

CONEM 2016
CONGRESSO NACIONAL DE
ENGENHARIA MECÂNICA

21-25
AGOSTO DE 2016
FORTALEZA - CEARÁ

Impacto do uso ou não de dispersantes sobre as propriedades tribológicas de um nanolubrificante

CON-2016-1126

Resumo: O uso de nanopartículas (NNP) de óxidos vem demonstrando interesse para aplicações automotivas com resultados promissores na lubrificação, em termos de redução do desgaste. O óxido de cobre nanoparticulado tem demonstrado potencial como aditivo de extrema pressão de lubrificantes. O sucesso do uso das nanopartículas para esta aplicação depende de alguns parâmetros, como forma geométrica, tamanho, concentração e dispersão, uma vez que as nanopartículas tem a tendência natural de aglomerar-se. A utilização de dispersantes orgânicos pode viabilizar uma melhora na aglomeração e consequentemente na atuação das NNP. No entanto, a maioria das pesquisas nesta área não utilizam dispersantes. Esse trabalho teve como objetivo analisar o desempenho tribológico de um óleo lubrificante comercial aditivado com nanopartículas de óxido de cobre, estando este disperso em dois diferentes agentes dispersantes e também sem a presença de um dispersante. Para avaliar o desempenho tribológico das amostras, foram realizados ensaios no tribômetro esfera-plano (HFRR) em um contato relativo entre duas superfícies metálicas sob condições de máxima sollicitação mecânica. Para verificar o desgaste, foram analisadas as trilhas de desgaste deixadas tanto no disco como na esfera por microscopia óptica. Os resultados dos ensaios tribológicos mostraram que as nanopartículas dispersas em Hexano reduziram o coeficiente de atrito e o WSD em 8,4% e 33,5%, respectivamente, quando comparados com os resultados das nanopartículas sem dispersante. Já os resultados das nanopartículas dispersas em etileno glicol, o coeficiente de atrito e o seu WSD aumentaram em 30% e 38,8%, respectivamente. Os dispersantes podem melhorar as propriedades tribológicas de nanopartículas, como também podem piorá-las. Assim, é importante o estudo do efeito de dispersantes com as nanopartículas no óleo.

Palavras-chave: nanopartícula, nanolubrificante, dispersante, desempenho tribológico

1. INTRODUÇÃO

No campo da tribologia, os lubrificantes aditivados com nanopartículas tem despertado interesse devido as suas propriedades diferenciadas, que podem ser aperfeiçoadas para aplicações desejadas. Devido à nanoescala, assim como sua elevada área superficial específica e reatividade química, as nanopartículas podem obter excelentes resultados de redução de atrito, anti-desgaste e propriedades de auto-reparação sob condição de lubrificação limite (Jadhav *et al.*, 2011; Zin *et al.*, 2013 e Battez *et al.*, 2008).

Nanopartículas de óxido de cobre tem mostrado bons resultados de antidesgaste e redução de atrito quando aditivadas em óleos lubrificantes (Jadhav *et al.*, 2011; Zin *et al.*, 2013; Sankar *et al.*, 2014). A estrutura química e cristalina desses óxidos tornam suas nanopartículas mais atuantes na formação de película de proteção, devido à ação de rolamento sobre a superfície (Zin *et al.*, 2013). Alguns autores estudaram diversos óxidos metálicos, como Battez *et al.* (2006) investigou o ZnO, Li *et al.* (2011) o ZrO₂/SiO₂, Viesca *et al.* (2011) e Yu *et al.* (2008) estudaram o efeito dos CuO. Os óxidos também destacam-se por não ter caráter tão nocivo ao meio ambiente como os aditivos comerciais utilizados para esta função.

Porém, o sucesso das nanopartículas em lubrificantes depende do controle de alguns parâmetros, tais como: o tamanho de partícula, concentração, interação química com o óleo, forma geométrica e dispersão (Wu e Kao, 2011; Xu, 2008; Alves *et al.*, 2013). Quanto menor o tamanho da partícula, mais susceptíveis as nanopartículas serão ao aumento da eficiência de antidesgaste e redução do atrito (Wu e Kao, 2011).

A concentração de nanopartículas adicionadas ao óleo é de grande importância, pois estas em excesso podem atuar negativamente. Wu *et al.* (2011), observou que uma concentração baixa (de 0,05 a 2,97% em peso) é suficiente para melhorar as propriedades tribológicas do lubrificante. Contudo, as nanopartículas metálicas aglomeram-se facilmente em razão de suas altas tensões superficiais, mesmo em baixas concentrações, o que pode resultar em muitos problemas (Dong *et al.*, 2014).

Para que a aglomeração das nanopartículas seja minimizada, podem ser utilizados dispersantes no qual o óleo seja solúvel. Laurent *et al.* (2008) descobriram uma boa dispersão de nanopartículas de magnetita com tolueno e hexano; Wu e Kao (2011) dispersaram nanopartículas de TiO₂ em lubrificantes com Etileno Glicol, que reduziu a aglomeração das partículas.

Esse trabalho teve como objetivo analisar o desempenho tribológico de um óleo lubrificante comercial aditivado com nanopartículas de óxido de cobre, estando este disperso em dois diferentes agentes dispersantes e também sem a presença de um dispersante.

2. METODOLOGIA

2.1. Síntese das nanopartículas

Para a síntese das nanopartículas foram preparadas duas diferentes soluções: uma solução etanoica com hidróxido de sódio, dissolvida em 8 mmol de NaOH em 40 mL de etanol na mesma razão estequiométrica; e uma solução etanoica com acetato de cobre, sendo dissolvidas em 2 mmol de acetato de cobre monohidratado em 40 mL de etanol. Em seguida foram adicionados 10 mL de cada solução em um reator de teflon e reagiu-se no microondas (Panasonic NN562BK) com potência de 99 Watts por 140 s, com pulso on/off de 20 s e 10 s, sendo repetido nove vezes para que a mistura permanecesse com uma temperatura média de 80 °C. Durante 5 min o reator foi resfriado a 15 °C e a solução foi recuperada através da centrifugação da suspensão por 5 min. As partículas foram lavadas com água morna e etanol e retornou-se à centrifugação. Por fim, as partículas foram secas em estufa à 60 °C por 2h ou até que o etanol evaporasse por completo.

As nanopartículas foram recobertas para que melhorasse a sua dispersão no óleo. Assim, 0,01g de ácido oléico e 0,2g de nanopartículas de CuO foram adicionados a 20mL de etanol. Agitou-se por 2 h a 60°C, centrifugou-se por 10 min e secou-se por 2h ou até a evaporação total do etanol.

2.2. Caracterização das nanopartículas

A caracterização das nanopartículas se deu por difração de raios-X (DRX), verificando a sua composição química. A análise foi realizada em difratômetro de pó de DRX -600- Shimatsu, com a radiação Ka-alfa. O tamanho de cristalito foi calculado a partir dos difratogramas através da equação de Scherrer (Klug *et al.*, 1962).

2.3. Aditivação

Foi utilizado 0,5% das nanopartículas em agitação magnética durante 6h à 20°C no óleo sintético (PAO) sem uso de dispersante e com as frações de dois dispersantes: 0,2 mL de Hexano para 8 mL do óleo e 0,76 mL de Etileno Glicol para 7,24 mL do óleo. No caso das nanopartículas dispersas em hexano, após o processo de agitação este foi evaporado em estufa à 70 °C por 24h.

2.4. Ensaios tribológicos

Os ensaios de desempenho tribológico foram realizados no tribômetro HFRR (*High Frequency Reciprocating Test Rig*), que consiste em um ensaio de contato esfera-plano lubrificado, onde a esfera realiza um deslizamento alternado. A esfera possui um diâmetro de 6 mm (570-750 HV), e o disco possui um diâmetro de 10 mm (190 – 210 HV e Ra ≈0.0067µm), ambos de aço AISI 52100. Os corpos de prova foram imersos em 2 mL das soluções em estudo sob uma temperatura constante de 50°C, num curso de 1,00±0,02 (20±1 Hz) e uma carga normal aplicada de 10 ± 0,01N, durante 60 min. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Após os ensaios, os coeficientes de atrito e WSD das esferas foram analisados, e o desgaste sofrido no par tribológico foi avaliado visualmente em microscópio Óptico Olympus CX21FS1.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Avaliação das propriedades tribológicas

A figura 1 (A) apresenta os resultados do coeficiente de atrito obtidos através do ensaio tribológico para as duas amostras com dispersantes e a amostra sem dispersante, e na fig. 1 (B) pode-se observar o *running-in* de mesmo ensaio.

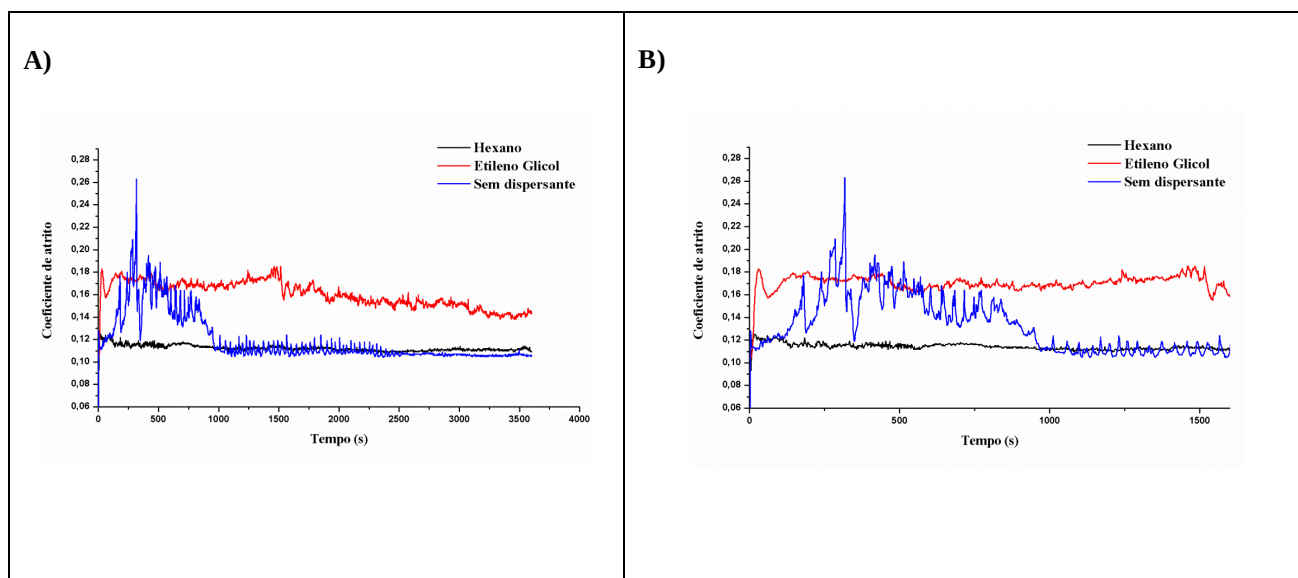


Figura1. A) Comportamento do coeficiente de atrito de todas as amostras durante todo o ensaio. B) *Running-in* de todas as amostras.

A proteção do disco, e consequentemente a redução do atrito e desgaste, ocorre quando as nanopartículas se depositam sobre a sua superfície. A acomodação das nanopartículas durante o ensaio ocorreu após a quebra dos *debris* de sustentação (etapa de *running-in*), quando a esfera entra em contato com o disco e os picos de rugosidade mais elevados de ambos os corpos em contato são quebrados (Balarini *et al.*, 2014). Como pode ser observado mais detalhadamente no gráfico da fig. 1 (B), a primeira amostra a encerrar a etapa de *running-in* foi a dispersa em hexano, em torno de 235s, enquanto a amostra sem dispersante ocorreu por volta dos 900s e a amostra dispersa em etileno glicol ocorreu em torno de 1520s. A etapa de *running-in* terminou mais rapidamente para as nanopartículas dispersas em hexano, indicando que nesta amostra as nanopartículas estavam melhor distribuídas, menos aglomeradas que as demais, facilitando a formação de filme, como encontrado nos estudos de Alves *et. al* (2016).

Na figura 1 (A) observa-se que as NNPs dispersas em hexano promoveram um coeficiente de atrito constante após o *running-in* e menor durante todo o ensaio. Além da boa dispersão no óleo, provavelmente essas NNPs apresentaram um mecanismo de atuação benéfico por rolamento, que acontece quando as nanopartículas menores e esféricas penetram rolando nas superfícies de contato para formar filmes descontínuos em baixas velocidades; os colóides formam um filme limite de pelo menos uma ou duas vezes o tamanho da partícula (Chillas-Castilho e Spikes, 2000; Xu e Kato *et al.*, 1997; Tevet *et al.*, 2011). Já a amostra sem dispersante diminui o coeficiente de atrito após o *running-in*, porém se mostra instável até aproximadamente 2500s de ensaio. O hexano reduziu o coeficiente de atrito em 8,4% em relação a amostra sem dispersante.

Já as NNPs com etileno glicol obtive-se o maior coeficiente de atrito, mostrando-se inconstante durante todo o ensaio e sempre com valores elevados em relação as demais amostras. O coeficiente de atrito aumentou aproximadamente 30% quando comparado a amostra sem dispersante. Isto ocorre devido a má dispersão das nanopartículas em etileno glicol, devido a dificuldade em dispersar NNPs individuais em óleo (Xu, 2008), e também por essas nanopartículas apresentaram um mecanismo de atuação diferente das nanopartículas dispersas em hexano. Dessa vez o mecanismo de atuação das NNPs foi negativo, apresentando um comportamento de terceiro corpo durante os ensaios, o que aumentou o coeficiente de atrito, assim como ocorreu nos trabalhos de Alves *et al* (2013) e Mello *et al.* (2015).

Na figura 2 tem-se o gráfico de coeficiente de atrito médio, com seus respectivos desvios padrões para cada amostra ensaiada. As nanopartículas dispersas em hexano foram mais eficazes em reduzir o atrito durante os ensaios, assim como também obtiveram a menor flutuação dos resultados, já que o coeficiente de atrito permaneceu constante durante quase todo o ensaio.

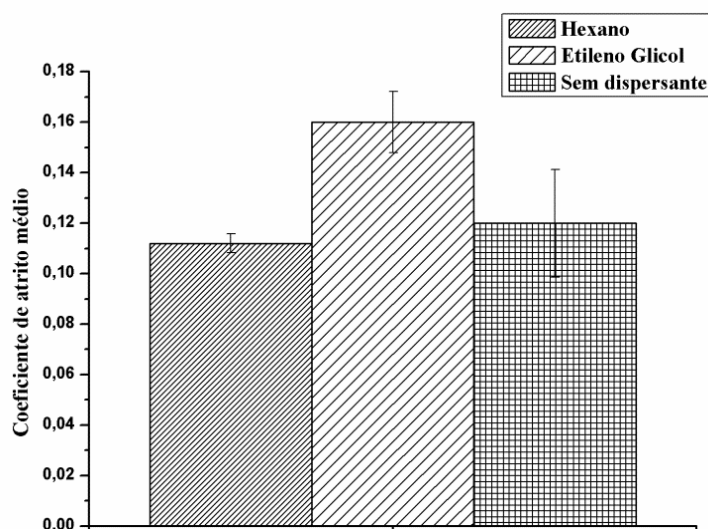


Figura 2. Gráfico do coeficiente de atrito médio e desvio padrão.

As nanopartículas sem a presença de dispersante tiveram a segunda melhor redução de atrito, porém obteve a maior flutuação de resultado. Isso acontece devido a instabilidade do filme de proteção durante quase todo o ensaio. Mesmo com o atrito menor do que o etileno glicol, a amostra sem dispersante é a mais inconstante durante o ensaio. Já as nanopartículas dispersas em etileno glicol apresentaram o pior resultado de redução de atrito, bem como uma considerável flutuação dos resultados.

A figura 3 apresenta os resultados de WSD de um dos ensaios e suas respectivas imagens de escara de desgaste nas esferas para todas as amostras. Percebe-se que há um aumento do WSD proporcional ao aumento de coeficiente de atrito (fig. 1). O menor WSD corresponde a amostra com hexano, com apenas 270 μm , seguido pela amostra sem dispersante, com 407 μm , e por fim a amostra com etileno glicol, com 565 μm .

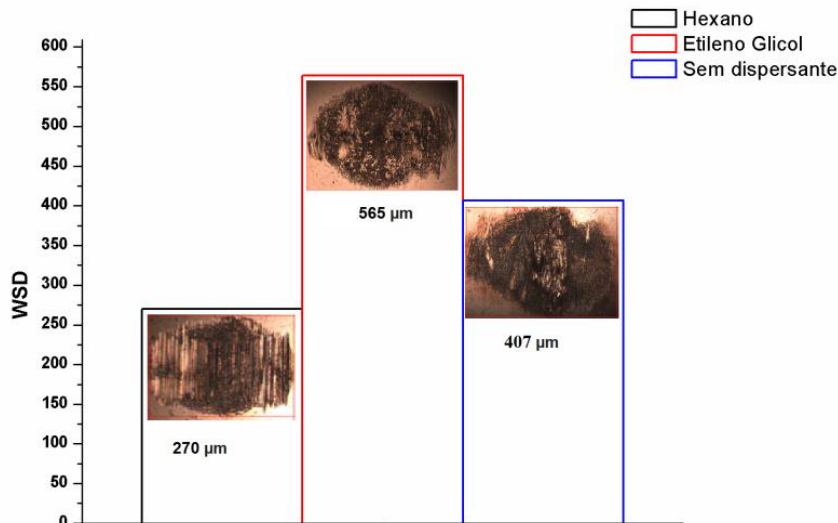


Figura 3. Gráfico do WSD de um dos ensaios de cada amostra com suas respectivas imagens de escara de desgaste na esfera.

Apesar da semelhança do comportamento de redução do atrito entre a amostra com hexano e a amostra sem dispersante, é importante destacar que existe uma considerável diferença entre o WSD de cada um, ou seja, a habilidade em reduzir o desgaste das nanopartículas com hexano é maior do que as nanopartículas sem dispersante. Isso acontece devido aos diferentes mecanismos de atuação das nanopartículas descritos anteriormente.

3.2. Análise do desgaste por microscopia óptica

As imagens por microscopia óptica do desgaste nos discos de cada amostra após os ensaios podem ser observados na fig. 4. Devido a limitações do aparelho quanto à captura de diferentes profundidades do desgaste ocorrido no disco

ensaiado com etileno glicol, a imagem não ofereceu uma boa qualidade focal. Porém através delas é possível notar ranhuras mais profundas no disco ensaiado com etileno glicol (fig. 4B), confirmando o comportamento do coeficiente de atrito e o maior WSD na esfera, que foram discutidos anteriormente. Nas três amostras o desgaste por riscamento é predominante.

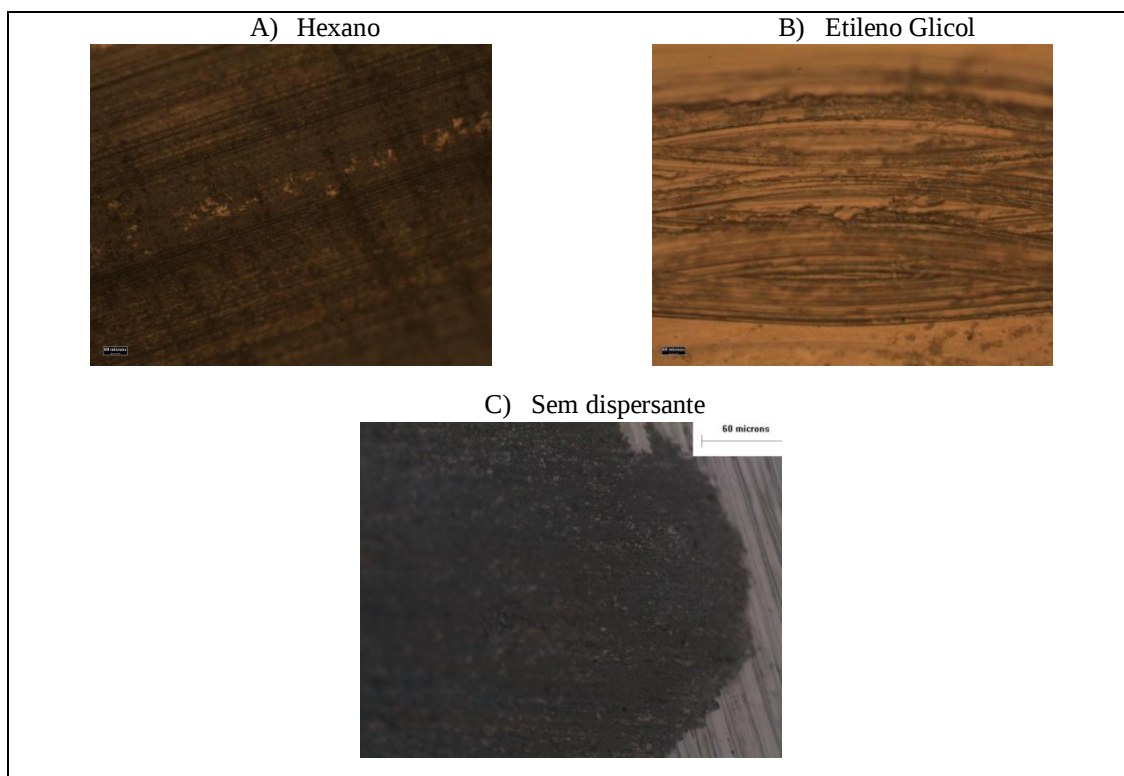


Figura 4. Imagens por microscopia óptica dos discos após os ensaios: (A) amostra dispersa em hexano; (B) amostra dispersa em etileno glicol; (C) amostra sem dispersante.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados dos ensaios tribológicos discutidos anteriormente, podemos concluir que a adição de nanopartículas de CuO dispersas em hexano apresentou melhor dispersão, resultando em um desempenho de redução de atrito e desgaste superior que as demais amostras. Assim, essas nanopartículas podem ser usadas como aditivo para lubrificantes. Já o etileno glicol não ajudou na boa dispersão das nanopartículas, não mostrando nenhuma redução do atrito e desgaste, devido a mudança no mecanismo de atuação dessas nanopartículas (terceiro corpo) fez com que elas atuassem de forma negativa.

Com isso nota-se que, além dos parâmetros já comumente discutidos na literatura (tamanho de partícula, concentração e geometria), é importante também analisar a dispersão de nanopartículas no óleo, assim como o uso de dispersantes que podem viabilizar um melhor resultado.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao LAMEN, e aos laboratórios de análise química e Tribologia da UFRN pela disponibilidade de equipamentos para teste.

6. REFERÊNCIAS

- Alves, S.M.; Barros, B.S.; Trajano, M.F.; Ribeiro, K.S.B.; Moura, E., 2013, “Tribological behavior of vegetable oil-based lubricants with nanoparticles of oxides in boundary lubrication conditions”, *Tribology International*, Vol. 65, pp. 28–36.
- Alves, S.M., Mello, V.S., Faria, E.A. e Camargo, A.P., 2016, “Nanolubricants developed from tiny CuO nanoparticles”, *Tribology International*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2016.01.050i>.
- Balarini Junior, R., Andrade, P.J.S., Strey, N.F. and Sacandian, C., 2014, “Ultra baixo coeficiente de atrito no deslizamento de Si3N4-Al2O3 em água: estudo AB INITIO do RUNNING-IN”, *Proceedings of the 8th Brazilian Congress of Mechanical Engineering, CONEM-2014, Uberlândia, Brazil*.
- Battez, A.H., González, R., Viesca, J.L., Fernández, J.E., Fernández, J.M., Machado, A., Chuo, R. e Riba, J., 2008, “CuO, ZrO2, ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants”, Vol. 265, pp. 422–428.

- Battez, A.H., Fernandez, J.E., A. Navas Arias, Viesca, J.L., Chuo, R., Fernandez, J.M., 2006, "The tribological behaviour of ZnO nanoparticles as an additive to PAO6", Vol. 261, pp. 256–263.
- Chiñas-Castillo, F., Spikes, H.A., 2000, "The behavior of colloidal solid particles in elastohydrodynamic contacts", *Tribology Transactions*, Vol. 43, No. 3, pp. 387–94.
- Dong, C., Cai, H., Zhang, X. e Cao, C., 2014, "Synthesis and characterization of monodisperse copper nanoparticles using gum acacia", *Physica*, Vol. 57, pp. 12–20.
- Jadhav, S.; Gaikwad, S.; Nimse, M.; Rajbhoj, A., 2011, "Copper Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Their Antibacterial Activity", *Springer Science+Business Media*, Vol. 22, pp. 121–129.
- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Elst, L. V. and Muller, R. N., 2008, "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications", *Chemical Reviews*, Vol. 108, No. 6.
- Li, W., Zheng, S., Cao, B., Ma, S., 2011, "Friction and wear properties of ZrO₂/SiO₂ composite nanoparticles", *J Nanopart Res*, Vol. 13, pp. 2129–2137.
- Mello, V.S., Medeiros, D.R.S., Faria, E.A. e Alves, S.M., 2015, "Effect nanooxide concentration and dispersant agent in lubricants on wear reduction", 23rd ABCM International Congress of Mechanical Engineering, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.
- Sankar, R., Manikandan, P., Malarvizhi, V., Fathima, T., Shivashangari, K.S., Ravikumar, V., 2014, "Green synthesis of colloidal copper oxide nanoparticles using Carica papaya and its application in photocatalytic dye degradation", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 121, pp. 746–750.
- Tevet, O., Von-Huth, P., Popovitz-Biro, R., Rosentsveig, R., Wagner, H. D. and Tenne, R., 2011, "Friction mechanism of individual multilayered nanoparticles", Vol. 108, No. 50, pp. 19901-19906.
- Viesca, J.L., Battez, H.A, González, R., Chou, R., Cabello, J.J, 2011, "Antiwear properties of carbon-coated copper nanoparticles used as an additive to a polyalphaolefin", *Tribology International*, Vol. 44, pp. 829–833.
- Wu, Y. and Kao, M., 2011, "Using tio₂ nanofluid additive for engine lubrication oil", *Industrial Lubrication and Tribology Emerald Article*, Vol. 63, pp. 440–445.
- Xu, J. and Kato, K., 1997, "The effect of water vapor on the agglomeration of wear particles of ceramics", Vol. 202, No. 2, pp. 165-171.
- Xu, R., 2008, "Progress in nanoparticles characterization: Sizing and zeta potential measurement", *Particuology*, Vol. 6, pp. 112–115.
- Yu, H.L., Xu, Y., Shi, P.J., Xu, B.S., Wang, X.L., Liu, Q., Wang, H.M., 2008, "Characterization and nano-mechanical properties of tribofilms using Cu nanoparticles as additives", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 203, pp. 28–34.
- Zin, V., Agresti, F., Barison, S., Colla, L., Gondolini, A., Fabrizio, M., 2013, "The Synthesis and Effect of Copper Nanoparticles on the Tribological Properties of Lubricant Oils", *Ieee transactions on nanotechnology*, Vol. 12, No. 5.

7. RESPONSABILIDADE AUTORAL

"Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho".

Impact of the use or non-use of dispersants on the tribological properties of a nanolubrificante

Edália Azevedo de Faria, edalia_azevedo@yahoo.com.br¹

Valdicleide Silva e Mello, valdkqi@hotmail.com¹

Diana Roberta da Silva Medeiros, dianaroberta.sm@hotmail.com¹

Ana Paula de Paula Camargo, camargoanap94@gmail.com¹

Salete Martins Alves, saletealves@ect.ufrn.br¹

¹Federal University of Rio Grande do Norte

Abstract. *The use of nanoparticles (NNP) oxides has demonstrated interest for automotive applications with promising results in lubrication, in terms of reducing wear. The nanosized copper oxide has shown potential as an extreme pressure additive for lubricants. The successful use of nanoparticles for this application depends on several parameters, such as geometry, size, concentration and dispersion, since nanoparticles have a natural tendency to agglomerate. The use of organic dispersants can enable an improvement in the agglomeration and consequently the performance of the NNP. However, most research in this area do not use dispersants. This study aimed to analyze the tribological performance of a commercial lubricating oil additive with copper oxide nanoparticles, which itself is dispersed in two different dispersing agents and also without the presence of a dispersant. To evaluate the tribological performance of the samples, tests were carried out in the sphere-plane tribometer (HFRR) a contact on between two metal surfaces under maximum mechanical stress conditions. To verify wear, the wear tracks were analyzed both left on the disk as the sphere by optical microscopy. The results of the tribological tests showed that the nanoparticles dispersed in Hexane reduced friction coefficient and WSD 8.4% and 33.5%, respectively, compared with the results of non dispersing nanoparticles. However, the results of nanoparticles dispersed in ethylene glycol, the friction coefficient and its WSD increased by 30% and 38.8%, respectively. Dispersants can improve the tribological properties of the nanoparticles, but may also worsen them. Thus, it is important to study the effect of dispersing the nanoparticles with the oil.*

Keywords: *nanoparticle, nanolubricant, dispersant, tribological performance*