

Nanolubrificantes: caracterização de óleo lubrificante modificado com nanografite

Nanolubricants: characterization of lubricating oil modified with nanographite

Adriano M. Oliveira^{a*}, Adriana Garcia^b, Danilo E. Hirayama^b, Heloisa B. Antonoff^b, Marcelo A. Mendonça^b, Maurício P. Oliveira^c, Sheila S. Gomes^a e Kleber L. Guimarães^a

^a Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. São Paulo-SP, Brasil.

^b Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. São Paulo-SP, Brasil.

^c Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciência e Tecnologia, UNIFESP, São José dos Campos – SP, Brasil.

* E-mail: amarim@ipt.br

Palavras-chave:

nanopartícula, grafite, nanolubrificante.

Keywords:

nanolubricant, nanoparticle, graphite.

Resumo

A lubrificação com óleos lubrificantes consiste na formação de uma película de óleo entre dois corpos e seu principal papel é impedir o contato direto entre as partes, reduzindo o atrito e o desgaste dos materiais expostos a esforços. No setor automotivo, com o intuito de melhorar o desempenho dos motores e contribuir com a economia de combustível, nanopartículas têm sido adicionadas a formulação do óleo lubrificante. Essas nanopartículas agem como redutoras de atrito ao se depositarem em áreas onde o óleo lubrificante convencional geralmente não alcança. O presente trabalho visou desenvolver um nanolubrificante constituído de óleo mineral base e nanopartículas de grafite, de raio médio variando de 400 nm a 450 nm e para tanto, as nanopartículas foram caracterizadas quanto à densidade, morfologia, área superficial, porosidade, teor de humidade e distribuição de tamanho de partícula. Em seguida, amostras de nanolubrificante modificado com grafite foram formuladas e a incorporação das nanopartículas em óleo base se deu por meio da dispersão de alta energia (ultraturrax). As amostras foram então caracterizadas quanto à sua viscosidade e estabilidade térmica. Os resultados obtidos indicam que as propriedades observadas nas nanopartículas de grafite irão servir como base para estudos posteriores, bem como a análise de viscosidade e a análise termogravimétrica serão evoluídas para estudos reológicos e de cinética de degradação de modo a indentificar quantitativa e qualitativamente a influência da adição das nanopartículas de grafite ao óleo.

Abstract

Lubrication with lubricating oil consists in the formation of an oil film between two moving parts and its main role is to prevent direct contact between components, reducing friction and wear of materials exposed to a mechanical stress. In the automotive industry, aiming at improving the engine performance and contributing to fuel economy, nanoparticles have been added to lubricating oil formulation. These nanoparticles act as friction-reducing components by depositing in areas where conventional lubricant oils usually do not reach. The present study aimed at developing a nanolubricant containing mineral base oil and graphite nanoparticles with mean particle radius ranging from 400 nm to 450 nm. For accomplishing this task, the nanoparticles were characterized regarding density, morphology, specific surface area, porosity, moisture content and particle size distribution. Then graphite containing nanolubricant samples were formulated and the incorporation of nanoparticles in the base oil was performed using a high shear mixing system (ultraturrax). The samples were then characterized to evaluate viscosity and thermal stability. The results obtained indicated that the properties registered for the graphite nanoparticles will serve as a basis for subsequent studies as well as the viscosity and the thermogravimetric analysis will be evolved to rheological and degradation kinetic studies in order to identify quantitatively and qualitatively the influence of a graphite nanoparticle addition to oil.

1 Introdução

A lubrificação por meio de óleos lubrificantes consiste na formação de uma fina camada de óleo que impede o contato direto entre duas superfícies metálicas que se movimentam, reduzindo o desgaste recorrente do atrito entre as partes móveis (RIZIV, 2005).

O poder lubrificante se refere unicamente às propriedades redutoras do atrito interno dos óleos que trabalham em serviços severos e, para aumentar a eficiência dos óleos lubrificantes, são adicionados ao óleo aditivos que modificam suas características técnicas melhorando seu desempenho para diversos trabalhos (REIN, 1978; RIZIV, 2005).

Quando um lubrificante é aditivado com nanopartículas, tem-se o nanolubrificante, que nada mais é que um novo tipo de lubrificante de engenharia, constituído de nanopartículas dispersas em óleo lubrificante base. O nanolubrificante possui como intuito aprimorar os efeitos de redução de atrito já esperados em um óleo lubrificante convencional, com significativa melhoria da condução térmica, maior eficiência do motor e redução no consumo de combustível (ETTEFAGHI et al., 2013).

Os óleos lubrificantes devem ser viscosos o suficiente em alto cisalhamento para evitar o contato metálico entre as partes que devem permanecer lubrificadas e deve possuir viscosidade baixa o suficiente quando submetidos a baixas taxas de cisalhamento quando o mesmo escoar do reservatório em direção ao tubo da bomba de óleo sob ação da gravidade (SCHRAM, 2006). De acordo com a

literatura, a mudança de viscosidade em nanolubrificantes é influenciada por vários fatores, como tipo de fluido, tipo de nanoaditivos e método de concentração e dispersão desses sólidos no óleo lubrificante de base (ETTEFAGHI et al., 2013).

A grafite é um material de interesse para aplicação em nanolubrificantes. Ela corresponde a uma das três formas alotrópicas do carbono e uma das suas aplicações é justamente a utilização como lubrificante sólido, isso devido a sua estrutura lamelar em camadas ligadas por interações fracas de Van der Waals que contribuem para redução de atrito entre peças mecânicas. A camada de lubrificação contendo partículas de grafite oferece resistência ao desgaste de peças como engrenagens, motores, rolamentos e outros componentes (PALACIO; BHUSHAN, 2010; IONI et al., 2011).

Se aplicado como aditivo no óleo lubrificante, a grafite pode potencializar a lubrificação e ainda aumentar a estabilidade térmica do produto, prolongando a vida útil do óleo (PALACIO; BHUSHAN, 2010; ETTEFAGHI et al., 2013).

Visando aprimorar as características de um óleo lubrificante base, o estudo consistiu em estimar a influência da adição de nanopartículas de grafite, nas propriedades físicas e térmicas de óleos lubrificantes com base em análises de caracterização realizadas nas nanopartículas de grafite e no nanolubrificante formulado.

2 Procedimento metodológico

2.1 Incorporação de nanopartículas em óleo

Utilizaram-se nanopartículas de grafite (Nanographite powder Plasma Chem) produzidas por desintegração química da grafite (raio médio de 400 nm - 450 nm) e óleo lubrificante base (20w50 LCL105/14) fornecido pelo Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL/CquiM/IPT). Para a incorporação das nanopartículas no óleo base, foram utilizados dois métodos: dispersão com agitador mecânico de bola, modelo LAB ECG, mantendo a amostra em agitação por 10 min a uma rotação de 1.000 rpm e a dispersão de alta energia com o ultraturrax Heildolph, modelo DIAX 900TG/DSC1- SYSTEM-HF, mantendo a amostra por 2 min em agitação a uma rotação de 12.800 rpm. Em ambos os casos, a haste do equipamento é imersa em um béquer contendo o óleo lubrificante base e as nanopartículas são adicionadas gradualmente. Foram gerados dois lotes de amostras com concentrações de 0,1 %; 0,5 %; 1 %; 1,5 %; 2 % e 3 % em massa, sendo um para cada método de incorporação aplicado.

2.2 Distribuição granulométrica

A distribuição de tamanho das nanopartículas de grafite foi determinada pela técnica de difração de laser, empregando um equipamento modelo MasterSizer 2000 fabricado pela MALVERN. Essa análise

foi realizada utilizando o isoctano como dispersante. A amostra é adicionada ao dispersante em uma câmara de circulação no equipamento, até que a porcentagem de obscuração de 10 % - 20 % fosse atingida. Um feixe de luz é então emitido através da "janela" contendo a amostra e os detectores recebem as informações para obtenção do resultado.

2.3 Análises de área superficial

Com o intuito de mantê-las livre de umidade para a análise, as nanopartículas de grafite passaram por um pré-tratamento no equipamento Vac Prep 061 Sample Degas System, marca Micromeritics, onde foram submetidas à temperatura de 105 °C e ao vácuo simultaneamente durante 24 h. A área superficial foi determinada com técnica de fississorção do nitrogênio pelo método de BET utilizando o equipamento Gemini V, da marca Micromeritics. O cálculo para obtenção dos resultados utiliza a diferença de pressão nos tubos (sendo um de referência e outro contendo a amostra) e o diâmetro médio da molécula de nitrogênio. Os dados de massa de amostra são necessários para a realização do ensaio, e neste caso a massa utilizada foi de 0,0690 g.

2.4 Densidade real

Determinou-se a densidade real das nanopartículas de grafite, utilizando a técnica de picnometria de hélio. Nessa análise, foi utilizado o equipamento Multi Pycnometer, da marca Quanta Chrome. A técnica permite calcular o quanto um sólido ocupa de volume em uma câmara e o cálculo da densidade se baseia na comparação de pressão do gás hélio em uma câmara com volume calibrado contendo uma esfera perfeita e uma câmara contendo a amostra. Os dados de pressão foram coletados em triplicata e a massa de amostra utilizada foi de 0,2186 g.

2.5 Teor de umidade

O percentual de umidade contido nas nanopartículas de grafite foi determinado por titulação volumétrica Karl Fisher, com uso dos reagentes de KF e metanol, empregando o titulador automático da Mettler Toledo, modelo DL38. A análise foi realizada em triplicata e os valores de massa de amostra utilizados no ensaio foram de 0,00303 g; 0,0306 g e 0,0313 g.

2.6 Análise morfológica

O aspecto morfológico das nanopartículas foi identificado com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução com fonte de emissão de elétrons por efeito de campo (MEV-FEG) da marca FEI modelo Quanta 3D.

As amostras foram dispostas em uma lâmina dupla face adesiva de cobre e recobertas com uma fina camada de ouro/paládio.

2.7 Microscopia óptica

Com o intuito de averiguar a eficiência dos métodos utilizados para a incorporação das nanopartículas de grafite no óleo lubrificante, utilizou-se o microscópio óptico Intel Play modelo APB2422199A. Capturaram-se imagens na ampliação de 40 vezes de amostras de mesma concentração, preparadas pelos dois diferentes métodos: agitação mecânica e dispersão de alta energia.

2.8 Viscosidade

A viscosidade dos óleos lubrificantes básicos contendo as nanopartículas foi determinada empregando viscosímetro Brookfield, modelo DV-III Ultra, utilizando o spindle LV163, com rotação de 100 rpm e temperatura de (23 ± 1) °C. A viscosidade foi analisada em função da concentração de sólidos no óleo lubrificante com auxílio do software Rheocalc. Os resultados obtidos foram ajustados ao modelo matemático de Casson.

2.9 Análise termogravimétrica (TGA)

Com objetivo de avaliar a estabilidade térmica das amostras, foi utilizada a técnica de termogravimetria (TGA). Os ensaios foram conduzidos em um equipamento TGA/DSC1 SYSTEM - HF da marca Mettler Toledo. As amostras foram analisadas numa faixa de temperatura de 25 °C a 600 °C, na atmosfera de ar sintético, fluxo de 50 mL/min, em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3 Resultados

3.1 Caracterização das nanopartículas de grafite

Os resultados obtidos a partir da análise de tamanho de partícula está apresentado na **Figura 1** e os resultados para as análises de área superficial, densidade e teor de umidade, foram compilados e organizados na **Tabela 1**.

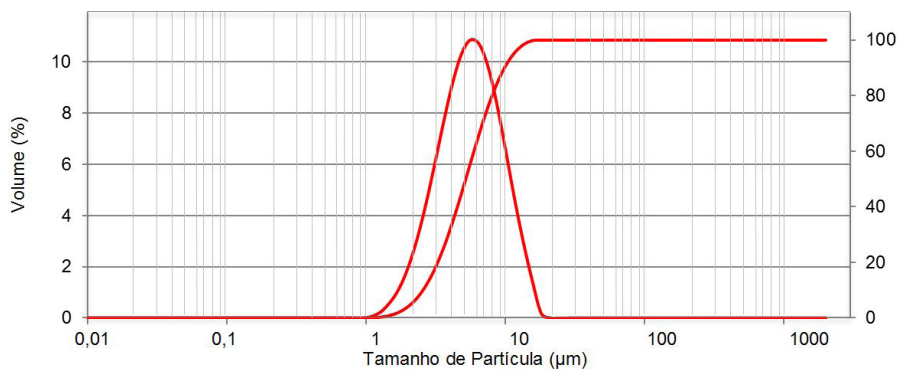


Figura 1. Resultado de medida de tamanho médio de partícula da grafite.

Tabela 1. Resultados de caracterização das nanopartículas de grafite.

Análise	Resultado	
	Média	Desvio padrão
Densidade (g/cm ³)	1,77	0,10
Teor de umidade (%)	0,050	0,009
Área superficial (m ² /g)	9,70	0,08

Pela **Figura 1**, pode-se verificar que as partículas apresentam dimensões de ordem micrométrica, com diâmetro médio em volume de 6,67 µm, apesar do trabalho ter sido desenvolvido com partículas em nanoescala. Esta discrepância no resultado pode ser atribuída ao fato de que as nanopartículas têm uma forte tendência à aglomeração e o agente dispersante empregado na determinação do tamanho médio de partícula (iso-octano) pode ter sido ineficiente. Provavelmente, nesse caso, a técnica de difração de raios laser apresentou resultados de tamanho de aglomerados de nanopartículas e esse resultado foi melhor compreendido com a caracterização morfológica das mesmas (**Figura 2**).

Pela Tabela 1, pode-se verificar que as nanopartículas possuem área superficial de 9,70 m²/g, e densidade real 1,77 g/cm³. Estima-se que tais características podem favorecer a boa ou a má dispersão e estabilidade das partículas em óleo. Já o resultado referente a umidade é de suma importância para, no futuro, compreender o processo de oxidação do lubrificante.

Analisando as imagens obtidas em MEV (**Figura 2**), observa-se que as nanopartículas de grafite são lamelares conforme indicado pela literatura (IONI et al., 2011) e apresentaram aglomeração, semelhante a um empilhamento sem forma padronizada sendo de baixa esfericidade e baixo arredondamento.

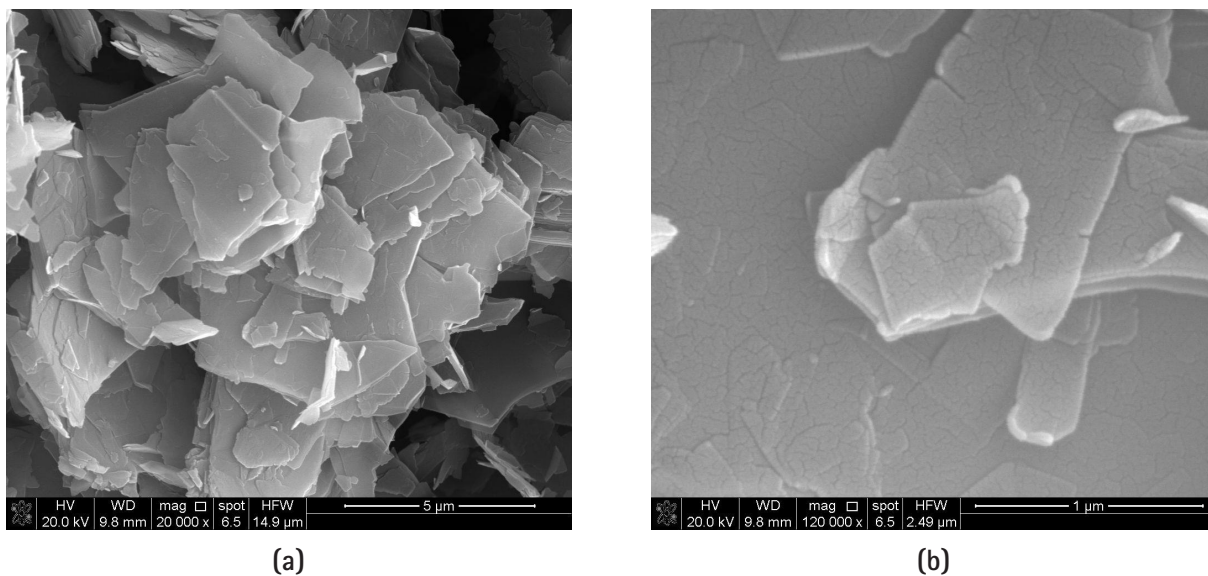


Figura 2. Nanopartículas de grafite com diferentes ampliações.

3.2 Caracterização do nanolubrificante modificado com grafite

Fotografias obtidas por microscopia óptica revelaram a maior eficiência de incorporação para o método de dispersão de alta energia, no qual ocorre uma maior tensão de cisalhamento, proporcionando maior desaglomeração e melhor dispersão de nanopartículas no óleo, conforme observado na **Figura 3**. Estima-se que quanto melhor for a dispersão das nanopartículas de grafite no óleo lubrificante base, melhor será o efeito de lubrificação, pois as partículas poderão se depositar em falhas, as quais dificilmente seriam alcançadas por um óleo lubrificante convencional ou por grandes aglomerados de partículas.



Agitação mecânica. Ampliação de 40x.



Dispersão de alta energia. Ampliação de 40x.

Figura 3. Microscopia óptica imagens de amostras de óleo lubrificante contendo 3 % nanopartículas de grafite.

Analisou-se por meio de viscosimetria rotacional, utilizando a geometria de cilindros concêntricos, a viscosidade plástica das amostras de nanolubrificante pertencentes ao lote preparado pelo método de dispersão de alta energia.

De acordo com o modelo matemático aplicado para tratamento dos resultados, a curva plotada para as amostras apresentou um perfil de viscosidade instável (Figura 4), e a 1,5 % na curva de tensão de escoamento em função do teor de sólidos (Figura 5), observou-se uma alteração na linha de tendência. Os dados utilizados para a construção dos gráficos foram obtidos a partir de um mesmo experimento.

A análise do óleo modificado com as partículas de garfite no viscosímetro indicou um decréscimo da viscosidade em concentrações específicas, sendo que um estudo reológico, empregando um reômetro, poderá descrever melhor o comportamento do nanolubrificante.

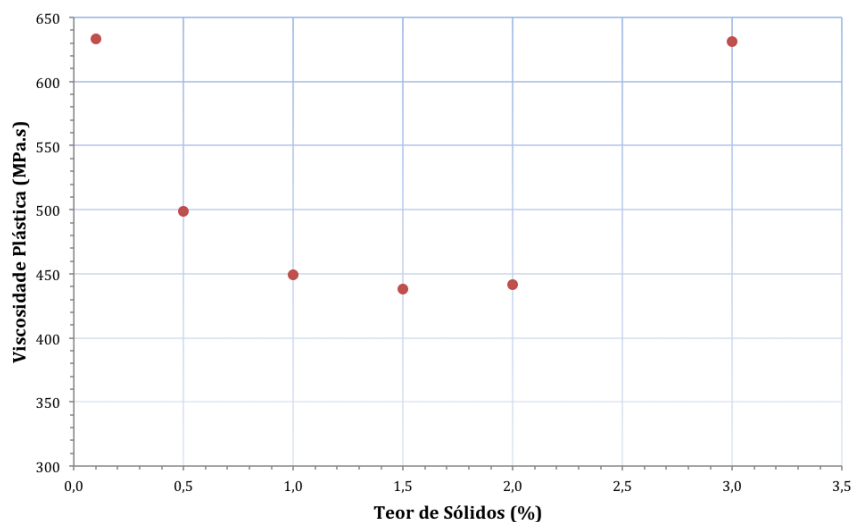


Figura 4. Viscosidade plástica (MPa) em função do teor de sólidos (%) conforme o modelo de CASSON.

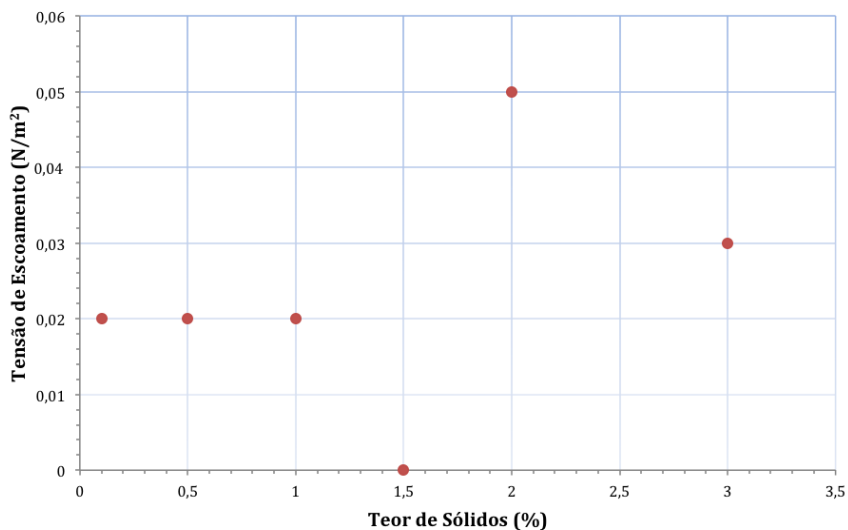


Figura 5. Tensão de escoamento (N/m²) em função do teor de sólidos (%) conforme o modelo de CASSON.

Foram analisadas via termogravimetria, amostras de óleo base e amostras de nanolubrificantes com concentrações extremas (0,1 % e 3,0 %). As curvas obtidas foram sobrepostas, como mostrado na Figura 6 e representam a perda em porcentagem de massa em função do tempo. Observou-se que para as amostras de lubrificante contendo grafite, a degradação tem início em temperaturas mais elevadas em relação ao óleo base. Estima-se que, com a presença das nanopartículas, a estabilidade térmica do óleo é mantida por mais tempo, e tendo em vista esses resultados, um estudo de cinética de degradação pode ser aplicado no futuro, para entendimento do perfil de degradação térmica do nanolubrificante.

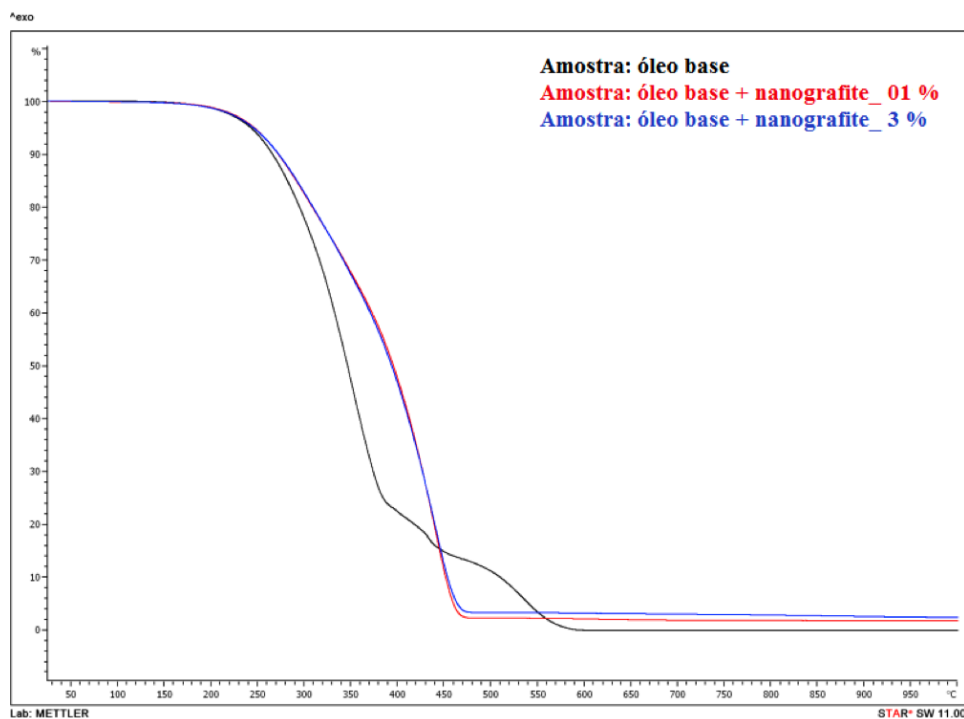


Figura 6. Sobreposição de termogramas do óleo lubrificante base e nanolubrificante contendo grafite com concentrações de 0,1 % e 3 % m/m.

4 Conclusão

As nanopartículas de grafite utilizadas neste trabalho possuem estrutura lamelar em nanoescala, característica esta que pode contribuir para o deslizamento interplanar das nanopartículas em óleo, alavancando o poder de lubrificação quando solicitado em cisalhamento. A aglomeração evidenciada na análise de distribuição granulométrica deverá ser reduzida aplicando um maior tempo de dispersão de alta energia e testando um novo agente dispersante. Os resultados de densidade, área superficial compõem um pacote de caracterizações úteis para o estudo de estabilidade coloidal das nanopartículas no óleo, assim como o resultado de percentual de umidade será correlacionado com uma análise oxidativa do novo nanolubrificante formulado. A análise do óleo modificado com as partículas de grafite no viscosímetro indicou um decréscimo da viscosidade em concentrações específicas, sendo que um estudo reológico, empregando um reômetro, poderá descrever melhor o comportamento do nanolubrificante. A análise tergravimétrica evidenciou maior estabilidade térmica para a amostra de óleo lubrificante contendo nanopartículas de grafite, e se aplicado a esta amostra um estudo de cinética de degradação, tal comportamento poderá ser observado com maior grau de detalhamento. Os resultados sustentam estimativas dos efeitos de melhoria de lubrificação que as nanopartículas de grafite podem ocasionar ao serem adicionadas ao óleo lubrificante base.

5 Referências

ETTEFAGHI, E. O. L.; AHMADI, H.; RASHIDI, A.; NOURALISHAHI, A.; MOHTASEBI, S. S. Preparation and thermal properties of oil-based nanofluid from multi-walled carbon nanotubes and engine oil as nano-lubricant. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 46, p. 142-147, Aug. 2013.

IONI, Y. V.; TKACHEV, S. V.; BULYCHEV, N. A.; GUBIN, S. P. Preparation of finely dispersed nanographite. **Inorganic Materials**, v. 47, n. 6, p. 597-602, 2011.

PALACIO, M.; BHUSHAN, B. A review of ionic liquids for green molecular lubrication in nanotechnology. **Tribology Letters**, v. 40, n. 2, p. 247-268, July 2010.

REIN, S. W. Lubrificação: uma publicação técnica dedicada à escolha e uso de lubrificantes. **Texaco**, v. 64, n. 1, 1978.

RIZVI, S. Q. A. **A comprehensive review of lubricant chemistry, technology, selection and design.** West Conshohocken: ASTM International, 2009. 657 p.

SCHRAM, G. **Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos.** 2 ed. São Paulo: Editora Artliber, 2006.

6 Agradecimentos

À Fundação de Apoio ao Instituto de Pesquisa Tecnológicas (FIPT) pelo financiamento da bolsa para a aluna Sheila Sousa Gomes.