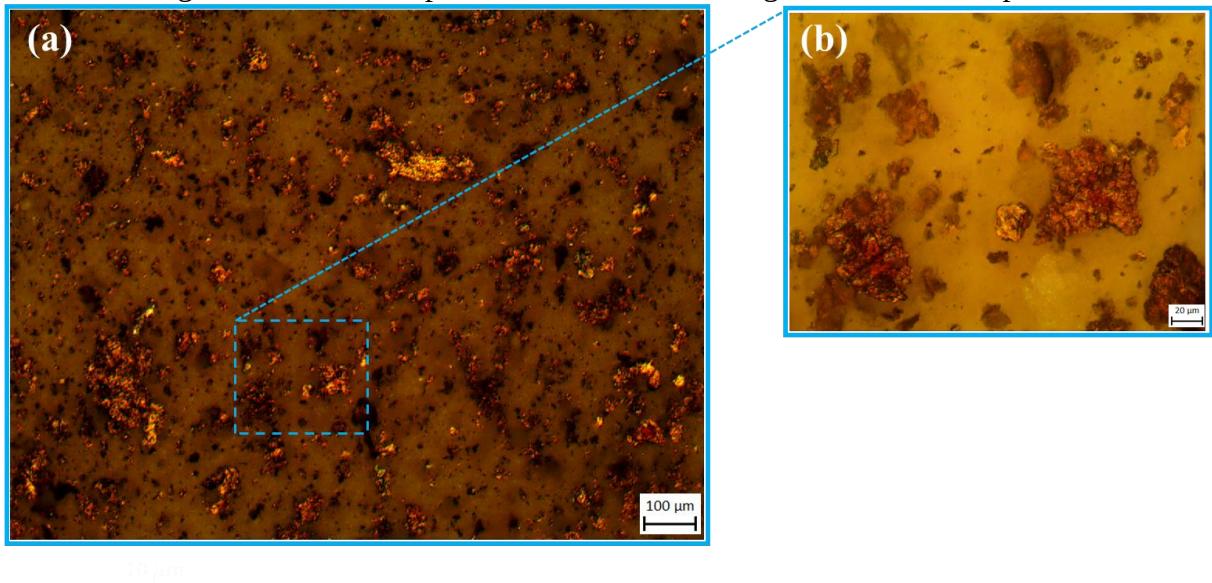
Figura 67: Espectro EDS - P.A2.C1



Fonte: Próprio autor

A Figura 68 (a) mostra a membrana de copaíba com o aditivo A3, partículas bem distribuídas e com dimensões abaixo de 10 µm e sem presença de partículas grandes. A Figura 68 evidencia uma partícula com dimensão em torno de 25 µm.

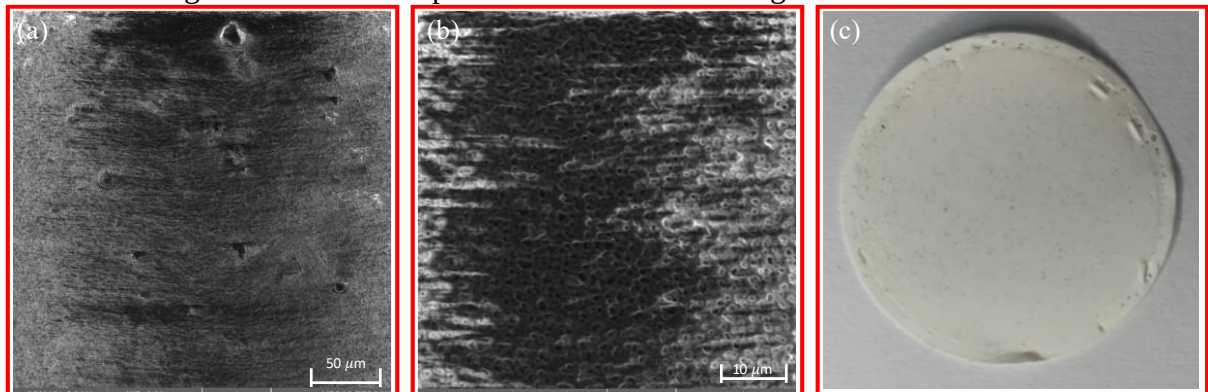
Figura 68: Partículas presentes no ensaio de desgaste P.A3.C1 – Óptico



Fonte: Próprio autor

A Figura 69 (c) mostra o aspecto da membrana para a análise de ferrografia a imagens (a) e (b) mostram a membrana através do MEV.

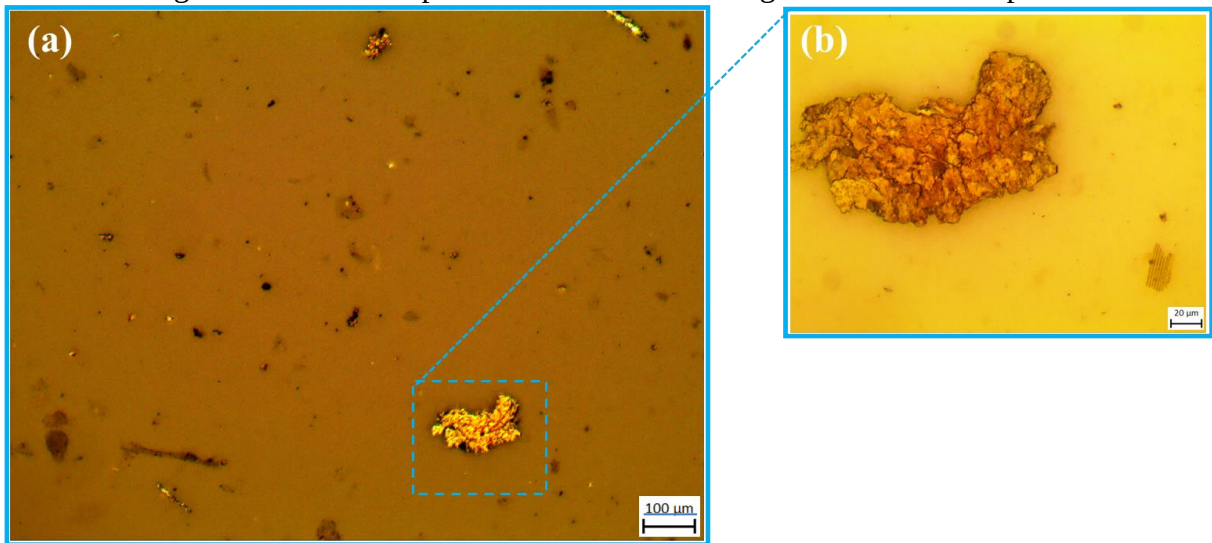
Figura 69: Partículas presentes no ensaio de desgaste P.A3.C1 - MEV



Fonte: Próprio autor

A Figura 70 (a) mostra a membrana de copaíba sem aditivo P.SA.SC, membrana com baixa densidade de partículas, predominância de partículas pequenas em Figura 70 (b) evidencia uma partícula com tamanho em torno de 166 µm.

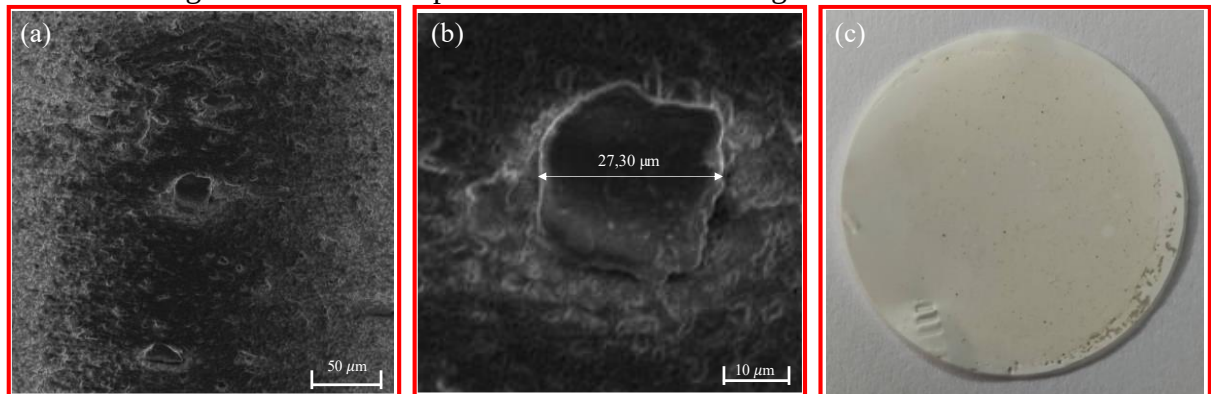
Figura 70: Partículas presentes no ensaio de desgaste C.SA.SC – Óptico



Fonte: Próprio autor

A Figura 71 (c) mostra o aspecto da membrana para a análise de ferrografia, em (a) tem-se a visão geral da membrana e (b) evidencia uma partícula com dimensão de 27,30 µm.

Figura 71: Partículas presentes no ensaio de desgaste P.SA.SC - MEV



Fonte: Próprio autor

A partir da análise ferrográfica, pode se notar que não houve grandes mudanças em relação ao tamanho, morfologia das partículas de desgaste.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho avaliou o deslizamento entre dois corpos metálicos imerso em fluido utilizando um equipamento esfera-sobre-plano para analisar a resposta de desgaste e atrito com mudanças no fluido lubrificante (andiroba, copaíba e PNL 30), aditivação (A1, A2 e A3) e concentração de dos aditivos (0,01%, 0,05% e 0,1%). A partir dessas variáveis, foi desenvolvido um planejamento experimental de análise de variância (fatorial completo). Foram discutidos também aspectos relacionados a propriedades dos lubrificantes, comportamento das partículas de ZnO nos líquidos ensaiados e análise das partículas de desgaste.

As respostas do ensaio tribológico relacionadas a desgaste (deslocamento), foi possível concluir que:

- Os lubrificantes andiroba e PNL30 sem aditivos apresentaram valores semelhantes aos lubrificantes aditivados;
- O lubrificante de copaíba sem aditivo foi superior a algumas amostras de lubrificantes de andiroba aditivados;
- Os lubrificantes aditivados de PNL30 são superiores aos lubrificantes aditivados de copaíba e andiroba. Nesse caso, entre as opções de óleo de base vegetal, o indicado é a copaíba, pois foi mais eficiente que o óleo de andiroba;
- Para essa variável os melhores aditivos foram A1 e A3.

As respostas do ensaio tribológico relacionadas a desgaste (massa), foi possível concluir que:

- O lubrificante de andiroba sem aditivo teve valores inferiores a algumas amostras de lubrificantes de copaíba e PNL30 aditivados;
- Os lubrificantes de copaíba e PNL30 puro são superiores a algumas amostras de lubrificantes aditivados de andiroba;
- Ao avaliar uma interação dupla de lubrificante e aditivo, temos que os aditivos A1 e A2 tem eficiência superior com os lubrificantes PNL30 e copaíba, já para o aditivo A3, esse tem melhor comportamento dentro do PNL30.

As respostas do ensaio tribológico relacionadas ao coeficiente de atrito, foi possível concluir que:

- O lubrificante de andiroba sem aditivo teve valores superiores a algumas amostras de lubrificantes de copaíba aditivados. Observa-se que ao mesmo tempo que o óleo de andiroba apresentou baixa resistência ao desgaste ele teve boas propriedades de coeficiente de atrito;

- Ao avaliar uma interação dupla de lubrificante e aditivo, temos que o aditivo A1 tem eficiência superior junto ao lubrificante de andiroba. O aditivo A2 se mostrou eficiente para todos os lubrificantes. E o aditivo A3 teve melhor performance somado aos lubrificantes de base vegetal.

Todas as respostas dos ensaios de desgaste e atrito indicaram que não importa a concentração utilizada de aditivos, não há diferença significativa em nenhum lubrificante, ou seja, deve-se optar pela menor concentração de aditivo. Para este estudo, a menor concentração foi de 0,01% de porcentagem em massa de ZnO.

Segundo a observação do teste de estabilidade, foi possível concluir que:

- O teste foi eficiente para mostrar a concentração máxima para a análise dos lubrificantes estudados, pois diante de várias concentrações encontradas na literatura o mais indicado é o teste para determinar uma possível faixa de trabalho;

- Após dois anos de análise de estabilidade foi observado que não houve uma mudança significativa na quantidade de soluto depositados no fundo da vidraria, ou seja, para as partículas estudadas o tempo de 60 dias é o suficiente para observar o comportamento e a estabilização das partículas.

Segundo os valores do teste da análise de lubrificantes, foi possível concluir que:

- Não houve diferença significativas na viscosidade dos lubrificantes, ou seja, mesmo com a existência da variação, esta não foi estatisticamente significativa;

- Os valores da ferrografia quantitativa PQI foram suficientes para mostrar que não houve presença de partículas de desgaste significativas da esfera de aço AISI 52100;

- A análise de espectrometria do cobre (Cu) se mostrou com variação significativa, ou seja, pode ser utilizado como uma variável de desgaste;

- A análise de espectrometria do Zinco (Zn) teve uma variação significativa, ou seja, ela pode ter sido proveniente do desgaste ou do aditivo;

- A análise de presença de ferro, cobre e silício no lubrificante sem aditivo e sem ensaio foi importante para verificar que não houve diferença significativa entre esse lubrificante inicial e o lubrificante após o ensaio;

- A utilização do par tribológico Aço x latão foi de grande importância para facilitar na análise de desgaste, mas em compensação com a utilização dos aditivos de ZnO as partículas de Zn de desgaste se misturaram e ao avaliar a espectrometria não poder determinar a origem do elemento de zinco presentes nos lubrificantes estudados.

Segundo avaliação das partículas de desgaste, foi possível concluir que:

- Diante da pequena variação da quantidade e tamanho de partículas nas membranas é inconclusivo avaliar se houve alguma diferença relevante na comparação das membranas.

Segundo avaliação do tamanho das partículas nos lubrificantes estudados, foi possível concluir que:

- A avaliação do tamanho da aglomeração das partículas foi importante para entender o funcionamento desse mecanismo. A utilização de partículas nanométricas e micrométricas são parâmetros conhecidos na literatura, mas deve ser acompanhado dessa análise. Para os casos estudados, o lubrificante PNL 30 obteve aglomerados com menores dimensões seguidas por copaíba e andiroba. Ao comparar os valores de desgaste apresentado no início da conclusão, mostra-se que há uma possível relação entre o desgaste (massa) e o tamanho do aglomerado. Após as análises de variância revelar que não houve diferença significativa entre os lubrificantes. Há uma tendência dos lubrificantes de andiroba terem o maior desgaste seguidos por copaíba e PNL 30. Essa relação entre o aglomerado e o lubrificante relacionado ao desgaste deve ser avaliado em trabalhos futuros.

Com base nas informações apresentadas, pode-se concluir que os óleos de origem vegetal (Copaíba e Andiroba) possuem potencial para aplicação como lubrificantes, considerando suas características específicas de aplicação. No entanto, os aditivos de ZnO não demonstraram eficiência na potencialização dos lubrificantes, considerando as particularidades dos testes e análises realizados neste estudo.

Além disso, o óleo lubrificante mineral obteve desempenho semelhante aos óleos vegetais, o que evidencia o potencial dos biolubrificantes no controle de atrito e desgaste. É

importante ressaltar que os testes utilizados neste estudo não são conclusivos, tornando necessário realizar avaliações em outros aspectos e circunstâncias, a fim de ampliar a investigação de sua usabilidade.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para complementar e dar continuidade ao presente estudo, são sugeridos cinco aspectos para investigação futura:

- Recomenda-se utilizar um par tribológico que não seja composto por material metálico, a fim de evitar a presença de elementos químicos provenientes do aditivo, possibilitando a distinção entre as partículas do aditivo e as partículas de desgaste;
- Aprofundar-se sobre a relação da aglomeração do tipo de lubrificante e aditivo;
- Caracterizar e detalhar sistematicamente as propriedades dos lubrificantes, aditivos e a relação entre eles;
- Utilizar a espectrometria para análise de variância e classificação como foi feito com COF e desgaste;
- Não controlar a temperatura do ensaio e sim controlar a temperatura ambiente e avaliar essa alteração durante o ensaio.

REFERÊNCIAS

- ABDELBARY, A. **Extreme tribology: fundamentals and challenges**. New York: CRC Press, 2020.
- ALMEIDA, I. M. G. **Análise tribo-termodinâmica da aplicação de nanopartículas de Al₂O₃ como aditivo lubrificante em compressor hermético de refrigeração**. 2015. 187f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.
- ALMEIDA, P. S. **Lubrificação Industrial-Tipos e métodos de lubrificação**. 1 ed. Pinheiros: Saraiva Educação AS., 2014.
- ALVES, A. Q. et al. Composição de ácidos graxos em óleos vegetais e uso potencial no tratamento de feridas. *In: ANAIS DO 5º ENCONTRO BRASILEIRO PARA INOVAÇÃO TERAPÊUTICA*, 2017, Recife. **Anais eletrônicos[...]** Campinas, Galoá, 2017. p. 359-362. Disponível em: <<https://proceedings.science/ebit/ebit-2017/trabalhos/composicao-de-acidos-graxos-em-oleos-vegetais-e-o-uso-potencial-no-tratamento-de?lang=pt-br>>. Acesso em: 01 jun. 2022.
- ALVES, S. M. et al. Tribological behavior of vegetable oil-based lubricants with nanoparticles of oxides in boundary lubrication conditions. **Tribology international**, Oxford, v. 65, p. 28-36, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D88**: Standard Test Method for Saybolt Viscosity. West Conshohocken: ASTM International, 2007.
- AMIRI, M.; KHONSARI, M. M. On the thermodynamics of friction and wear—a review. **Entropy**, Basel, v. 12, n. 5, p. 1021-1049, 2010.
- ARAÚJO, A. L. S. **Avaliação do coeficiente de atrito e caracterização microscópica de uma liga com memória de forma ni-ti**. 2018. 48f. TCC (Trabalho de Conclusão de curso em Engenharia Mecânica) - Centro Multidisciplinar de Caraúbas, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, 2018.
- ARCELORMITTAL. **Guia do Aço**. [S.l.: s.n.], 2019. Disponível em: <https://brasil.arcelormittal.com/pdf/produtos-solucoes/catalogos/catalogo-guia-aco.pdf?asCatalogo=pdf>. Acesso em: 22 jun. 2022.
- ARNELL, D. Mechanisms and laws of friction and wear. *In: ARNELL, D. Tribology and engine and powertrain*. Cambridge: Woodhead Publishing, p. 41-72, 2010.
- ASSIS, R. **Você conhece os benefícios do Óleo Vegetal de Copaíba?** Disponível em: <https://www.snaturaloleos.com.br/voce-conhece-os-beneficios-do-oleo-vegetal-de-copaiba/>. Acesso em: 30 jan. 2023.
- AZEVEDO, Fernanda van Petten de Vasconcelos et al. **Processo de fabricação de nanocristais de óxido de zinco puros e dopados com prata ou cálcio, nanocristais e**

aplicações. Depositante: Fernanda van Petten de Vasconcelos Azevedo *et al.* BR n. BR 10 2018 007714 7 A2. Depósito: 17 abr. 2018. Concessão: 05 nov. 2019.

AZMAN, N. F.; SAMION, S. Dispersion stability and lubrication mechanism of nanolubricants: a review. **International journal of precision engineering and manufacturing-green technology**, Seoul, v. 6, p. 393-414, 2019.

BART, J. CJ; GUCCIARDI, E.; CAVALLARO, S. **Biolubricants: science and technology**. Cambridge: Elsevier, 2013.

BARTZ, W. J. Ecotribology: environmentally acceptable tribological practices. **Tribology International**, Oxford, v. 39, n. 8, p. 728-733, 2006.

BATISTA, E. A. **Sínteses e caracterizações de nanocristais de óxido de zinco**. 2015. 84f. Dissertação (Doutorado em Física) - Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

BATTEZ, A. H. et al. The tribological behaviour of ZnO nanoparticles as an additive to PAO6. **Wear**, Amsterdam, v. 261, n. 3-4, p. 256-263, 2006.

BAYER, R. G.; SIRICO, J. L. The influence of surface roughness on wear. **Wear**. Amsterdam, v. 35, n. 2, p. 251-260, 1975.

BERNARDI, C. **Produção e caracterização de nanopartículas de MoS₂ e sua estabilização em óleos visando a lubrificação limite**. 2011. 130f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2011.

BHANVASE, B.; BARAI, D. Electrical, optical, and tribological properties of the nanofluids. *In*: BHANVASE, B.; BARAI, D. **Nanofluids for heat and mass transfer**. Oxford: Elsevier, p. 167–190, 2021.

BHUSHAN, B. **Introduction to tribology**. 2 ed. Boca Rotan: John Wiley & Sons, 2013.

BHUSHAN, B. **Modern tribology handbook, two volume set**. 1 ed. Boca Rotan: CRC press., 2000.

BIAVATTI, M. W. et al. Análise de óleos-resinas de copaíba: contribuição para o seu controle de qualidade. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, Seropédica, v. 16, p. 230-235, 2006.

BIJWE, J. Multifunctionality of nonasbestos organic brake materials. **Multifunctionality of Polymer Composites**; Elsevier, Amsterdam, p. 551-572, 2015.

BLAU, P. J. **Friction science and technology: from concepts to applications**. 2 ed. Boca Raton: CRC press, 2008.

BLOCH, H. P.; BANNISTER, K. **Practical lubrication for industrial facilities**. 3 ed. Dinamarca: CRC Press, 2020.

BOOSER, E. R. **Tribology data handbook: an excellent friction, lubrication, and wear resource**. Boca Raton: CRC press, 1997.

BURWELL JR, J. T. Survey of possible wear mechanisms. **Wear**, Amsterdam, v. 1, n. 2, p. 119-141, 1957.

CAMPELO, W.; SILVA, L. S. Andiroba. [S.l.: s.n.], 2021. Disponível em: <https://www.infoescola.com/plantas/andiroba/>. Acesso em: 30 jan. 2023.

CARRETEIRO, Ronald P.; BELMIRO, Pedro Nelson A. **Lubrificantes e Lubrificação Industrial**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2006. 504 p.

CASCAES, M. M. *et al.* Essential oils from Annonaceae species from Brazil: a systematic review of their phytochemistry, and biological activities. **International Journal of Molecular Sciences**, Basel, v. 22, n. 22, p. 12140, 2021.

CASTRO, V. V. **Avaliação da resistência ao desgaste dos aços SAE 52100 e SAE 1045 lubrificados com biodiesel e óleo diesel comercial**. 2015. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Programa de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

CAVALCANTE, G. H. R. **Estudo de óleos nativos da Amazônia (Babaçu e Andiroba): modificação química, caracterização e avaliação como biolubrificante**. 2016. 88f. Dissertação (Mestrado em Rede de Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Lagal/CCBS) - Programa de Pós-graduação em Rede de Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Lagal/CCBS, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2016.

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

CHIONG, T. C.; RAFIQ, M.; KADIR, A. Experimental evaluation on lubricity of RBD palm olein using fourball tribotester. In: KUO, C. H. **Tribology-lubricants and lubrication**. Croácia: InTech, v. 2011, p. 175-185, 2011.

CUSCÓ, R.; ALARCÓN-LLADÓ, E.; IBÁÑEZ, J.; ARTÚS, L.; JIMÉNEZ, J.; WANG, B.; CALLAHAN, M. J. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. **Physical Review B**, College Park, v. 75, n. 16, p. 165202, 2007.

DAI, W. *et al.* Roles of nanoparticles in oil Lubrication. **Tribology International**, Oxford, v. 102, p. 88-89, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.05.020>.

ECO, U. Como se faz uma tese. In: ECO, U. **Como se faz uma tese**, [s.l. Sn.], p. 207, 2016.

EL-ADLY, R. A. Producing multigrade lubricating greases from animal and vegetable fat by-products. **Journal of Synthetic lubrication**, Oxford, v. 16, n. 4, p. 323-332, 2000.

ERHAN, Sevim Z. Vegetable Oils as Lubricants, Hydraulic Fluids, and Inks. In: SHAHIDI, Fereidoon. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. p. 1-3616. <https://doi.org/10.1002/047167849X.bio055>.

FACCIO, I. **Investigações sobre o acabamento superficial de usinagens com altíssima velocidade de corte**. Escola Politécnica, 2003. 126f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

FDA. TITLE 21 — FOOD AND DRUGS. **Silver Spring**, Washington, p. 1–711, 1991.

Disponível em:

[https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=73.1991&SearchTerm=zinc oxide](https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=73.1991&SearchTerm=zinc%20oxide). Acesso em: 01 ago. 2020.

FIELD, A. **Discovering statistics using IBM SPSS statistics**. 4 ed. Los Angeles: Sage, 2017.

FLORIEN. Óleo de andiroba. *[S.l.]*, n. 19, 2021. Disponível em: <https://florien.com.br/wp-content/uploads/2016/06/ÓLEO-DE-ANDIROBA.pdf>. Acesso em: 28 jun. 2022.

G1 AM. **Óleo de andiroba é alternativa de renda para comunidades ribeirinhas na Amazônia**. *[S.l.:s.n.]*, 2020. Disponível em:

<https://g1.globo.com/natureza/amazonia/noticia/2020/03/14/oleo-de-andiroba-e-alternativa-de-renda-para-comunidades-ribeirinhas-na-amazonia.ghtml>. Acesso em: 30 jan. 2023.

GAO, S. et al. Engineering white light-emitting Eu-doped ZnO urchins by biopolymer-assisted hydrothermal method. **Applied physics letters**, Melville, v. 89, n. 12, p. 123125, 2006.

GEMCILER. **Pirinç Levha**. 2020. Disponível em: https://gemciler.com.tr/Pirinc_Levha/. Acesso em: 5 ago. 2020.

GHOSH, G.; SIDPARA, A.; BANDYOPADHYAY, P. P. Understanding the role of surface roughness on the tribological performance and corrosion resistance of WC-Co coating. **Surface and Coatings Technology**. Lausanne, v. 378, p. 125080, 2019.

GIL, A. C. **Como elaborar projetos de pesquisa**. São Paulo: Atlas, 2002.

GIRDLER, Larry, Michael. **Analyzing Water in Oil**, 2023. Disponível em: <https://www.machinerylubrication.com/Read/984/analyzing-water-oil>. Acesso em: 16 jan. 2023

GRANIZO, J. La Tribología y sus aplicaciones en la industria. **Revista Ciência Unemi**. Equador, v. 3, n. 4, p. 64-71, 2015.

GSCHWENDER, L. et al. Liquid Lubricants and Lubrication. In: MANG, Theo. **Lubricants and Lubrication**. Boca Rotan: Wiley, 2000. p. 1-893.

GUO, J. et al. Tribological properties of ZnO and WS₂ nanofluids using different surfactants. **Wear**, Amsterdam, v. 382, p. 8-14, 2017.

HALLING, J. **Principles of Tribology**. London: Red Globe Press London, 1978. 401 p.

HAMID, A. A. et al. Antioxidants: Its medicinal and pharmacological applications. **African Journal of pure and applied chemistry**, Sapele, v. 4, n. 8, p. 142-151, 2010.

HAN, K. et al. The Current Situation and Future Direction of Nanoparticles Lubricant Additives in China. **Lubricants**, Basel, v. 10, n. 11, p. 312, 2022.

HAN, X. et al. Tribological characterization of ZnO nanofluids as fastener lubricants. **Wear**, Amsterdam, v. 468, p. 203592, 2021.

HARTA, I. C. et al. Tribological performance of ZnO-oil nanofluids at elevated temperatures. **SAE International Journal of Fuels and Lubricants**, Warrendale, v. 6, n. 1, p. 126-131, 2013.

HERDAN, J. M. Lubricating oil additives and the environment—an overview. **Lubrication Science**, Oxford, v. 9, n. 2, p. 161-172, 1997.

HISAKADO, T.; TSUKIZOE, T.; YOSHIKAWA, H. Lubrication mechanism of solid lubricants in oils. **Journal of Lubrication Technology**1, New York, v. 105, ed. 2, 1983.

HOLMBERG, K.; ERDEMIR, A. Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions. **Friction**, Heidelberg, v. 5, p. 263-284, 2017.

HORTA, M. K. S. **Síntese e caracterização de nanoestruturas de óxido de zinco por via úmida**. 2017. 108f. Dissertação (Mestrado em engenharia da Nanotecnologia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Nanotecnologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

HUANG, H. et al. Carbon quantum dot/CuS x nanocomposites towards highly efficient lubrication and metal wear repair. **Nanoscale**, Cambridge, v. 7, n. 26, p. 11321-11327, 2015.

HUTCHINGS, I.; SHIPWAY, P. **Tribology: friction and wear of engineering materials**. [S. l.]: Butterworth-Heinemann 2 ed. 2017.

INGOLE, S. et al. Tribological behavior of nano TiO₂ as an additive in base oil. **Wear**, Amsterdam, v. 301, n. 1-2, p. 776-785, 2013.

JASON, Y. J. J. et al. A study on the tribological performance of nanolubricants. **Processes**, Basel, v. 8, n. 11, p. 1372, 2020.

JOST, H. P. Tribology: How a word was coined 40 years ago. **Tribology & lubrication technology**, Park Ridge, v. 62, n. 3, p. 24, 2006.

KATAKE, K. et al. Analytical approach to suppress the vibration of spur gear pair using particle damping technique. **Materials Today: Proceedings**, Amsterdam, v. 72, p. 1386-1393, 2023.

KENMOE, S.; BIEDERMANN, P. U. Water aggregation and dissociation on the ZnO (101 [combining macron] 0) surface. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 19, n. 2, p. 1466-1486, 2017.

KHAN, A. U. H. et al. Interactions between zinc oxide nanoparticles and hexabromocyclododecane in simulated waters. **Environmental Technology & Innovation**, Amsterdam, v. 24, p. 102, 2021.

KLAUS, F. **Friction and Wear of Polymer Composites**. Amsterdam :Elsevier. 1 ed. 1986.

KOVAC, O.; SARVAN, V.; SIKULJAK, D. Influence of biodiesel on the oxidation stability of engine oils. **Goriva I maziva**. Modriča, v. 52, n. 3, p. 219, 2013.

KULKARNI, A. R. et al. Influence of laser-nitriding on mechanical and elevated temperature fretting wear behavior of A356-alloy. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 413, p. 127072, 2021.

KUO, C. H. **Tribology: Lubricants and Lubrication**. Londres: IntechOpen Limited. 2 ed. 2011.

LANSDOWN, A. R.. Lubrication and lubricant selection: A practical guide. **Tribology International**, Oxford, v. 3, n. 30, p. 297, 2013.

LEWSI, R.; DWYER, J. Rob. Industrial Lubrication Practice–Wheel/Rail Tribology. **Handbook of Railway Vehicle Dynamics, Taylor and Francis Group London**, 2006.

LIMA, R. C. et al. Toward an understanding of intermediate-and short-range defects in ZnO single crystals. A combined experimental and theoretical study. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington DC, v. 112, n. 38, p. 8970-8978, 2008.

LOBO, M. **O que representam o número básico (BN) e o número ácido (AN) para óleos lubrificantes?** Campo Grande.: AUT NEWS 116, 2020.

LUDEMA, K. C.; AJAYI, O. O Friction, Wear, Lubrication: A Textbook in Tribology. **Tribology & Lubrication Technology**, Park Ridge, v. 75, n. 6, p. 96, 2019.

MAHADI, M. A. et al. Vegetable oil-based lubrication in machining: issues and challenges. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, Bristol, v. 530, p.87-102, 2019.

MAIA, G. A. R. et al. Aperfeiçoamento da produção de partículas de óxido de zinco para aplicação em células solares. **Cerâmica**, São Paulo, v. 62, p. 91-97, 2016.

MANG, T. et al. **Encyclopedia of lubricants and lubrication**. Berlin: Springer, 2014.

MANG, T.; GOSALIA, A. Lubricants and their market. **Lubricants and Lubrication**, New Jersey, p. 1-10, 2017.

MARIÑO, F. et al. ZnO nanoparticles coated with oleic acid as additives for a polyalphaolefin lubricant. **Journal of Molecular Liquids**, Amsterdam, v. 348, p. 118-128, 2022.

MARTINI, A.; RAMASAMY, U. S.; LEN, M. Review of viscosity modifier lubricant additives. **Tribology Letters**, New York, v. 66, p. 1-14, 2018.

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

MENDONÇA, A. P.; FERRAZ, I. D. K. Óleo de andiroba: processo tradicional da extração, uso e aspectos sociais no estado do Amazonas, Brasil. **Acta Amazonica**, Manaus, v. 37, p. 353-364, 2007.

MENEZES, P. *et al.* Tribological response of materials during sliding against various surface textures. In: MENEZES, P. *et al.* **Materials and surface engineering**. Sawston: Woodhead Publishing, p. 207-242, 2012.

MEYER, K. **Book Review: Lubricants and Lubrication**. Edited by Theo Mang and Wilfried Dresel. Amsterdam: Elsevier. 2 ed. 2001.

MOHAJERANI, M. S. *et al.* Self-assembled zinc oxide nanostructures via a rapid microwave-assisted route. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v. 310, n. 15, p. 3621-3625, 2008.

MORAIS, G. A. de. **Seleção de materiais: livro três: não ferrosos**. Natal: Editora da UFRN. 3 ed. 2022.

MOSSMANN, V. L. F. *et al.* Determinação dos coeficientes de atrito estático e cinético utilizando-se a aquisição automática de dados. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 24, p. 146-149, 2002.

NAQVI, S.; KUMAR, V.; GOPINATH, P. Nanomaterial Toxicity: A challenge to end users. In: NAQVI, S.; KUMAR, V.; GOPINATH, P. **Applications of Nanomaterials**. Sawston: Woodhead Publishing, p. 315-343, 2018.

NORIA CORPORATION. **Water In Oil Contamination**. 2023. Disponível em: <https://www.machinerylubrication.com/Read/192/water-contaminant-oil>. Acesso em: 14 jan. 2023.

OECD. **Lubricants and Lubricant Additives**. Paris: OECD, 2014.

OLIVEIRA, E.; LAMEIRA, O. A.; ZOGHBI, M. G. B. Identificação da época de coleta do óleo-resina de copaíba (*Copaifera* spp.) no município de Moju, PA. **EMBRAPA**, Botucatu, v. 8, n. 3, p. 14-23, 2006.

PADALIA, R. C. *et al.* Chemical composition of leaf and root essential oils of *Boenninghausenia albiflora* Reichb. from northern India. **Natural Product Research**, Oxfordshire, v. 26, n. 21, p. 2040-2044, 2012.

PEREIRA, F. M. de M. **Estudo da degradação do óleo lubrificante em motores alimentados com biodiesel B100**. 2015. 147f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

PERES, T. B. Noções básicas de cromatografia. **Biológico**, São Paulo, v. 64, n. 2, p. 227-229, 2002.

PERSSON, B. N. T. History of Tribology. In: MANG, Theo. **Encyclopedia of Lubricants and Lubrication**. Berlin: Springer, 2014. p. 791-797.

PETROBRAS. **Óleos básicos lubrificantes**. Rio de Janeiro: Petrobras, 2021. 9 p. Disponível em:

<https://petrobras.com.br/data/files/01/47/2E/48/104ED7105FC7BCD7E9E99EA8/Manual%20de%20Oleos%20Basicos%20Lubrificantes%202021.pdf>. Acesso em: 16 ago. 2022.

PIERI, F. A.; MUSSI, M. C.; MOREIRA, M. A. S. Óleo de copaíba (*Copaifera* sp.): histórico, extração, aplicações industriais e propriedades medicinais. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Botucatu, v. 11, p. 465-472, 2009.

PINTER, P. **Copaíba – A árvore da vida**. 2021. Disponível em: <https://mukanishop.wordpress.com/2021/05/14/copaiba-a-arvore-da-vida>. Acesso: 21 de setembro de 2022.

PIRRO, D. M.; WEBSTER, M.; DASCHNER, E. **Lubrication fundamentals, revised and expanded**. 3 ed. Boca Raton: CRC Press, 2017.

RAN, X.; YU, X.; ZOU, Q. Effect of particle concentration on tribological properties of ZnO nanofluids. **Tribology Transactions**, New York, v. 60, n. 1, p. 154-158, 2017.

RAWAL, T. B. *et al.* Interaction of zinc oxide nanoparticles with water: Implications for catalytic activity. **ACS Applied Nano Materials**, Washington DC, v. 2, n. 7, p. 4257-4266, 2019.

RIBEIRO FILHO, P. R. C. F *et al.* Propriedades físicas de óleos lubrificantes minerais e vegetais e avaliação de desgastes por four ball. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, Curitiba, v. 5, n. 1, 2016.

RIGAMONTE, A. O. C. *et al.* Variabilidade química e física do óleo-resina de *Copaifera* spp. no sudoeste da Amazônia brasileira. **Revista brasileira de oleaginosas e fibrosas**, Campina Grande, v. 8, n. 2-3, 2004.

RODRIGUES, M. A. L. **O. Síntese verde de nanopartículas de cobre e suas aplicações: revisão de literatura**. 2022. 102f. Trabalho de Conclusão de Curso (Departamento de Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2022.

RUDNICK, L. R. **Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants: chemistry and technology**. 3 ed. New York: CRC press, 2020.

SALVARO, D. B. **LUBRIFICAÇÃO. Avaliação tribológica de dlc em regime de lubrificação mista**. 2015. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

SAZANOVA, T. S. *et al.* Influence of Temperature Parameters on Morphological Characteristics of Plasma Deposited Zinc Oxide Nanoparticles. **Nanomaterials**, Surrey, v. 12, n. 11, p. 1838, 2022.

SHIHAB, E. A.; HASSAN, K. H.; ABD, A. N. Determination of carbon residue, ash content, and concentration of heavy metal in virgin and spent Iraqi lubricating oils. **Journal of Biochemical Technology**, Andhra Pradesh, v. 10, n. 4, p. 65, 2019.

SILVA, E. N. *et al.* Aspectos socioeconômicos da produção extrativista de óleos de andiroba e de copaíba na floresta nacional do Tapajós, Estado do Pará. **Revista de Ciências Agrárias Amazonian Journal of Agricultural and Environmental Sciences**, Belém, v. 53, n. 1, p. 12-23, 2010.

SILVA, J. A. C. Biodegradable lubricants and their production via chemical catalysis. KUO, C. H. In: **TRIBOLOGY-LUBRICANTS AND LUBRICATION**. Croácia: InTech, v. 2011, p. 185-200, 2011.

SINATORA, A. Tribologia: um resgate histórico e o estado da arte. **Prova de Erudição**, São Paulo, 2005.

SIVIERO, A.; SANTOS, R. C. dos.; MATTAR, E. P. L. **Conservação e tecnologias para o desenvolvimento agrícola e florestal do Acre**. 1 ed. Rio Branco: IFAC, 2019.

SOARES, A. T. et al. Comparative analysis of the fatty acid composition of microalgae obtained by different oil extraction methods and direct biomass transesterification. **BioEnergy Research**, New York, v. 7, p. 1035-1044, 2014.

SPEIGHT, J. Processing oil from tight formations. **Shale Oil and Gas Production Processes**, Houston, v.1, p. 573-668, 2020.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. **Engineering tribology**. 4 ed. Amsterdam: Elsevier, 2014.

STAINLESS STEELBALLS. **Chrome Small Round Metal Balls 52100**. 2023. Disponível em: <https://jinnai.en.made-in-china.com/product/CKFxebkJZHrp/China-G10-1000-Aus304-316-3mm-4mm-4-7mm-5mm-Stainless-Steel-Ball-for-Bearing-Price.html>. Acesso em: 20 jan. 2023.

STRAFFELINI, Giovanni. Lubrication and Lubricants. In: STRAFFELINI, Giovanni. **Friction and Wear**. New York: Springer Cham, 2015. p. 61-84. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-05894-8>.

TAHA, T, J. *et al.* Nanoparticles of Zn and ZnO as extreme pressure (EP) additives for lubricants. **Journal of applied research and technology**, Mexico, D.F, v. 16, n. 5, p. 394-403, 2018.

TANG, Z.; LI, S. A review of recent developments of friction modifiers for liquid lubricants (2007–present). **Current opinion in solid state and materials science**. Oxford, v. 18, n. 3, p. 119-139, 2014.

U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **SHORT-TERM ENERGY OUTLOOK**. Washington, DC: [Sn.], 2023. Disponível em: https://www.eia.gov/outlooks/steo/report/petro_prod.php. Acesso em: 12 maio. 2023a.

U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **SHORT-TERM ENERGY OUTLOOK: FORECASTS**. Washington, DC: [Sn.], 2023. Disponível em: <https://www.eia.gov/outlooks/steo/>. Acesso em: 12 maio 2023b.

U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **TODAY IN ENERGY**. Washington, Dc: [Si.], 2020. Disponível em: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=42895>. Acesso em: 12 maio 2023.

UFLYAND, I. E.; ZHINZHILO, V. A.; BURLAKOVA, V. E. Metal-containing nanomaterials as lubricant additives: State-of-the-art and future development. **Friction**, Heidelberg, v. 7, p. 93-116, 2019.

VERDIER, S. et al. A critical approach to viscosity index. **Fuel**, Oxford, v. 88, n. 11, p. 2199-2206, 2009.

VERMA, R. S. et al. Chemical diversity in the essential oil of Indian Valerian (*Valeriana jatamansi* Jones). **Chemistry & biodiversity**, Weinheim, v. 8, n. 10, p. 1921-1929, 2011.

WANG, B. et al. Role of nano-sized materials as lubricant additives in friction and wear reduction: A review. **Wear**, Amsterdam, v. 490, p. 204- 206, 2022.

WEARCHECK. **Monitoring Oil Degradation With Infrared Spectroscopy**. Le Mans, 2000. Disponível em: <https://wearcheck.com/resources/techdoc/WZA018.pdf>. Acesso em: 14 mar. 2023.

WILSON, B.; Friction, Wear and Lubrication. **A Textbook in Tribology**. 1. ed. New York, Washington: CRS Press, 1998.

WINDISCH, C. F. et al. Raman study of the influence of hydrogen on defects in ZnO. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 101, n. 12, 2007.

WU, L. et al. Tribological properties of oleic acid-modified zinc oxide nanoparticles as the lubricant additive in poly-alpha olefin and diisooctyl sebacate base oils. **Rsc Advances**, Cambridge, v. 6, n. 74, p. 83-98, 2016.

WU, Y. Y.; TSUI, W. C.; LIU, T. C. Experimental analysis of tribological properties of lubricating oils with nanoparticle additives. **Wear**, Amsterdam, v. 262, n. 7-8, p. 819-825, 2007.

XUE, W. G. et al. Performance study of zinc oxide nanoparticles for lubricant oil. In: **Advanced Materials Research**, Baech, v. 1118, p. 195-204, 2015.

YANG, G. et al. Synthesis and characterization of highly stable dispersions of copper nanoparticles by a novel one-pot method. **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 48, n. 4, p. 1716-1719, 2013.

YANG, G. *et al.* Tribological Behavior of Nanoadditives in Lubricants. In: YANG, G. *et al.* **Surfactants in Tribology**, Boca Raton, v. 77, p. 163-200, 2019.

YUNHUI, M. *et al.* Research on friction-coatings with activated ultra-thick tin-base. In: YUNHUI, M. *et al.* **Advanced Tribology: Proceedings of CIST2008 & ITS-IFTToMM2008**. Springer Science & Business Media, New York, v. 104, p. 915-919, 2010.

ZAKI, E. G. et al. Recent Trends in Wear and Erosion Resistance of Alloys. **Coatings**, Basel, v. 13, n. 1, p. 64, 2022.

ZHANG, H. Surface characterization techniques for polyurethane biomaterials. In: ZHANG, H. **Advances in polyurethane biomaterials**. Sawston: Woodhead Publishingv. 64, p. 23-73, 2016.

ZHANG, S.i *et al.* Tribology of two-dimensional materials: From mechanisms to modulating strategies. **Materials Today**, Oxford, v. 26, p. 67-86, 2019.

ZHAO, J. *et al.* Nanolubricant additives: A review. **Friction**, Heidelberg, v. 9, p. 891-917, 2021.

ZULKIFLI, N. W. M. *et al.* Lubricity of bio-based lubricant derived from different chemically modified fatty acid methyl ester. **Tribology International**, Oxford, v. 93, p. 555-562, 2016.

APÊNDICE A – Média das rugosidades da placa de latão

Chapa	Ra μm (médio)	Chapa	Ra μm (médio)
1a	0,077	11b	0,042
1b	0,098	12a	0,063
2a	0,064	12b	0,079
2b	0,078	13a	0,061
3a	0,088	13b	0,054
3b	0,09	14a	0,051
4a	0,077	14b	0,099
4b	0,082	15a	0,098
5a	0,07	15b	0,084
5b	0,052	16a	0,084
6a	0,067	16b	0,084
6b	0,072	17a	0,047
7a	0,064	17b	0,052
7b	0,065	18a	0,046
8a	0,068	18b	0,063
8b	0,069	19a	0,081
9a	0,042	19b	0,085
9b	0,07	20a	0,07
10a	0,085	20b	0,061
10b	0,086	21a	0,052
11a	0,043	21b	0,073

Fonte: Próprio autor

APÊNDICE B – Teste de Tukey para classificação dos grupos das chapas de latão

Fator	Médias	Grupos	Fator	Médias	Grupos
1a	0,077	a	11b	0,042	a
1b	0,098	a	12a	0,063	a
2a	0,064	a	12b	0,079	a
2b	0,078	a	13a	0,061	a
3a	0,088	a	13b	0,054	a
3b	0,09	a	14a	0,051	a
4a	0,077	a	14b	0,099	a
4b	0,082	a	15a	0,098	a
5a	0,07	a	15b	0,084	a
5b	0,052	a	16a	0,084	a
6a	0,067	a	16b	0,084	a
6b	0,072	a	17a	0,047	a
7a	0,064	a	17b	0,052	a
7b	0,065	a	18a	0,046	a
8a	0,068	a	18b	0,063	a
8b	0,069	a	19a	0,081	a
9a	0,042	a	19b	0,085	a
9b	0,07	a	20a	0,07	a
10a	0,085	a	20b	0,061	a
10b	0,086	a	21a	0,052	a
11a	0,043	a	21b	0,073	a

Fonte: Próprio autor

APÊNDICE C – Ordem dos ensaios tribológicos e resultados do desgaste e coeficiente de atrito

No.	Cód. Ensaio	Desl. (mm)	Massa (g)	Coef. de Atrito
1	C.SA.SC.-1	-0.00	0.00	0.04
2	A.A3.C3.-1	0.14	0.02	0.03
3	P.A1.C2.-1	0.04	0.01	0.03
4	P.A3.C1.-1	0.02	0.00	0.04
5	P.A3.C3.-1	0.01	0.01	0.04
6	A.A2.C1.-1	0.16	0.02	0.03
7	A.A3.C1.-1	0.13	0.03	0.03
8	P.A1.C1.-1	0.04	0.01	0.04
9	C.A2.C2.-1	0.10	0.02	0.03
10	C.A2.C3.-1	0.09	0.02	0.03
11	P.SA.SC.-1	0.05	0.01	0.04
12	P.A3.C1.-2	-0.00	0.00	0.04
13	C.A3.C3.-1	0.10	0.02	0.04
14	A.A1.C3.-1	0.11	0.03	0.03
15	A.A3.C3.-2	0.11	0.02	0.03
16	C.A2.C1.-1	0.07	0.02	0.03
17	P.A1.C3.-1	0.03	0.00	0.04
18	C.A1.C1.-1	0.02	0.00	0.04
19	C.A1.C2.-1	0.06	0.01	0.05
20	A.A2.C3.-1	0.08	0.02	0.03
21	P.SA.SC.-2	0.04	0.01	0.04
22	P.A2.C2.-1	0.01	0.00	0.04
23	P.A1.C2.-2	0.02	0.00	0.04
24	P.A1.C3.-2	0.02	0.01	0.04
25	P.A1.C3.-3	0.08	0.01	0.03
26	C.A1.C1.-2	0.06	0.01	0.05
27	P.A3.C2.-1	0.07	0.01	0.04
28	P.A3.C3.-2	0.01	0.00	0.04
29	P.A1.C1.-2	0.03	0.01	0.04
30	C.A3.C2.-1	0.07	0.02	0.03
31	P.SA.SC.-3	0.05	0.01	0.04
32	C.A1.C3.-1	0.06	0.01	0.05
33	P.A3.C3.-3	0.15	0.02	0.03
34	C.A3.C3.-2	0.18	0.03	0.04
35	A.A1.C1.-1	0.15	0.02	0.03
36	P.A2.C3.-1	0.03	0.00	0.04
37	A.A1.C2.-1	0.15	0.02	0.03
38	A.A1.C2.-2	0.15	0.02	0.03

39	A.A2.C1.-2	0.12	0.04	0.03
40	C.A1.C2.-2	0.06	0.01	0.05
41	C.SA.SC.-2	0.06	0.01	0.04
42	A.A2.C2.-1	0.19	0.03	0.03
43	C.A1.C3.-2	0.03	0.00	0.05
44	C.A3.C2.-2	0.13	0.03	0.04
45	A.A2.C1.-3	0.15	0.03	0.03
46	A.A3.C1.-2	0.13	0.02	0.03
47	A.A2.C3.-2	0.14	0.03	0.03
48	P.A3.C2.-2	0.03	0.00	0.04
49	A.A1.C1.-2	0.13	0.03	0.03
50	P.A2.C1.-1	0.05	0.01	0.04
51	A.SA.SC.-1	0.12	0.03	0.03
52	A.A3.C2.-1	0.16	0.02	0.03
53	A.A3.C3.-3	0.04	0.00	0.03
54	C.A3.C1.-1	0.08	0.01	0.03
55	P.A2.C3.-2	0.05	0.00	0.04
56	C.A1.C2.-3	0.05	0.02	0.03
57	A.A3.C2.-2	0.12	0.02	0.03
58	P.A1.C1.-3	0.07	0.01	0.04
59	P.A3.C2.-3	0.15	0.02	0.03
60	A.A1.C3.-2	0.12	0.03	0.03
61	C.SA.SC.-3	0.05	0.01	0.03
62	C.A2.C2.-2	0.05	0.02	0.04
63	C.A2.C3.-2	0.08	0.02	0.03
64	P.A2.C2.-2	0.02	0.00	0.04
65	C.A2.C2.-3	0.18	0.02	0.03
66	A.A2.C3.-3	0.19	0.02	0.03
67	C.A2.C1.-2	0.15	0.02	0.03
68	A.A1.C3.-3	0.01	0.00	0.03
69	A.A1.C2.-3	0.09	0.02	0.03
70	P.A2.C1.-2	0.01	0.00	0.04
71	A.SA.SC.-2	0.13	0.03	0.03
72	P.A1.C2.-3	0.03	0.01	0.03
73	A.A3.C2.-3	0.08	0.01	0.03
74	P.A2.C2.-3	0.07	0.01	0.03
75	C.A1.C1.-3	0.08	0.02	0.03
76	C.A3.C2.-3	0.08	0.02	0.03
77	C.A2.C3.-3	0.08	0.01	0.03
78	A.A2.C2.-2	0.14	0.03	0.03
79	P.A3.C1.-3	0.05	0.01	0.03
80	A.A3.C1.-3	0.16	0.03	0.03
81	A.SA.SC.-3	0.11	0.03	0.03

82	A.A2.C2.-3	0.15	0.02	0.03
83	P.A2.C1.-3	0.09	0.01	0.03
84	C.A2.C1.-3	0.06	0.02	0.03
85	C.A3.C1.-2	0.10	0.02	0.04
86	A.A1.C1.-3	0.10	0.02	0.03
87	C.A3.C3.-3	0.10	0.02	0.03
88	C.A1.C3.-3	0.07	0.02	0.03
89	P.A2.C3.-3	0.08	0.02	0.03
90	C.A3.C1.-3	0.09	0.02	0.03

Fonte: Próprio autor

**APÊNDICE D – Médias e erro padrão da média para variável deslocamento do
lubrificante Copaíba básico (puro) e as combinações entre fatores**

Código	Médias	Erro padrão	Significância
P.A3.C1	0,02	0,02	
P.A1.C2	0,03	0,02	
P.A2.C2	0,03	0,02	
C.SA.SC	0,04	0,02	
P.A1.C3	0,05	0,02	
P.A1.C1	0,05	0,02	
P.A2.C1	0,05	0,02	
C.A1.C1	0,05	0,02	
P.A2.C3	0,05	0,02	
C.A1.C2	0,06	0,02	
C.A1.C3	0,06	0,02	
P.A3.C3	0,06	0,02	
A.A1.C3	0,08	0,02	
P.A3.C2	0,08	0,02	
C.A2.C3	0,08	0,02	
C.A3.C1	0,09	0,02	
C.A2.C1	0,09	0,02	
C.A3.C2	0,09	0,02	
A.A3.C3	0,1	0,02	
C.A2.C2	0,11	0,02	
A.A3.C2	0,12	0,02	
C.A3.C3	0,12	0,02	
A.A1.C1	0,13	0,02	
A.A1.C2	0,13	0,02	
A.A2.C3	0,14	0,02	*
A.A3.C1	0,14	0,02	*
A.A2.C1	0,15	0,02	*
A.A2.C2	0,16	0,02	*

Fonte: Próprio autor

**APÊNDICE E – Médias e erro padrão da média para variável massa do lubrificante
Andiroba básico (puro) e as combinações entre fatores**

Código	Médias	Erro padrão	Significância
P.A3.C1	0,0041	0,004	*
P.A1.C2	0,0055	0,004	*
P.A1.C3	0,0057	0,004	*
P.A2.C2	0,0063	0,004	*
P.A2.C3	0,0077	0,004	*
P.A3.C3	0,0084	0,004	*
P.A1.C1	0,0084	0,004	*
P.A2.C1	0,009	0,004	*
C.A1.C3	0,0093	0,004	*
C.A1.C1	0,0096	0,004	*
C.A1.C2	0,0101	0,004	*
P.A3.C2	0,0109	0,004	*
A.A3.C3	0,0154	0,004	
C.A3.C1	0,0165	0,004	
C.A2.C3	0,0168	0,004	
C.A2.C1	0,0173	0,004	
A.A3.C2	0,0178	0,004	
C.A2.C2	0,0185	0,004	
C.A3.C3	0,0199	0,004	
A.A1.C3	0,0199	0,004	
A.A1.C2	0,0204	0,004	
C.A3.C2	0,0221	0,004	
A.A1.C1	0,0254	0,004	
A.A3.C1	0,0258	0,004	
A.A2.C3	0,0266	0,004	
A.A2.C2	0,0281	0,004	
A.SA.SC	0,0283	0,004	
A.A2.C1	0,0288	0,004	

Fonte: Próprio autor

**APÊNDICE F – Médias e erro padrão da média para variável massa do lubrificante
Copaíba básico (puro) e as combinações entre fatores**

Código	Médias	Erro padrão	Significância
P.A3.C1	0,0041	0,004	
P.A1.C2	0,0055	0,004	
P.A1.C3	0,0057	0,004	
P.A2.C2	0,0063	0,004	
P.A2.C3	0,0077	0,004	
P.A3.C3	0,0084	0,004	
P.A1.C1	0,0084	0,004	
C.SA.SC	0,0088	0,004	
P.A2.C1	0,009	0,004	
C.A1.C3	0,0093	0,004	
C.A1.C1	0,0096	0,004	
C.A1.C2	0,0101	0,004	
P.A3.C2	0,0109	0,004	
A.A3.C3	0,0154	0,004	
C.A3.C1	0,0165	0,004	
C.A2.C3	0,0168	0,004	
C.A2.C1	0,0173	0,004	
A.A3.C2	0,0178	0,004	
C.A2.C2	0,0185	0,004	
C.A3.C3	0,0199	0,004	
A.A1.C3	0,0199	0,004	
A.A1.C2	0,0204	0,004	
C.A3.C2	0,0221	0,004	
A.A1.C1	0,0254	0,004	*
A.A3.C1	0,0258	0,004	*
A.A2.C3	0,0266	0,004	*
A.A2.C2	0,0281	0,004	*
A.A2.C1	0,0288	0,004	*

Fonte: Próprio autor

**APÊNDICE G – Médias e erro padrão da média para variável massa do lubrificante
PNL30 básico (puro) e as combinações entre fatores**

Código	Médias	Erro padrão	Significância
P.A3.C1	0,00414	0,004	
P.A1.C2	0,00545	0,004	
P.A1.C3	0,00574	0,004	
P.A2.C2	0,00633	0,004	
P.SA.SC	0,00725	0,004	
P.A2.C3	0,00765	0,004	
P.A3.C3	0,00839	0,004	
P.A1.C1	0,00841	0,004	
P.A2.C1	0,00897	0,004	
C.A1.C3	0,00933	0,004	
C.A1.C1	0,00961	0,004	
C.A1.C2	0,01008	0,004	
P.A3.C2	0,01094	0,004	
A.A3.C3	0,01541	0,004	
C.A3.C1	0,01649	0,004	
C.A2.C3	0,01685	0,004	
C.A2.C1	0,01728	0,004	
A.A3.C2	0,01781	0,004	
C.A2.C2	0,01851	0,004	
C.A3.C3	0,0199	0,004	
A.A1.C3	0,01993	0,004	
A.A1.C2	0,02036	0,004	
C.A3.C2	0,02213	0,004	
A.A1.C1	0,02537	0,004	*
A.A3.C1	0,02575	0,004	*
A.A2.C3	0,02658	0,004	*
A.A2.C2	0,02805	0,004	*
A.A2.C1	0,02879	0,004	*

Fonte: Próprio autor

**APÊNDICE H – Médias e erro padrão da média para variável coeficiente de atrito do
lubrificante Copaíba básico (puro) e as combinações entre fatores**

Código	Médias	Erro padrão	Significância
A.A3.C2	0,02685	0,004	*
A.A3.C3	0,02838	0,004	*
A.A3.C1	0,02853	0,004	*
A.A1.C2	0,02889	0,004	*
A.A1.C3	0,02971	0,004	*
A.A1.C1	0,03008	0,004	
A.A2.C3	0,03018	0,004	
A.A2.C1	0,03031	0,004	
A.A2.C2	0,03101	0,004	
C.A2.C3	0,03355	0,004	
C.A3.C2	0,03379	0,004	
C.A3.C1	0,03383	0,004	
C.A2.C1	0,03431	0,004	
C.A2.C2	0,03446	0,004	
P.A1.C2	0,03584	0,004	
P.A2.C1	0,03642	0,004	
C.A3.C3	0,03647	0,004	
P.A3.C2	0,03692	0,004	
P.A2.C2	0,03747	0,004	
P.A3.C3	0,03789	0,004	
P.A1.C1	0,03812	0,004	
P.A2.C3	0,03831	0,004	
C.SA.SC	0,03882	0,004	
P.A1.C3	0,03898	0,004	
P.A3.C1	0,03928	0,004	
C.A1.C1	0,04077	0,004	
C.A1.C3	0,04193	0,004	
C.A1.C2	0,04198	0,004	

Fonte: Próprio autor

APÊNDICE I – Valores de Andiroba para características físico-químicas

<i>As colunas com * são os elementos/propriedades com diferença significativa</i>							
Código	V 40	V 100	Fe	Cu	Si	Zn	PQI
A.SA.SE	31,0	7,6	0	0	1	4	2
A.SA.SE	31,5	7,7	0	0	1	4	2
A.SA.SE	32,1	7,9	0	0	1	4	2
A.A3.C1	30,0	7,9	0	44	1	33	3
A.A3.C1	31,9	7,7	1	20	7	23	3
A.A3.C1	32,2	8,2	9	41	1	38	5
A.A3.C2	30,7	7,7	0	20	0	30	3
A.A3.C2	31,2	7,7	0	20	0	26	0
A.A3.C2	32,8	7,8	6	17	2	35	6
A.A3.C3	30,7	7,7	0	18	0	21	2
A.A3.C3	30,1	7,7	0	23	0	39	2
A.A3.C3	30,6	7,8	0	11	1	30	4
A.A2.C1	31,0	7,9	0	36	0	78	0
A.A2.C1	30,6	7,7	0	55	2	92	0
A.A2.C1	31,9	7,6	1	64	1	92	2
A.A2.C2	31,1	8,1	0	38	1	285	0
A.A2.C2	31,1	8	0	41	0	291	3
A.A2.C2	31,0	8,2	0	54	0	208	4
A.A2.C3	31,6	7,4	0	22	0	284	0
A.A2.C3	32,6	7,9	0	32	1	415	1
A.A2.C3	31,7	7,9	1	55	1	667	5
A.SA.SC	32,9	7,7	1	28	3	19	0
A.SA.SC	32,4	7,8	1	52	2	32	0
A.SA.SC	30,4	8,1	0	29	1	15	5
A.A1.C1	32,7	7,8	0	19	2	32	0
A.A1.C1	32,7	7,7	0	23	2	37	0
A.A1.C1	32,2	7,9	1	22	4	44	2
A.A1.C2	31,8	7,8	0	35	0	128	1
A.A1.C2	32,7	7,9	0	34	0	132	2
A.A1.C2	32,1	7,8	1	19	1	157	6
A.A1.C3	32,7	7,9	2	39	2	293	0
A.A1.C3	31,8	7,7	0	23	0	198	3
A.A1.C3	31,7	8	1	8	1	236	6

Fonte: Próprio autor

APÊNDICE J – Valores de Copaíba para características físico-químicas

*As colunas com * são os elementos/propriedades com diferença significativa*

Código	V 40	V 100	Fe	Cu	Si	Zn	PQI
C.SA.SE	23,1	5,8	2	0	0	2	2
C.SA.SE	23,3	5,8	2	0	0	2	2
C.SA.SE	24	5,8	2	0	0	2	2
C.A3.C1	22,3	5,8	2	35	0	43	6
C.A3.C1	23,2	5,5	2	48	0	42	4
C.A3.C1	23,5	5,6	2	35	10	37	4
C.A3.C2	23,4	5,6	2	39	0	49	2
C.A3.C2	23,9	5,8	2	65	3	76	6
C.A3.C2	24,6	5,8	2	25	6	29	5
C.A3.C3	24,4	5,7	2	28	0	72	6
C.A3.C3	24,7	5,6	2	44	0	113	0
C.A3.C3	24,6	5,6	4	33	13	53	5
C.A2.C1	24,2	5,5	3	31	3	82	5
C.A2.C1	24,9	5	2	43	0	91	4
C.A2.C1	24,4	5,9	3	32	13	100	4
C.A2.C2	22,7	5,8	2	33	1	291	6
C.A2.C2	23,4	5,5	1	33	0	217	6
C.A2.C2	23,6	6	5	32	13	301	5
C.A2.C3	22	5,6	2	16	0	325	5
C.A2.C3	22,2	5,5	2	46	0	579	6,5
C.A2.C3	22,9	6,1	2	27	12	587	4
C.SA.SC	23	4,8	3	12	3	18	6
C.SA.SC	24	5,5	2	29	0	22	6
C.SA.SC	24,2	5,8	2	28	8	24	5
C.A1.C1	23,1	5,7	2	15	1	48	6
C.A1.C1	23,6	5,6	2	21	0	51	6
C.A1.C1	24,1	6,8	2	67	12	114	6
C.A1.C2	23,2	5,8	2	21	0	188	1
C.A1.C2	23,9	5,7	2	28	0	235	0
C.A1.C2	24,6	6	2	34	13	240	3
C.A1.C3	22,2	5,7	2	19	0	412	3
C.A1.C3	22,9	6	1	6	1	215	3
C.A1.C3	23,1	5,9	4	18	14	278	6,5

Fonte: Próprio autor

APÊNDICE K – Valores de PNL30 para características físico-químicas

*As colunas com * são os elementos/propriedades com diferença significativa*

Código	V 40	V 100	Fe	*		*		PQI
				Cu	Si	Zn		
P.SA.SE	32,2	5,6	0	0	0	1		4
P.SA.SE	32,6	5,6	0	0	0	1		4
P.SA.SE	33,5	5,6	0	0	0	1		4
P.A3.C1	30,8	6,2	0	2	0	15		5
P.A3.C1	32,1	5,7	0	2	0	9		2
P.A3.C1	32,4	5,6	0	4	1	15		4
P.A3.C2	32,7	5,8	0	3	0	32		11
P.A3.C2	33,4	5,6	0	3	5	27		4
P.A3.C2	34,4	5,9	2	4	1	15		7
P.A3.C3	32,8	5,7	0	1	3	7		5
P.A3.C3	33,1	5,6	0	2	0	47		7
P.A3.C3	34,1	5,9	1	2	1	22		5
P.A2.C1	30,5	5,5	0	1	5	46		4
P.A2.C1	31,5	5,4	0	2	0	60		4
P.A2.C1	31,8	5,8	0	3	2	77		6
P.A2.C2	31,6	5,4	0	2	3	319		6
P.A2.C2	32,6	5,5	0	2	2	259		5
P.A2.C2	32,9	5,8	0	5	0	304		7
P.A2.C3	32,2	5,4	0	2	4	641		6
P.A2.C3	32,5	5,6	0	2	0	469		2
P.A2.C3	33,5	5,6	0	2	1	557		4
P.SA.SC	32,3	5,6	0	5	8	9		5
P.SA.SC	33,6	5,7	0	2	7	8		6
P.SA.SC	33,9	5,9	0	2	1	7		4
P.A1.C1	31,9	5,6	0	3	7	24		5
P.A1.C1	32,5	5,6	0	5	4	32		5
P.A1.C1	33,2	5,8	0	5	2	34		6
P.A1.C2	32,1	5,1	0	5	1	198		4
P.A1.C2	33,1	5,7	0	2	0	154		2
P.A1.C2	34,1	5,7	1	3	4	169		6
P.A1.C3	30,2	5,6	0	3	2	257		5
P.A1.C3	31,2	5,4	3	3	6	307		5
P.A1.C3	31,5	5,8	0	3	1	336		7

Fonte: Próprio autor

ANEXO A – Laudos dos Óleos de Andiroba e Copaíba



Óleo de Andiróba

Nome científico	<i>Carapa guianensis</i> Aubl. – Meliaceae (Andiroba refined Oil)
Procedência	Produto de fabricação nacional (Made in Brazil)
Forma de obtenção	Prensagem a frio, filtração e refino (Cold pressing, filtering and refining)
CAS / EINECS	352458-32-3 / 223748-14-9
Parte utilizada	Semente

CARACTERÍSTICAS FÍSICO QUÍMICAS

Característica	Especificação	Resultado	Metodologia
Cor (25°C)	Castanho a amarelado	De acordo	Propriedades Organolépticas
Densidade (25°C g/ml)	0,915 – 0,923	0,918	*IAL 337/IV
Estado Físico (25°C)	Denso e viscoso	De acordo	Propriedades Organolépticas
Índice de Acidez (mg KOH/g)	< 10	7,52	*IAL 325/IV
Índice de Iodo (Wijs)	100 – 135	117,53	*IAL 329/IV
Índice de Peróxido (meq/kg)	< 10	1,98	*IAL 326/IV
Índice de Refração (n _D 40°C)	1,4500 – 1,5000	1,4730	*IAL 327/IV
Índice de Saponificação (mg KOH/kg)	185 – 205	192,71	*IAL 328/IV
Odor (25°C)	Vegetal	De acordo	Propriedades Organolépticas

* Metodologia - Instituto Adolfo Lutz

CONTAGEM MICROBIANA

Característica	Especificação *	Resultado
Bactérias totais – 1.000 UFC/g	<10 ³ UFC/g	De acordo
Fungos e leveduras – 100 UFC/g	<10 ² UFC/g	De acordo
Coliformes totais	Ausente	De acordo
E. Coli	Ausente	De acordo
Staphylococcus Aureus	Ausente	De acordo
Pseudomonas SP	Ausente	De acordo

*Metodologia - Farmacopéia Brasileira - Vol. I – 5. ed – 2010

LOTE: DANR 1.888-1/19.274

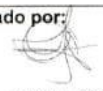
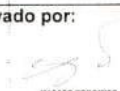
DATA DE FABRICAÇÃO: 05/07/2018

DATA DE VALIDADE: 18 meses após a data de fabricação em embalagens lacradas.

Conservar em local seco e arejado, temperatura máxima 25°C não expor este produto ao calor nem a raios solares.

Pode apresentar partículas solidificadas ou turbidez, provocadas por sua cristalização natural.

PRINCIPAIS APLICAÇÕES: Uso cosmético.

Liberado por:  NÁIR S. OLIVEIRA Chefe de Produção	Analisado por:  GERCILAA E. F. GODOY CRQ 04153031 Controle de Qualidade	Aprovado por:  MASATO YOKOMIZO CRF 06476 Responsável Técnico
---	--	--

As informações aqui contidas são fornecidas de boa fé. Recomendamos que nossos produtos sejam testados para verificar a conveniência de seu uso antes de adotá-los industrialmente. Estas informações não devem ser entendidas como permissão para utilização de métodos ou composição cobertas por qualquer patentes.

☎ (11) 2273-3361 / 4012-4568 - Visite nosso site: www.distriol.com.br ou e-mail: qualidade@distriol.com.br

Distriol

Óleo de Copaíba

Nome científico	<i>Copaifera officinalis</i> L. – Leguminosae (Copaiba Oil)
Procedência	Produto de fabricação nacional (Made in Brazil)
Forma de obtenção	Extração e filtração (Extraction and filtration)
CAS / EINECS	9000-12-8 / 8001-61-4 / 232-526-3 / 232-288-0
Parte utilizada	Seiva

CARACTERÍSTICAS FÍSICO QUÍMICAS

Característica	Especificação	Resultado	Metodologia
Cor (25°C)	Castanho a amarelo	De acordo	Propriedades Organolépticas
Densidade (25°C g/ml)	0,910 – 0,950	0,933	*IAL 337/IV
Estado Físico (25°C)	Líquido viscoso levemente turvo	De acordo	Propriedades Organolépticas
Índice de Acidez (mg KOH/g)	10 – 60	15,52	*IAL 325/IV
Índice de Iodo (Wij's)	90 – 170	166,45	*IAL 329/IV
Índice de Peróxido (meq/kg)	< 10	0,98	*IAL 326/IV
Índice de Refração (n _D 40°C)	1,4600 – 1,5000	1,4860	*IAL 327/IV
Índice de Saponificação (mg KOH/kg)	110 – 200	130,18	*IAL 328/IV
Odor (25°C)	Característico	De acordo	Propriedades Organolépticas

* Metodologia - Instituto Adolfo Lutz

CONTAGEM MICROBIANA

Característica	Especificação *	Resultado
Bactérias totais – 1.000 UFC/g	<10 ³ UFC/g	De acordo
Fungos e leveduras – 100 UFC/g	<10 ² UFC/g	De acordo
Coliformes totais	Ausente	De acordo
E. Coli	Ausente	De acordo
Staphylococcus Aureus	Ausente	De acordo
Pseudomonas SP	Ausente	De acordo

* Metodologia - Farmacopéia Brasileira - Vol. 1 – 5. ed – 2010

LOTE: DCOP 1.967-1/19.443

DATA DE FABRICAÇÃO: 20/07/2018

DATA DE VALIDADE: 18 meses após a data de fabricação em embalagens lacradas.

Conservar em local seco e arejado, temperatura máxima 25°C não expor este produto ao calor nem a raios solares.

PRINCIPAIS APLICAÇÕES: Uso cosmético.

Liberado por:	Analisado por:	Aprovado por:
 NAIR S. OLIVEIRA	 GERCILIA R. F. GODOY CRQ 04153031	 RENATO YOKOMIZO CRF 00416
Chefe de Produção	Controle de Qualidade	Responsável Técnico

As informações aqui contidas são fornecidas de boa fé. Recomendamos que nossos produtos sejam testados para verificar a conveniência de seu uso antes de adotá-los industrialmente. Estas informações não devem ser entendidas como permissão para utilização de métodos ou composição cobertas por qualquer patentes.

☎ (11) 2273-3361 / 4012-4568 - Visite nosso site: www.distriol.com.br ou e-mail: qualidade@distriol.com.br