

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

LUCAS MENONCIN KRACKER
MIGUEL GRISSAI SANTOS

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
METÁLICAS E INVESTIGAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES
TRIBOLÓGICAS E REOLÓGICAS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO
(TCC2 - Nº de Inscrição - 04)

CURITIBA

2016

LUCAS MENONCIN KRACKER

MIGUEL GRISSAI SANTOS

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
METÁLICAS E INVESTIGAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES
TRIBOLÓGICAS E REOLÓGICAS**

Monografia do Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso - Tcc2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. Arandi Ginane Bezerra Jr., D.Sc.

Co-Orientador: Prof. Dr. Admilson Teixeira Franco

CURITIBA

2016

TERMO DE ENCAMINHAMENTO

Venho por meio deste termo, encaminhar para apresentação a monografia do Projeto de Pesquisa "Produção e Caracterização de Nanopartículas metálicas e investigação de suas propriedades Tribológicas e Reológicas", realizado pelos alunos Lucas Menoncin Kracker e Miguel Grissai Santos, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso - TCC2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica do Paraná.

Orientador: Prof. Arandi Ginane Bezerra Jr., D.Sc.

UTFPR – DAFIS

Co-Orientador: Prof. Dr. Admilson Teixeira Franco

UTFPR – DAMEC

Avaliador: Prof. Dr. Ricardo Canute Kamikawachi

UTFPR – DAFIS

Avaliador: Prof. Dr. Jorge Alberto Lenz

UTFPR – DAFIS

Curitiba, 02 de Junho de 2016.

TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa "Produção e Caracterização de Nanopartículas Metálicas e Investigação de suas Propriedades Tribológicas e Reológicas", realizado pelos alunos Lucas Menoncin Kracker e Miguel Grissai Santos, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso - TCC2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Arandi Ginane Bezerra Jr., D.Sc.

DAFIS, UTFPR

Orientador

Prof. Dr. Admilson Teixeira Franco

DAMEC, UTFPR

Co-Orientador

Prof. Dr. Ricardo Canute Kamikawachi

DAFIS, UTFPR

Avaliador

Prof. Dr. Jorge Alberto Lenz

DAFIS, UTFPR

Avaliador

Curitiba, 21 de Junho de 2016.

DEDICATÓRIA

Dedicamos este trabalho aos nossos familiares, que nos ensinaram sabedoria, humildade e dedicação. Valores, que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos primeiramente aos familiares pelo apoio incondicional, amor, paciência e encorajamento concedido.

Aos Professores Arandi Bezerra e Admilson Franco pela orientação durante o desenvolvimento do projeto, pelo apoio, por serem instrumentos na construção do conhecimento e, pela amizade construída nesta caminhada.

Nossa gratidão aos professores da banca avaliadora Jorge Alberto Lenz e Ricardo Canute Kamikawachi, pela gentileza e disposição de corrigir este trabalho, além dos *insights* fundamentais e contribuições valiosas à melhoria do projeto.

Agradecemos ao professor Daniel Hioki, do Departamento Acadêmico de Mecânica (DAMEC), pelas contribuições e direcionamento do projeto.

Extendemos, também, o nosso agradecimento aos laboratórios e colaboradores do FotoNanoBio do Departamento Acadêmico de Física (DAFIS), Thiago Machado e Thiago Ramin. E também, do Centro de Pesquisas em Reologia e Fluidos Não Newtonianos (CERNN) e seus colaboradores Dalton Bertoldi, Diogo Andrade, Flávia Krügel e Guilherme Arnt Serro Balvedi, do Departamento Acadêmico de Mecânica (DAMEC) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Campus Curitiba por toda a estrutura e apoio disponibilizados.

“Die Nanotechnologie ist eine Schlüsseltechnologie. Sie hat das Potenzial, wichtige technologische Lösungsbeiträge zu den großen gesellschaftlichen Herausforderungen zu leisten”.

Dr. Annette Schavan, MdB Bundesministerin für Bildung und Forschung.

“A Nanotecnologia é uma tecnologia chave. Ela tem o potencial de trazer importantes contribuições, soluções tecnológicas para grandes desafios da atualidade”.

Dr. Annette Schavan, MdB Ministra Federal de Educação e Pesquisa.

RESUMO

KRACKER, Lucas M. SANTOS, Miguel G. Produção e Caracterização de Nanopartículas Metálicas e Investigação de suas Propriedades Tribológicas e Reológicas. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.

O presente trabalho descreve a produção de nanopartículas metálicas por meio do método de ablação a laser em solventes como água, óleo mineral e óleo lubrificante industrial, visando aplicações em sistemas de lubrificação. São apresentados argumentos evidenciando porque a ablação a laser vem sendo vastamente utilizada nos dias de hoje para a produção de nanopartículas. A ablação a laser é aqui empregada para a síntese de nanofluidos, ou seja, lubrificantes com coloides de nanopartículas para aplicações em sistemas que necessitam de lubrificação, dado que há evidências na literatura de que estes nanofluidos podem aumentar a eficiência dos lubrificantes. Os materiais utilizados para a produção dos nanofluidos foram: ouro, bismuto, cobre e molibdênio. Foram investigadas suas propriedades óticas, reológicas e tribológicas. Encontraram-se evidências de que as nanopartículas influenciam as propriedades destes fluidos.

Palavras-chave: Nanopartículas. Ablação a Laser. Síntese verde. Nanofluidos. Lubrificação.

ABSTRACT

KRACKER, Lucas M. SANTOS, Miguel G. Production and Characterization of Metallic Nanoparticles and Investigation of their Rheological and Tribological Properties. Senior Final Project – Mechanical Engineering Undergraduate Major, Federal University of Technology, Paraná, 2016.

This paper reports on the production of metallic nanoparticles by laser ablation synthesis in solutions based on water, mineral oil and industrial oil, aiming at its application in lubricating systems. We present literature data that indicates the vast utilization of laser ablation technique for nanoparticle production nowadays. The technique is here presented for nanofluid production, that is, mineral oil colloid suspensions containing nanoparticles for applications in lubricant systems, since there is evidence in literature that these fluids are capable of enhancing lubricants' efficiency. Bismuth, Copper, Gold and Molybdenum samples were utilized for nanofluid production. The optical, rheological and tribological properties of these nanofluids were evaluated. Evidences have shown that nanoparticles have an effect on these fluids' properties.

Keywords: Nanoparticles. Laser Ablation. Green Synthesis. Nanofluids. Lubrication.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - <i>Layout</i> de um sistema de ablação	20
Figura 2 - Zona de Ablação.....	21
Figura 3 - Comportamento do fluido sob tensão de cisalhamento.....	23
Figura 4 - Tensão de cisalhamento x Taxa de deformação	24
Figura 5 - Modelo de cilindros concêntricos. Fonte: Autores.	25
Figura 6 - Mecanismo de formação de filme fino.	29
Figura 7 - Curva de Stribeck genérica relacionando os regimes de lubrificação com a espessura da camada de filme e com o coeficiente de atrito. Fonte: Adaptado de SELWAY & STOKES, 2013.	31
Figura 8 - (a) Laser; (b) Q-Switch; (c) Lâmpada.	33
Figura 9 - (a) Medidor de potência e; (b) Sensor de potência.....	34
Figura 10 - Osciloscópio digital.	34
Figura 11 - (a) DLS Microtrac Nanotrak™ ULTRA ; (b) Arranjo experimental de um ensaio DLS.....	35
Figura 12 - Espectrômetro Óptico.	36
Figura 13 - Agitador magnético.....	37
Figura 14 - Aquecedor elétrico.	37
Figura 15 - Reômetro DHR-3 híbrido utilizado para o ensaio reométrico.	38
Figura 16 - Geometria de teste (a) Cônica e (b) Cilíndrica.....	39
Figura 17 - LASiS - é possível observar a coluna de solvente acima do alvo.	41
Figura 18 - Incidência do Laser sobre a Amostra.	41
Figura 19 - Amostras da prova de conceito.	44
Figura 20 - Amostras de nanopartículas de (a) Cobre e (b) Ouro em óleo Vitrea. Fonte: Autores.....	52
Figura 21 - Coloração das amostras (a) recém fabricadas e (b) cerca de 20 dias em repouso.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Faixa de valores investigadas.....	39
Tabela 2 - Parâmetros utilizados na produção de NPs na prova de conceito	46
Tabela 3 - Parâmetros utilizados para produção de NPs.....	51

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Espectro de Absorção UV-Vis em água.	45
Gráfico 2 - Espectro de Absorção UV-Vis em óleo.	46
Gráfico 3 - Ensaio DLS das amostras em água. Fonte: Autores.	48
Gráfico 4 - Curva de Escoamento para as amostras em óleo mineral.....	49
Gráfico 5 - Curva de Viscosidade para as amostras em óleo mineral.	49
Gráfico 6 - Curva de escoamento nova taxa de deformação de amostras em óleo mineral.....	50
Gráfico 7 - Curva de viscosidade nova taxa de deformação de amostras em óleo mineral.....	51
Gráfico 8 - Curva de Escoamento amostras em repouso.	53
Gráfico 9 - Curva de Viscosidade amostras em repouso.....	53
Gráfico 10 - Curva de Escoamento para as novas amostras.....	54
Gráfico 11 - Curva de Viscosidade das novas amostras.	55

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E ACRÔNIMOS

Lista de Acrônimos

UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
CERNN	Centro de Pesquisas em Reologia e Fluidos Não-Newtonianos
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i>
LASiS	<i>Laser Ablation Synthesis in Solution</i>
UVvis	Espectroscopia UV-Vis

Lista de Símbolos

Au	Ouro
Bi	Bismuto
Cu	Cobre
cm ²	Centímetro quadrado
Mo	Molibdênio
NPs	Nanopartículas
W	Watt
DHR-3	Discovery Hybrid Rheometer
λ	Comprimento de onda
I_0	Intensidade incidente
τ	Tensão de cisalhamento
η	Viscosidade
H ₂ O	Água
$\dot{\gamma}$	Taxas de deformação
Hz	Hertz
ns	Nanosegundo

Pa	Pascal
I_s	Intensidade espalhada
d	Diâmetro do coloide
P	Fósforo
S	Enxofre
A_y	Absorbância
UV	Ultravioleta
IR	Infravermelho
°C	Grau célsius
nm	Nanometro
δ	Espessura do filme fino
μ	Coefficiente de Fricção

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Contexto do Tema	16
1.2	Caracterização do Problema	16
1.3	Objetivos	17
1.3.1	Objetivos Gerais	17
1.3.2	Objetivos Específicos	17
1.4	Justificativa	18
1.5	Etapas do Projeto	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	Produção de nanopartículas por ablação a laser em meio líquido	20
2.2	Caracterização de Nanopartículas	22
2.3	Caracterização Reológica e Tribológica	23
2.4	Nanopartículas em sistemas de lubrificação	26
2.4.1	Atrito e lubrificação	26
2.4.2	Nanolubrificantes	27
2.4.3	Interferência das Nanopartículas nas Propriedades Tribológicas e Reológicas	28
2.4.4	Curva de Stribeck: Interface entre tribologia e Reologia	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	Descrição dos componentes do laser	33
3.1.1	Laser Nd: YAG	33
3.1.2	Medidor de potência	34
3.1.3	Osciloscópio	34
3.2	Descrição dos métodos de caracterização ótica	35
3.2.1	DLS	35
3.2.2	UV-Vis	36
3.2.3	Agitador magnético	37
3.2.4	Aquecedor elétrico	37
3.3	Descrição do método de caracterização reológica	38
3.3.1	Reômetro	38
3.4	Descrição da Metodologia	40
3.5	Justificativa da Metodologia	42
3.6	Produtos do Projeto	43
4	RESULTADOS e discussões	44
4.1	Prova de Conceito	44
4.2	Teste com Óleo Shell Vitrea	51
5	CONCLUSÕES	56
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	58
	REFERÊNCIAS	59
	ANEXO A – Catálogo Shell Vitrea	63

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contexto do Tema

Neste trabalho é apresentada a caracterização e produção de nanopartículas metálicas e a investigação de suas propriedades óticas, tribológicas e reológicas.

1.2 Caracterização do Problema

A fabricação de nanopartículas é obtida por dois métodos diferentes, aqueles em que existe a agregação das moléculas (*bottom up*) e aqueles em que há a remoção de material (*top down*) para se obter a estrutura desejada. As técnicas *bottom up*, como são chamadas as técnicas de agregação, são ainda as mais utilizadas por apresentarem pouca dispersão no tamanho das partículas produzidas e possuem boa reprodutibilidade (AMENDOLA & MENEGHETTI, 2009; EUTIS & EL-SAYED, 2006 apud SANTOS *et al*, 2012).

Recentemente, pela sua versatilidade de execução, a ablação a laser em meio líquido (*Laser Ablation Synthesis in Solution - LASiS*) tem despertado interesse na produção de nanomateriais. Além disso, o dito método apresenta baixo custo e facilidade de execução quando comparado a outros métodos de fabricação (AMENDOLA & MENEGHETTI, 2013).

A obtenção dos nanomateriais por *LASiS* é feita com a focalização de pulsos de luz laser em um alvo metálico imerso em um meio líquido. Uma aplicação relevante é, por exemplo, a sua utilização na produção de filmes finos para redução de atrito (*ibidem*).

Nesse sentido, a fabricação de nanomateriais torna-se interessante para viabilizar a sua caracterização e a investigação de propriedades importantes, como as tribológicas singulares que, segundo a literatura, estes materiais podem apresentar (TAYLOR *et al*, 2013).

A lubrificação é o mecanismo pelo qual se procura reduzir o desgaste e o atrito. Existem inúmeras técnicas de lubrificação, sendo que cada uma apresenta melhor desempenho em determinados processos.

Em alguns processos de fabricação, a lubrificação é dificultada devido ao escopo de todo o sistema, como, por exemplo, na furação, onde a lubrificação e a refrigeração possuem problemas em atuar na região de corte.

No fresamento de microcanais, por exemplo, também se encontra dificuldade na atuação de um lubrificante, seja fluido ou sólido (HIOKI, 2006). Dessa forma, vislumbra-se a utilização de uma solução de nanopartículas sólidas imersas em um meio líquido que possa atuar diretamente na região a ser usinada realizando uma lubrificação eficiente.

Para viabilizar a utilização desses coloides de nanopartículas é necessário haver um controle de produção e fabricação com a utilização do método *LASiS*, para verificar a diferença nos coloides resultantes, com a caracterização completa das variáveis do processo de fabricação dessas nanopartículas. Para este caso é necessário a utilização de um material de referência, que servirá como base de comparação dos resultados. Nesse sentido, o ouro (Au) mostra-se uma boa alternativa devido as características que apresenta.

Dessa forma, propõe-se o estudo da fabricação de coloides de nanopartículas (*i.e.* nanofluidos) para aplicações em sistemas que necessitam de lubrificação.

1.3 Objetivos

O desenvolvimento desse trabalho apresenta objetivos gerais e específicos que são apresentados a seguir:

1.3.1 Objetivos Gerais

Como objetivo geral destaca-se a produção de nanopartículas por meio do método de ablação a laser em um meio líquido para posterior caracterização ótica, reológica e tribológica, investigando assim as propriedades desses fluidos.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Fabricação e caracterização de nanofluidos de Au em água e óleo mineral;
- Fabricação e caracterização de nanofluidos de Cu em água e óleo mineral;

- Fabricação e caracterização de nanofluidos de Bi em água e óleo mineral;
- Fabricação e caracterização de nanofluidos de Mo em água e óleo mineral;
- Realização de teste piloto em óleo Shell Vitrea para posterior produção em escala.

1.4 Justificativa

Como foi salientado no discurso do Secretário de Estado Alemão, Sr. Thomas Rachel, no encontro *EuroNanoForum* realizado em Düsseldorf no ano de 2007, a nanotecnologia em aplicações industriais foi escolhida como o principal tema do evento (*EuroNanoForum*, 2007). Isto, porque a nanotecnologia é o futuro das tecnologias *high-tech* ao redor do mundo. O seu domínio torna possível a pesquisa e o desenvolvimento de materiais com funções específicas. Assim, possibilitando a indústria a buscar novas formas para a produção de produtos altamente inovadores ou até mesmo a otimização de produtos que já estão no mercado, visto que o mercado potencial de produtos com base em nanotecnologia é enorme, com um volume estimado de € 1,0 bilhão até 2015 (nano.DE-Report, 2013).

Em geral, os métodos químicos para a produção de nanopartículas possuem bons resultados quanto ao tamanho e dispersão das partículas (i.e. as partículas resultantes são pequenas e monodispersas). Por outro lado, esses métodos são relativamente complexos e por vezes envolvem produtos químicos e reagentes tóxicos que são de difícil remoção do nanofluido resultante. Além disso, há o risco de instabilidade das partículas produzidas, se fazendo necessária a utilização de estabilizantes, que podem gerar colisões entre as nanopartículas favorecendo o seu crescimento e agregação até uma escala micro (TAYLOR *et al*, 2013).

Neste contexto, a utilização de métodos alternativos como a ablação a laser (i.e. LASiS) torna-se interessante, visto que apresentam algumas características singulares como a fabricação direta de nanopartículas sem a necessidade da utilização de substâncias que possam inviabilizar suas aplicações (e.g. substâncias tóxicas) (SANTOS *et al*, 2012).

Ao vislumbrar a aplicação de nanolubrificantes pode-se migrar do âmbito da física aplicada para a engenharia, buscando o desenvolvimento e implementação desta tecnologia de modo a que possa suprir as necessidades de sistemas complexos de lubrificação.

Assim sendo, controlar as características já determinadas do processo visando sua aplicação para produção em escala de nanolubrificantes é primordial para se determinar que o método *LASiS* é técnica e economicamente viável.

1.5 Etapas do Projeto

O quadro 1 apresenta as etapas que foram desenvolvidas durante a realização do projeto.

ETAPA	DESCRIÇÃO
I	Análise dos parâmetros de entrada do processo de fabricação
II	Produção das nanopartículas de Ouro, Cobre, Bismuto e Molibdênio em água e óleo mineral.
III	Caracterização das nanopartículas, utilizando espalhamento dinâmico de luz (DLS) e espectroscopia UV-Vis
IV	Investigação do efeito das nanopartículas nos nanofluidos, utilizando um Reômetro – Prova de conceito
V	Produção de NPs em outros óleos lubrificantes a partir dos resultados obtidos em IV
VI	Caracterização ótica e reológica das NPs produzidas em V
VII	Investigação do efeito das NPs nos óleos lubrificantes

Quadro 1 - Etapas do Projeto

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Produção de nanopartículas por ablação a laser em meio líquido

As técnicas de fabricação de nanopartículas (NPs) podem ser divididas em duas classes de acordo com o processo de formação da estrutura desejada. As que agregam os átomos para formar a estrutura desejada são denominadas *bottom up*, enquanto que as que removem material de uma estrutura para formar as NPs (e.g. ablação a laser) denominam-se *top down*.

A técnica de ablação a laser em meio líquido baseia-se no uso de um laser pulsado com grande potência de pico para remover o material da superfície da amostra (DE OLIVEIRA, 2013). A figura 1 ilustra o *layout* de um sistema de ablação genérico.

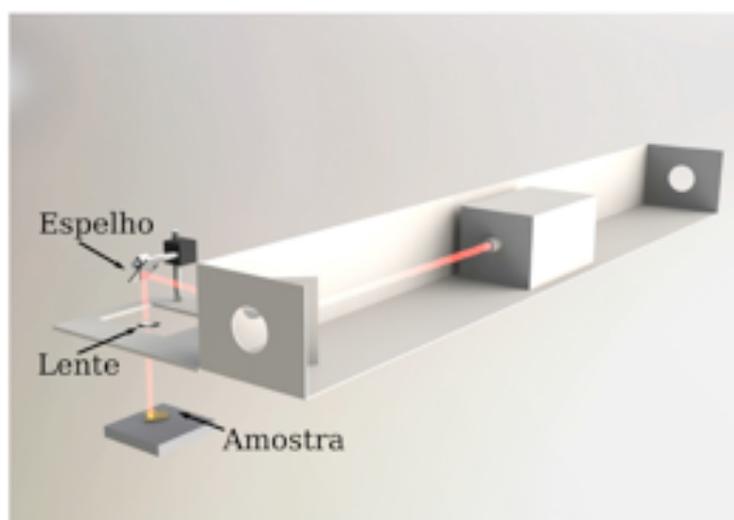


Figura 1 - *Layout* de um sistema de ablação
Fonte: Adaptado de DE OLIVEIRA, 2013.

A cada pulso do laser, que atinge a amostra perpendicularmente, material é removido da superfície da amostra imersa no líquido. A taxa de remoção de material é proporcional à potência de cada pulso, que incide sobre a superfície do alvo numa área pequena, por um curto período de tempo (LEITZA *et al*, 2011 *apud* DE OLIVEIRA, 2013). O processo de ablação é dependente do material de utilização e das características do laser (e.g. energia por pulso, duração do pulso, comprimento de onda e taxa de repetição) (AMENDOLA & MENEGHETTI, 2009, 2013).

Caso a intensidade do laser aproxime-se do limite de quebra da rigidez dielétrica do material, que é da ordem de 10^{13} W/cm² para metais e semicondutores segundo LORAZO *et al* (2006), o material sofre uma transição sólido-plasma. Nesse cenário o processo de ablação é unicamente dependente da potência de pico do laser e da região focalizada. Contudo, geralmente não se atinge tal limite e, assim, a ablação ocorre por caminhos diferentes (DE OLIVEIRA, 2013).

Durante a ablação, com a incidência do feixe do laser no material, a temperatura aumenta, o que faz com que o material sofra uma transição entre líquido, vapor e plasma. Nesse processo ocorre a explosão, vaporização e a fotoionização do material e do líquido, resultando na formação das NPs. A figura 2 mostra as zonas existentes no plasma de acordo com a presença de material e líquido.

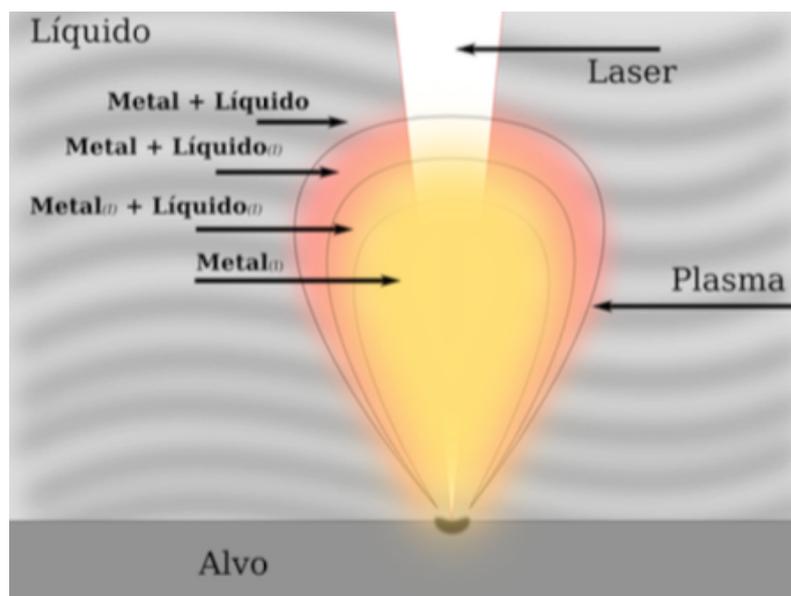


Figura 2 - Zona de Ablação.

Fonte: Adaptado de DE OLIVEIRA, 2013.

A tecnologia utilizada no laser para produzir os pulsos curtos é chamada de Chaveamento Q (do inglês *Q-Switching*). Esta técnica utiliza como princípio uma mudança no fator Q, que é um fator de qualidade da cavidade do laser (SIEGMAN, 1986 *apud* DE OLIVEIRA, 2013; THYAGARAJAN & GHATAK, 2010 *apud* DE OLIVEIRA, 2013).

À medida que o material sofre ablação, movimenta-se o conjunto amostra - solvente de maneira aleatória para garantir uma homogeneidade do processo. Além disso, o movimento evita uma concentração localizada das NPs fazendo com que elas migrem para a periferia dos recipientes de ensaio.

Esta técnica evita a contaminação da solução de NPs com reagentes químicos pois dispensa totalmente a sua utilização. Além disso, os subprodutos da reação são reduzidos. É por isso que ela é por vezes conhecida como uma síntese verde de materiais. Outra vantagem é a sua versatilidade, pois o mesmo *set up* (*i.e.* arranjo experimental) pode ser utilizado na produção de NPs de uma grande variedade de materiais em diversos meios líquidos (ROSA, 2014).

Amendola & Menghetti (2013) dissertam sobre a ablação a laser e mostram que a interação com o meio líquido pode interferir no processo de formação das nanopartículas resultando em nanopartículas constituídas por materiais diferentes daquele do alvo. O conjunto nanopartículas mais o líquido constitui o nanofluido (TAYLOR, 2013).

2.2 Caracterização de Nanopartículas

Para a caracterização das NPs foram utilizadas técnicas como o espalhamento dinâmico de luz (do inglês *Dynamic Light Scattering* ou DLS) e espectroscopia UV-Vis. Para caracterização tribológica e reológica dos nanofluidos foram realizados ensaios de reometria.

Tanto o DLS como o UV-Vis fornecem informações rápidas sobre as características iniciais das amostras. Dados sobre a interação da luz com as NPs são obtidos pela espectroscopia UV-Vis, numa faixa que varia entre 200 nm e 1025 nm (BASS *et al*, 2009; ROSA, 2014). Para obtenção de informações sobre dispersão e tamanho das partículas utiliza-se o método DLS. Aqui, a reflexão do feixe de um laser na amostra contendo nanopartículas (coloides) é comparada com a amostra sem NPs. Através desta comparação, o movimento presente em amostras com NPs faz com que mudanças de fase, intensidade, frequência e polarização da luz incidente na amostra variem com o tempo. O sinal proveniente do equipamento

relacionado com essas variações fornece a dispersão de tamanho das partículas (DE OLIVEIRA, 2013, ROSA, 2014).

2.3 Caracterização Reológica e Tribológica

A Reologia descreve a deformação de um corpo (e.g. sólido, líquido ou gasoso) sobre a influência de uma tensão de cisalhamento gerada (SCHRAMM, 2000). A força (F) aplicada em uma área (A) pelo equipamento gera uma tensão de cisalhamento (τ) que está relacionada (α) com a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) do fluido, de acordo com a equação 1.

$$\frac{F}{A} = \tau \propto \dot{\gamma} \quad (1)$$

A caracterização reológica é realizada pela utilização de um reômetro de controle de tensão de cisalhamento. A ponta de teste do reômetro é disponibilizada em diferentes geometrias (e.g. cônica, plana ou cilíndrica).

A figura 3 demonstra o comportamento de um fluido quando submetido a uma tensão de cisalhamento.

Energia é adicionada ao sistema para gerar a tensão de cisalhamento a fim de controlar a rotação da ponta de teste, e, assim, calcular a deformação do fluido. A resistência do fluido contra qualquer mudança de posição de seus elementos de volume é chamada viscosidade (η) (SCHRAMM, 2000).

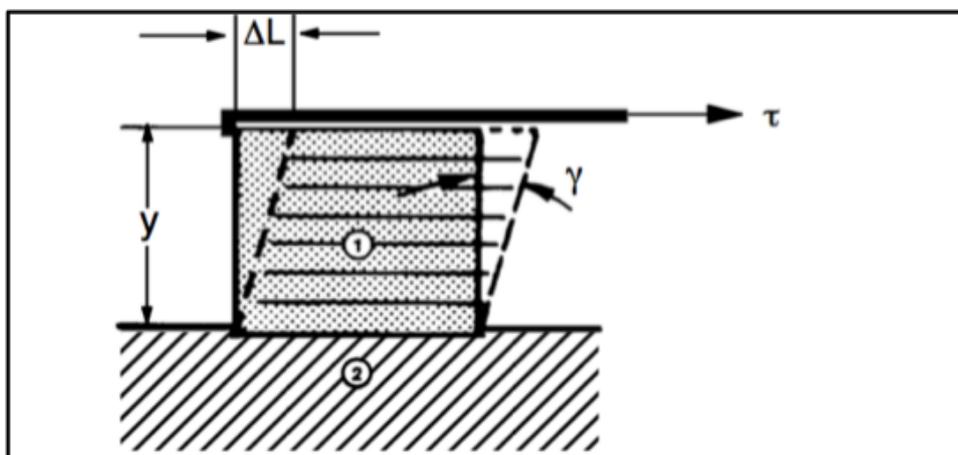


Figura 3 - Comportamento do fluido sob tensão de cisalhamento.
Fonte: Adaptado de SCHRAMM, 2000.

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2)$$

De acordo com a equação 2 nota-se a relação da viscosidade com a tensão gerada (τ) e a deformação associada ($\dot{\gamma}$), sendo $\dot{\gamma}$ representado pelo gradiente de velocidade do fluido que descreve a taxa de cisalhamento. Ela segue uma Série de Taylor do tipo:

$$\tau = \eta_0 + n_1 \dot{\gamma} + n_2 \ddot{\gamma} + n_3 \dddot{\gamma} \quad (3)$$

Onde $\eta_0, \eta_1, \eta_2, \eta_3$ são os coeficientes, $\dot{\gamma}$ é o termo linear e $\ddot{\gamma}$ e $\dddot{\gamma}$ são os termos não lineares. Quando a tensão e a deformação variam linearmente (Figura 4), aos fluidos que possuem essa característica atribui-se o nome de fluidos newtonianos.

A viscosidade de fluidos newtonianos não sofre alteração pela mudança da tensão de cisalhamento, pois a razão de todos os pares de valores (τ e $\dot{\gamma}$) e da curva de escoamento (Figura 4) são constantes.

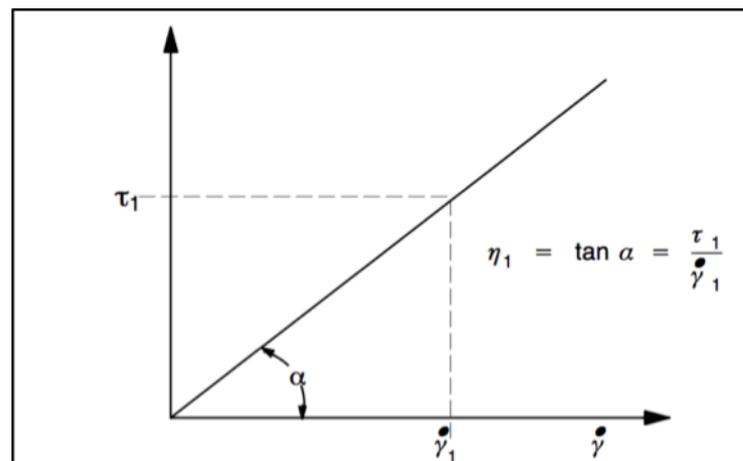


Figura 4 - Tensão de cisalhamento x Taxa de deformação
Fonte: Adaptado de SCHRAMM, 2000.

Contudo, em situações reais, esse comportamento não necessariamente varia de forma linear. Todo e qualquer líquido que não exiba esse comportamento, é dito não-newtoniano (SCHRAMM, 2000).

$$\eta = \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} \quad (4)$$

A análise do gráfico e da função fornece informações sobre a viscosidade do fluido em cada ponto da curva. A viscosidade é definida como a derivada da função em cada ponto (equação 4).

Uma das formas para calcular a viscosidade dos fluidos é a utilização do sistema de cilindros concêntricos, que fornece uma aproximação do modelo de placas paralelas, durante a execução dos testes no reômetro. A figura 5 ilustra este sistema.

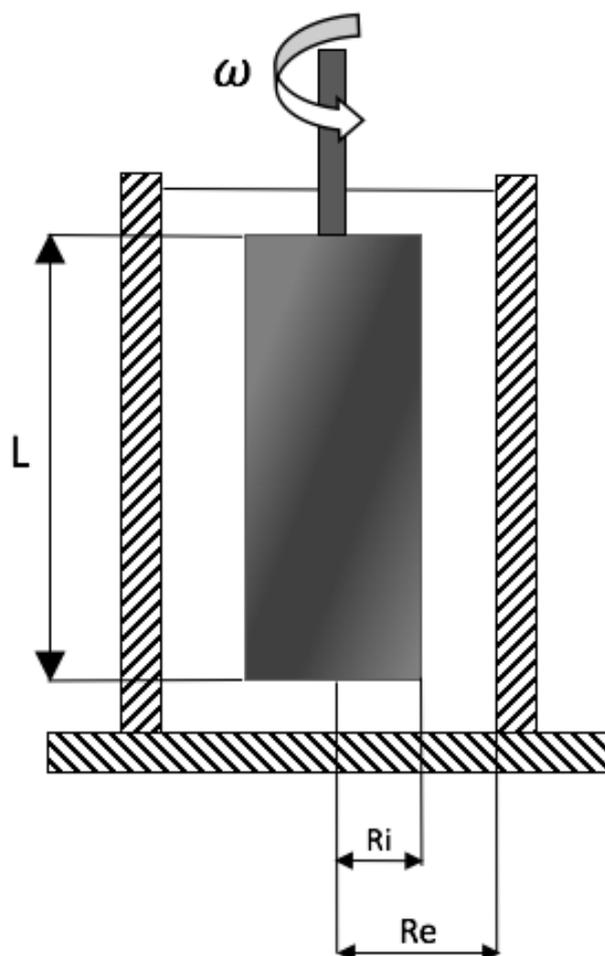


Figura 5 - Modelo de cilindros concêntricos.
Fonte: Autores¹.

Onde L é o comprimento do cilindro interno, Ri o raio interno, Re o raio externo e ω a velocidade angular do cilindro interno. Durante o teste, ω é o parâmetro controlável, ou seja, o torque fornecido, segundo a equação 5 que relaciona torque (T), momento de inércia da ponta de teste (I_0) e velocidade angular (ω).

¹ Todos os elementos gráficos, figuras, tabelas e quadros nesse texto são de autoria própria, salvo quando referenciado.

$$T = I_0 \omega \quad (5)$$

Os Líquidos não-newtonianos podem ser genericamente subdivididos em: i. Líquidos pseudoplásticos; ii. Líquidos dilatantes e; iii. Líquidos pseudoplásticos com limite de escoamento. Contudo, existe na literatura outros modelos que classificam essa classe de fluidos de forma mais detalhada.

Os líquidos pseudoplásticos são aqueles que apresentam uma diminuição drástica na viscosidade quando a taxa de cisalhamento passa de níveis baixos para níveis altos. Já os líquidos dilatantes, são líquidos que sob certas condições de trabalho, aumentam a viscosidade quando a taxa de cisalhamento aumenta. Por último, os líquidos pseudoplásticos com limite de escoamento apresentam características de um material sólido até atingir o limite de escoamento. A partir deste valor, o material escoar como um líquido (SCHRAMM, 2000).

2.4 Nanopartículas em sistemas de lubrificação

2.4.1 Atrito e lubrificação

O atrito é definido como a resistência oferecida ao movimento relativo entre duas superfícies que estão em contato devido a uma carga normal (HUCTCHINGS, 1992; BAYER, 1994 *apud* HIOKI, 2006) e está associado com a perda de energia total de um sistema que tenha algum movimento relativo. A principal forma de perda de energia total ocorre por calor. Contudo, uma pequena parte dela é absorvida pela superfície podendo provocar alterações denominadas desgaste (BAYER, 1994).

A lubrificação pode ser definida como qualquer método para reduzir o atrito ou reduzir o desgaste. Qualquer agente que aja desempenhando esse papel pode ser considerado como lubrificante, seja no estado líquido, sólido ou gasoso.

O principal modo de o lubrificante atuar no desgaste e no atrito é pela redução da adesão por três mecanismos: i. adsorção; ii. modificação química da superfície e; iii. separação da superfície. Os dois primeiros mecanismos tendem a reduzir a resistência das ligações nas junções, enquanto que o último tende a reduzir o número de junções (*ibidem*).

2.4.2 Nanolubrificantes

A grande maioria dos óleos lubrificantes produzidos são derivados do refinamento do petróleo. Isto porque apresentam boa performance, preço e disponibilidade no mercado. Contudo, os lubrificantes ditos modernos, são produzidos a partir de uma vasta seleção de óleos base com aditivos químicos (CASTAÑEDA *et al*, 2015).

Recentemente, tem-se estudado o efeito de componentes nanoestruturados utilizados como aditivos em óleos lubrificantes e, como suas propriedades físico-químicas podem melhorar as propriedades tribológicas desses óleos lubrificantes (e.g. redução de atrito, operação sob alta pressão, estabilidade térmica) (QIAN *et al*, 2011; XIUJUAN *et al*, 2012 *apud* CASTAÑEDA *et al*, 2015).

Castañeda *et al* (2015) ainda disserta sobre uma maneira diferente e efetiva de utilizar NPs que é incorporá-las em um revestimento (e.g. filme fino). Elas podem melhorar o desempenho tribológico do filme propriamente dito, e, podem também ser liberadas do revestimento à medida que o filme é desgastado agindo como lubrificantes sólidos.

Devido às suas características e funções de auto-reparo (*self-repair*) em superfícies desgastadas e suas propriedades *environmental-friendly* (ecologicamente corretas), as NPs são excelentes candidatas a aditivos de lubrificantes tradicionais, especialmente em condições severas de trabalho (e.g. altas temperaturas, grande carregamento e alta velocidade de deslizamento) (YU *et al*, 2008).

Dentre os materiais que vem sendo estudados, o Cu, incluindo suas ligas, tem ganho destaque devido a sua elevada capacidade em reduzir o atrito e o desgaste (*ibidem*). Da mesma forma, o Bi, utilizado para a obtenção de nanolubrificantes, apresenta boa qualidade e pode ser utilizado diretamente como lubrificante. É notável a influência da concentração de nanopartículas na diminuição do coeficiente de atrito do óleo lubrificante (CASTAÑEDA, 2015).

Aditivos comumente utilizados para redução do coeficiente de atrito e, conseqüentemente, do desgaste em superfícies, contém fósforo (P) e enxofre (S) em sua composição. É dito que tais elementos são responsáveis pela formação de um

filme que protege superfícies metálicas (BAKUNIN *et al*, 2004). A síntese de alguns aditivos a base de Mo contendo S em sua composição é extremamente cara e envolve a utilização de materiais perigosos. Assim, uma síntese alternativa e de custo reduzido quando comparada a métodos convencionais é encorajada por pesquisadores e cientistas. A obtenção de MoS₂ se dá por métodos sintéticos distintos, que por vezes utilizam substâncias que podem inviabilizar ou limitar suas aplicações (*ibidem*).

2.4.3 Interferência das Nanopartículas nas Propriedades Tribológicas e Reológicas

Segundo Battez *et al* (2008) o comportamento de atrito e desgaste deve ser levado em consideração no projeto de lubrificantes.

A deposição de nanopartículas em óleos como aditivos tem mostrado boas alterações na redução de atrito e desgaste até mesmo em baixas concentrações (PAWLAK *et al*, 2005 *apud* BATTEZ, 2008; PADGURSKAS *et al*, 2009). Estes nano-aditivos aumentam a resistência a esforços mecânicos do fluido lubrificante (ZHOU *et al*, 1999 *apud* PADGURSKAS, 2013; CHINAS-CASTILLO *et al*, 2003 *apud* PADGURSKAS, 2013). Além disso, as nanopartículas têm sido investigadas com o intuito de melhorar aplicações em pressões elevadas dissipando rapidamente o calor e aumentando a vida útil dos ferramentais utilizados em processos industriais (BATTEZ *et al*, 2007 *apud* PEÑA-PARÁS *et al*, 2015; TAHA-TIJERINA, J. *Et al* 2013 *apud* PEÑA-PARÁS, 2007).

De acordo com Padgurskas *et al* (2013), os mecanismos pelos quais esses aditivos reduzem o atrito e o desgaste são: i. Efeito coloidal; ii. Efeito de rolamento; iii. Efeito de tamanho pequeno; iv. Efeito de filme protetor e; v. Efeito de terceiro corpo.

O efeito coloidal demonstra que NPs podem penetrar em contatos elastohidrodinâmicos (EHD) pelo mecanismo da mecânica de enclausuramento (*ibidem*). CHOI *et al* (2009) investigaram a eficiência tribológica de nanopartículas de cobre em diferentes regimes de lubrificação. A efetividade máxima foi mensurada em lubrificações mistas, significando a importância da interação das superfícies de atrito com as partículas na formação do filme fino de cobre. Esses mecanismos de

redução de atrito tornam a superfície lisa e plana, resultando na diminuição da força de atrito. Battez *et al* (2008) ainda afirma que os valores dos coeficientes de atrito podem variar e, de acordo com a teoria da mecânica do enclausuramento, as NPs penetram e são depositadas numa área de contato por que são menores ou similares em tamanho e espessura da camada lubrificante.

O filme fino é formado por camadas miscelares dessas partículas. Battez *et al* (2008) afirmam que a transferência e a adesão delas aceleram o mecanismo de auto-reparo (*self-repair*) reduzindo o atrito e, portanto, o contato direto entre a ferramenta e a peça a ser trabalhada.

A eficiência tribológica de NPs metálicas é explicada pela formação de um filme fino de antidesgaste, que serve como espaçador eliminando o contato metal-metal entre as asperidades da superfície de contato (PADGURSKAS *et al*, 2013; BAO-SEN *et al*, 2011). A figura 6 exemplifica a formação do filme fino e a aderência das nanopartículas em uma aplicação industrial, como, por exemplo, o contato ferramental-peça.

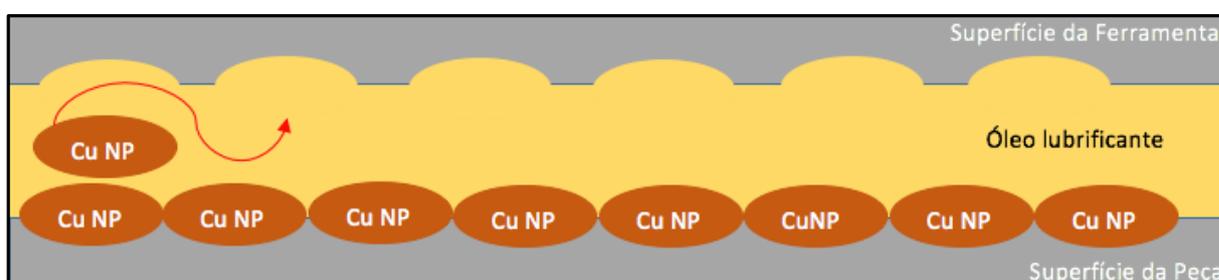


Figura 6 - Mecanismo de formação de filme fino.

A formação deste filme fino é explicada por dois mecanismos possíveis: o primeiro é baseado nos efeitos químicos e eletroquímicos, onde o cobre, por exemplo, é depositado na parte inferior desgastada da superfície, que está livre de óxidos devido ao deslizamento das superfícies e adesão eletrostática; o segundo é baseado nos fundamentos da metalurgia mecânica. As NPs podem fundir-se devido ao seu ponto de fusão inferior, ao superaquecimento local e às altas temperaturas nas superfícies atritadas, mesmo com o resfriamento devido ao óleo lubrificante (TARASOV *et al*, 2002). Padgurskas *et al* (2013) afirmam que quando a partícula de cobre é adicionada ao óleo SAE 30 e óleo base para testes de fricção, o coeficiente

de atrito reduz-se em 18,4% e 5,8%, respectivamente, em comparação com óleos sem a presença de nanopartículas.

A efetividade das nanopartículas é altamente dependente do tipo de fluido utilizado e da morfologia da partícula (*i.e.* tamanho e geometria). As vantagens da introdução de NPs nos lubrificantes são que estas agem como um terceiro corpo ou ainda como um “*nano-bearing*”, criando um efeito de rolamento nas superfícies do mecanismo preenchendo vales, formando um filme protetor na superfície, ou ainda, podendo ser tribo-sinterizadas, apresentando uma contribuição na redução do atrito e desgaste (PEÑA-PARÁS *et al*, 2015).

Ademais, a performance devido a utilização de aditivos alternativos em óleos influencia grandemente a qualidade do lubrificante, pois lubrificantes tradicionais utilizam enxofre e fósforo como aditivos que, além de serem ineficazes a baixas temperaturas, são altamente contaminantes (MARTIN & OHMAE, 2008 *apud* PEÑA-PARÁS *et al*, 2015).

2.4.4 Curva de Stribeck: Interface entre tribologia e Reologia

Uma típica curva experimental relacionando coeficiente de fricção *versus* $\mu n/P$, é a curva de Stribeck, onde μ é a viscosidade, n a velocidade e P a carga. A figura 7 apresenta uma curva de Stribeck genérica (HARNOY, 2003).

Segundo Selway & Stokes (2013), o lubrificante pode adquirir três regimes de lubrificação dependendo do tamanho da camada de filme fino (δ), que são: i. de fronteira; ii. de camada mista; iii. de camada hidrodinâmica. A camada é afetada pela combinação do fluido com as propriedades de superfície, carga e velocidade.

A curva de Stribeck relaciona ainda a transição destes três regimes de lubrificação com o coeficiente de fricção. No regime de fronteira a carga é suportada por asperezas e/ou de massa absorvida pela superfície, gerando um alto desgaste no equipamento. O regime de lubrificação mista ocorre quando a camada de filme fino começa a se formar ocasionando uma interação maior do lubrificante com as superfícies. Já o regime de lubrificação hidrodinâmico (*i.e.* lubrificação de filme completo) inicia-se quando a pressão gerada pelo filme lubrificante é suficiente para suportar a carga entre as duas superfícies em contato, mantendo-as, portanto, sem contato direto (*ibidem*).

O ponto de transição $(\mu n/P)_{tr}$ da camada mista para a hidrodinâmica possui menor coeficiente de fricção, e a partir deste ponto, a camada de filme fino de lubrificante cresce, segundo a teoria hidrodinâmica, com as variáveis $(\mu n/P)$. Portanto, com o aumento da velocidade, uma porção maior da carga é dispersada no filme fino. Em contrapartida, o coeficiente de fricção decresce na região mista porque a fricção viscosa do fluido é menor que a fricção mecânica, devido ao contato direto entre as superfícies (HARNOY, 2003).

Como já mencionado, as nanopartículas auxiliam na formação da camada de filme fino, o que leva a crer que estas atuam, portanto, no regime de lubrificação mista (WU *et al*, 2007 *apud* PADGURSKAS *et al*, 2013 & CHOI, *et al* *apud* PADGURSKAS, 2009).

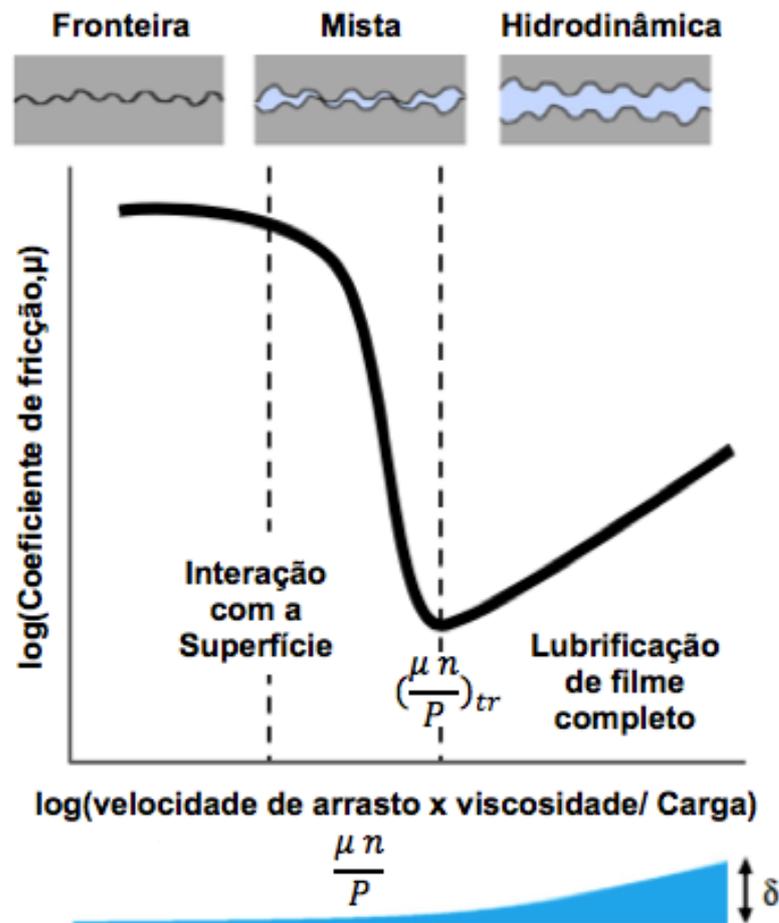


Figura 7 - Curva de Stribeck genérica relacionando os regimes de lubrificação com a espessura da camada de filme e com o coeficiente de atrito.
Fonte: Adaptado de SELWAY & STOKES, 2013.

Este texto apresentou o processo de fabricação de NPs pelo qual se pretende viabilizar a utilização de nanopartículas metálicas em sistemas complexos que demandem lubrificação. Foram sucintamente introduzidas as técnicas de caracterização ótica e reométrica desses nanomateriais que foram utilizadas para a sua análise. Além disso, a forma como as nanopartículas interferem nas propriedades dos fluidos foi apresentada.

O capítulo seguinte – Materiais e Métodos – descreve os componentes do laser utilizado nesse trabalho, bem como os métodos de caracterização ótica e reológica e a metodologia implementada no desenvolvimento desse projeto.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentados os materiais utilizados e os procedimentos realizados no desenvolvimento do projeto de pesquisa. Os equipamentos utilizados na fabricação e caracterização ótica, reológica e tribológica de nanopartículas são descritos na sequência. O capítulo é dividido em seis partes: i. componentes integrantes do laser; ii. descrição dos métodos de caracterização ótica; iii. descrição do método de caracterização reológica; iv. descrição da metodologia; v. justificativa da metodologia e; vi. produtos do projeto.

3.1 Descrição dos componentes do laser

3.1.1 Laser Nd: YAG

O laser de Nd:YAG (Quantronix, Modelo 117) utilizado neste trabalho opera no harmônico fundamental ($\lambda=1064$ nm) com pulsos da ordem de 200 ns, sendo que cada pulso possui uma energia de 3 mJ. A taxa de repetição varia entre 1Hz e 2000 Hz. O feixe é focalizado por uma lente com uma distância focal de 50 mm. O laser e seus componentes são apresentados na figura 8.

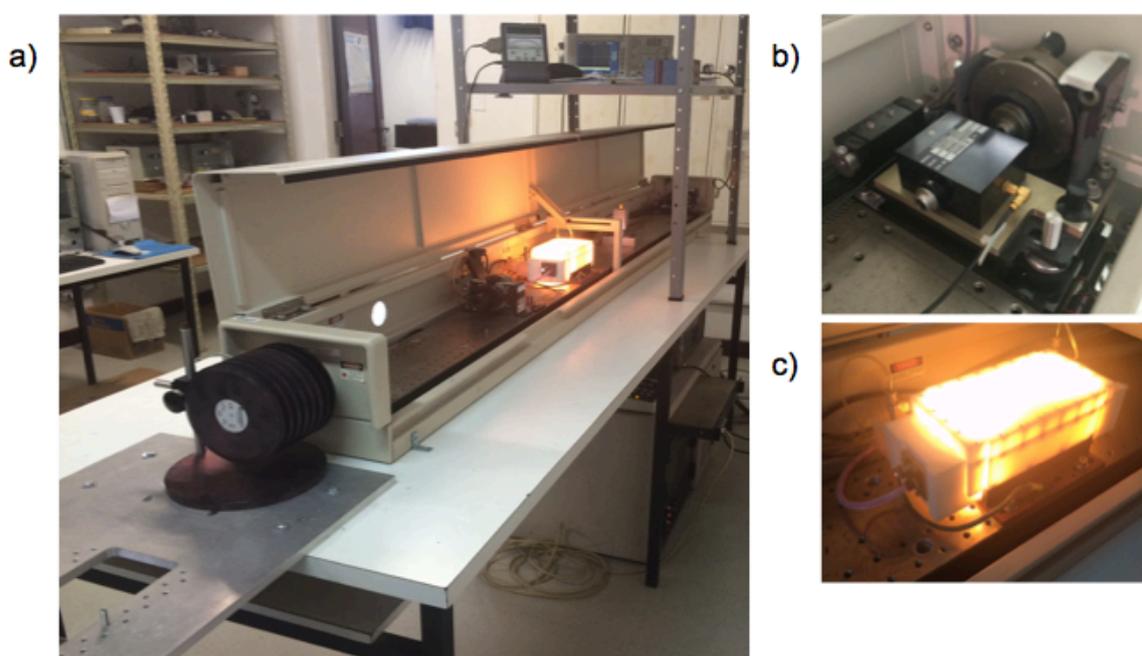


Figura 8 - (a) Laser; (b) Q-Switch; (c) Lâmpada.

3.1.2 Medidor de potência

O equipamento medidor de potência *FieldMate* fornece dados sobre a potência do laser. A medida baseia-se em um valor médio da potência medida pelo sensor. A figura 9 mostra o equipamento a ser utilizado.

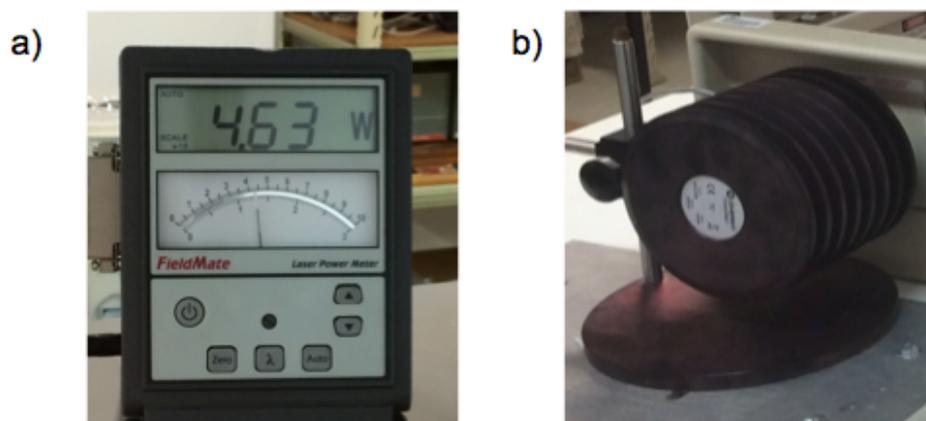


Figura 9 - (a) Medidor de potência e; (b) Sensor de potência.

3.1.3 Osciloscópio

O osciloscópio *Tektronix* do modelo TBS 1022 fornece informações sobre os pulsos do laser. O laser opera a uma taxa de 1,5 KHz em pulsos de 200 ns (um destes pulsos pode ser observado na figura). O equipamento utilizado é apresentado na figura 10.

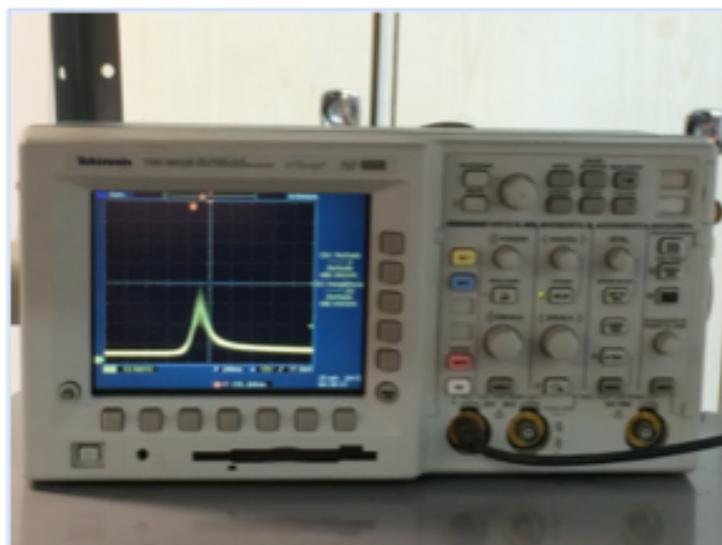


Figura 10 - Osciloscópio digital.

3.2 Descrição dos métodos de caracterização ótica

3.2.1 DLS

O método DLS é dependente de diversos parâmetros, dentre eles, a relação entre o comprimento de onda e o tamanho da partícula. Isto determina o regime de espalhamento do sistema. No caso da partícula ser muito menor que o comprimento de onda, tem-se o espalhamento de Rayleigh (BORN & WOLF, *apud* DE OLIVEIRA, 2013). Dentro do regime de Rayleigh a interação entre intensidade incidente (I_0), a espalhada (I_s) e o diâmetro da partícula (d) é da ordem de:

$$I_0 \alpha I_s \alpha d^6 \quad (6)$$

O ensaio DLS utiliza cerca de 2 ml de solução para obtenção da dispersão dos tamanhos das partículas. O equipamento utilizado é o Microtrac Nanotrac™ ULTRA, que é um laser contínuo de diodo com comprimento de onda $\lambda = 780$ nm e 3 mW de potência. A figura 11 mostra o equipamento.

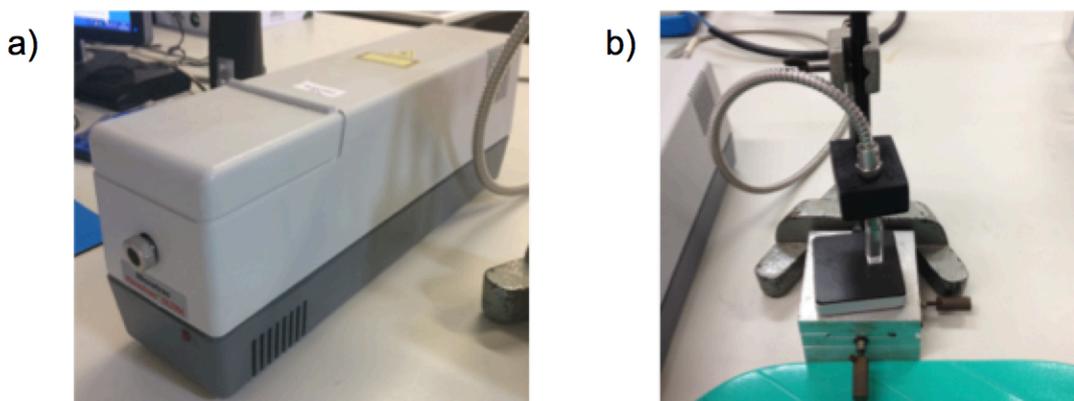


Figura 11 - (a) DLS Microtrac Nanotrac™ ULTRA ; (b) Arranjo experimental de um ensaio DLS.

A luz do laser é guiada até a amostra por meio de uma fibra ótica, cuja ponta possui um divisor de onda e uma janela de safira. Parte da luz emitida pelo laser reflete na janela de safira, sendo redirecionada pelo guia para o detector do equipamento, e é utilizada como referência para os cálculos. O restante da luz refrata para o meio líquido e interage com o solvente e as NPs.

Tanto a luz não refletida quanto a refratada possuem uma frequência característica, sendo que esta última pode variar de acordo com o movimento browniano das NPs. No detector chegam sinais de diferentes fontes de

espalhamento, oriundos do sinal refletido na janela de safira, da diferença de sinal refletido na janela de safira com o sinal das partículas e do sinal refletido nas diferentes NPs. O sinal gerado ao final é processado para fornecer a distribuição de tamanhos. Para efeito de comparação o teste é primeiramente realizado com uma amostra do fluido base e em seguida do fluido base adicionado de NPs.

3.2.2 UV-Vis

A espectroscopia UV-Vis utiliza um espectrômetro ótico *Oceans Optics* USB2000 + XR. A fonte deste equipamento é uma lâmpada halógena (tungstênio e deutério), o que permite uma análise entre 200 nm e 1025 nm (do comprimento de onda UV até o comprimento de onda do IR). O detector possibilita a obtenção de um espectro inteiro de forma rápida.

Da mesma forma como no DLS, é feito um ensaio no líquido base antes de analisar o líquido com as NPs. A medida de absorção é feita comparando-se a solução com as NPs com o fluido base (i.e a interação da nanopartícula com o fluido base reflete na mudança de absorção da amostra). A quantidade de luz absorvida é calculada em termos da densidade ótica (i.e absorbância), conforme a expressão:

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \frac{I}{I_0} \quad (6)$$

Onde I_0 é intensidade incidente e I é a intensidade da luz no comprimento de onda λ que transpassou a amostra. O equipamento é apresentado na figura 12.



Figura 12 - Espectrômetro Óptico.

3.2.3 Agitador magnético

Utilizou-se um agitador magnético para promover a transferência de nanopartículas do óleo para a água, com o objetivo de possibilitar a caracterização por espectroscopia UV-Vis e de espalhamento dinâmico de luz (DLS) das nanopartículas fabricadas em óleo na água após um aquecimento preliminar realizado em um aquecedor portátil, visto que a sua caracterização direta no óleo não é possível. A figura 13 ilustra o agitador magnético.



Figura 13 - Agitador magnético.

Fonte: Autores.

3.2.4 Aquecedor elétrico

Foi utilizado um aquecedor elétrico para aquecer a solução óleo-água, buscando auxiliar na transferência de NPs do óleo para a água. A figura 14 ilustra o equipamento utilizado.



Figura 14 - Aquecedor elétrico.

3.3 Descrição do método de caracterização reológica

3.3.1 Reômetro

O equipamento é calibrado para a realização dos testes e, a temperatura de realização do teste é controlada eletronicamente. Uma temperatura ambiente de 25 °C é mantida. Utiliza-se uma ponta cônica de acabamento fino, que mantém a taxa de deformação constante durante o teste, ou um sistema de cilindros concêntricos para a sua execução. São utilizados em torno de 2 a 10 ml de fluido para o ensaio dependendo do tipo de geometria de teste utilizada. O equipamento a ser utilizado é um reômetro *Discovery DHR-3* híbrido, mostrado na figura 15.



Figura 15 - Reômetro DHR-3 híbrido utilizado para o ensaio reométrico.

O primeiro teste preliminar realizado como prova de conceito utilizou a geometria de teste cônica, ilustrado na figura 16a. Enquanto que os demais testes utilizaram um sistema de cilindros concêntricos como mostra a figura 16b.



Figura 16 - Geometria de teste (a) Cônica e (b) Cilíndrica.

O equipamento opera controlando a rotação da geometria de teste fornecendo informações sobre a interação da geometria com o fluido (e.g. taxa de deformação, torque, e tensão de cisalhamento). O resultado do teste é uma curva de escoamento que correlaciona tensão de cisalhamento aplicada com a taxa de deformação associada. Dessa curva, é possível, também, obter a curva de viscosidade do fluido *versus* taxa de deformação associada.

Primeiramente o fluido puro é ensaiado e, na sequência, o fluido adicionado de NPs. Assim, pode-se observar se a presença de NPs ocasionará alguma mudança nas medições obtidas pelo ensaio. As medições são realizadas ponto a ponto em uma faixa de valores de taxa de deformação que se deseja investigar. Assim, os valores são extrapolados pelo *software* do equipamento que fornece uma curva de tensão cisalhante (τ) por taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) (vide equação 2).

Os valores investigados em cada teste são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 - Faixa de valores investigadas.

Fluido	Faixa de taxas de deformação (1/s)						
	1×10^{-4}	1×10^{-3}	1×10^{-2}	1×10^{-1}	1×10^0	1×10^1	1×10^2
Óleo Mineral	1×10^{-4}	1×10^{-3}	1×10^{-2}	1×10^{-1}	1×10^0	1×10^1	1×10^2
Óleo Vitrea	1×10^{-4}	1×10^{-3}	1×10^{-2}	1×10^{-1}	1×10^0	1×10^1	1×10^2

3.4 Descrição da Metodologia

A produção das NPs utilizou o laser descrito no item 3.1.1. Foram utilizados alvos dos seguintes materiais:

- a. Ouro (Au);
- b. Cobre (Cu);
- c. Bismuto (Bi);
- d. Molibdênio (Mo).

Os coloides foram primeiramente produzidos em água bi-distilada e um óleo mineral comercial fornecido pela União Química Farmacêutica Nacional S/A. Posteriormente, visando a utilização de óleos lubrificantes industriais, como é o caso dos experimentos realizados por YU He-long *et al* (2008), utilizou-se o óleo *Shell Vitrea*TM M. O tempo da ablação é determinado em função do escopo do sistema. Como os tamanhos dos alvos diferem, a quantidade de solvente utilizado em cada ablação varia, e, por isso, o tempo de ablação para cada material também se altera. Ademais, quanto maior o tempo de ablação, maior será a concentração de NPs presentes na solução final.

A movimentação do alvo durante a ablação é feita manualmente de forma aleatória com o intuito de garantir uma ablação homogênea e um aproveitamento melhor do alvo.

O controle da profundidade da coluna de líquido, variável para cada conjunto líquido-alvo metálico, acima do alvo durante a ablação é importante, pois, interfere na obtenção de uma ablação ótima, além de influenciar o fenômeno de respingo que se observa durante os instantes iniciais do processo e que pode molhar a lente, inibindo a continuidade da ablação. A figura 17 mostra a coluna de solvente acima do alvo durante a ablação. Tanto na figura 17 como a figura 18 é visível a formação da pluma de plasma característica que, dentre outros fatores, influencia a geração das NPs.

A caracterização das NPs é obtida pelos métodos DLS e UV-Vis, descritos nos itens 3.2.1 e 3.2.2, respectivamente. Por fim, a caracterização reológica dos nanofluidos é feita com o ensaio de reometria.



Figura 17 - LASiS - é possível observar a coluna de solvente acima do alvo.

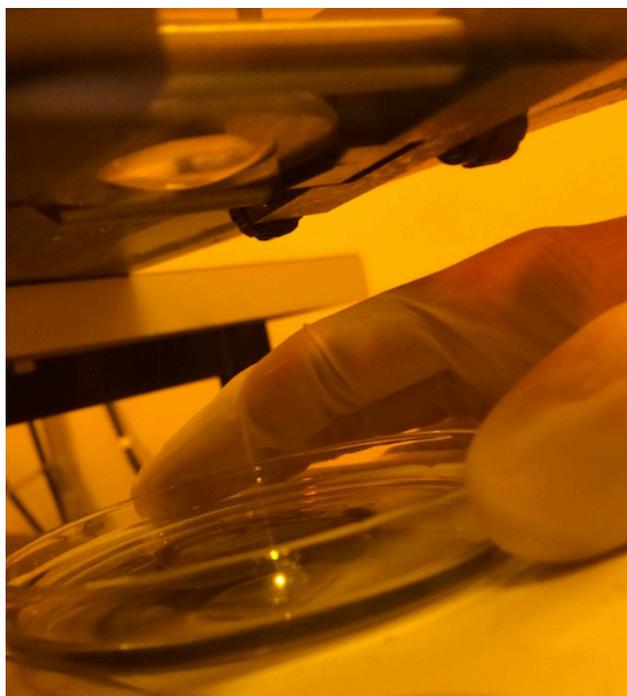


Figura 18 - Incidência do Laser sobre a Amostra.

Os testes preliminares desempenharam dois papéis principais:

1. Prova de conceito: A utilização de nanopartículas em fluidos lubrificantes como aditivos influencia suas propriedades tribológicas e reológicas;
2. Direcionamento: Fornece informações sobre quais e como as nanopartículas influenciam essas propriedades. E ao mesmo tempo, mostram relações que podem ser associadas para outros fluidos.

3.5 Justificativa da Metodologia

Santos *et al* (2012) & De Oliveira (2013) demonstraram que o método *LASiS* constitui alternativa interessante para a produção de nanopartículas metálicas. Assim procura-se utilizar o mesmo método adaptado ao escopo deste projeto haja vista os resultados obtidos por esses pesquisadores.

A utilização de nanopartículas de Cu em fluidos lubrificantes é investigada por YU He-long *et al* (2008). Castañeda *et al* (2015) dissertam sobre a síntese de NPs de bismuto em óleos lubrificantes para testes tribológicos. Por isso, justifica-se a investigação proposta neste projeto de pesquisa, com a utilização de nanopartículas desses materiais. Nota-se que, especificamente, neste projeto não é cogitada a utilização de óleos lubrificantes baseados em petróleo, contudo, busca-se encontrar o mesmo efeito em fluidos lubrificantes diferentes, de base mineral. Caso efeitos tribológicos interessantes sejam observados, em etapa futura serão empregados óleos derivados de petróleo.

É possível obter nanopartículas de Au estáveis por longos períodos de tempo ao se escolher cuidadosamente as condições de trabalho (GIORGETTI, 2012). Por isso, ele pode ser utilizado como uma boa referência e base de comparação de resultados para outros materiais.

O molibdênio, por sua vez, na forma de MoS_2 , é um eficiente composto que reduz o atrito. No entanto, ele não é solúvel em meios orgânicos e só pode ser utilizado na forma de dispersões finas (RASTOGI & YADAV, 2003 *apud* BAKUNIN *et al*, 2004).

Dessa forma, a utilização e possível funcionalização de nanopartículas de Mo em sistemas lubrificantes é interessante. Contudo, a obtenção de MoS₂ na forma de uma nanoestrutura é dificultada sem a utilização de agentes químicos (e.g. surfactantes). Assim, o efeito puro de nanopartículas de Mo é investigado.

Busca-se também mensurar a diferença na concentração dos coloides de NPs e o seu efeito na mudança das suas propriedades. Castañeda *et al* (2015) mostram a influência da concentração de NPs no coeficiente de atrito nos sistemas por eles estudados. Foi observado uma diminuição do coeficiente de atrito com um aumento da concentração de NPs de Bi no óleo lubrificante por eles utilizado.

3.6 Produtos do Projeto

Com o desenvolvimento desse projeto busca-se obter a viabilização da técnica *LASiS* como processo de produção de nanopartículas de forma direta. Não obstante, é almejada a funcionalização de coloides de nanopartículas (*i.e.* nanofluidos) para aplicações em sistemas lubrificantes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O intuito do trabalho foi a investigação de propriedades tribológicas e reológicas de nanofluidos. Dessa forma, realizou-se uma prova de conceito com a intenção de nortear o desenvolvimento do projeto de pesquisa, a respeito da influência das nanopartículas nas propriedades, através de ensaios de reometria.

4.1 Prova de Conceito

Foram produzidas nanopartículas metálicas de Au, Bi, Cu e Mo em óleo mineral por este ser transparente tanto para o laser como para o olho humano. Isto porque, o processo de ablação é mais facilmente controlável (*i.e.* é possível enxergar a concentração de nanopartículas na amostra através da coloração da solução e também o processo de ablação propriamente dito). Um dos métodos que permitem a obtenção da concentração é a medição de massa de nanopartículas produzida por ablação, como salientam Santos *et al* (2012).

Também foram produzidas nanopartículas em água que servem como referência para o comportamento de soluções que contenham nanopartículas desses mesmos materiais em outros fluidos. A figura 19 mostra as amostras de nanopartículas fabricadas em água.

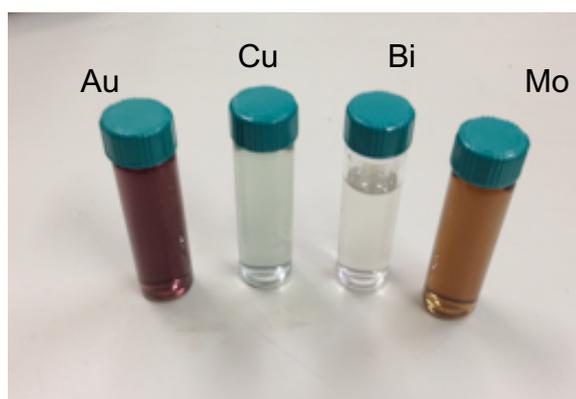


Figura 19 - Amostras da prova de conceito.

O gráfico 1 apresenta os espectros de absorção UV-Vis para a água e água adicionada de NPs realizados.

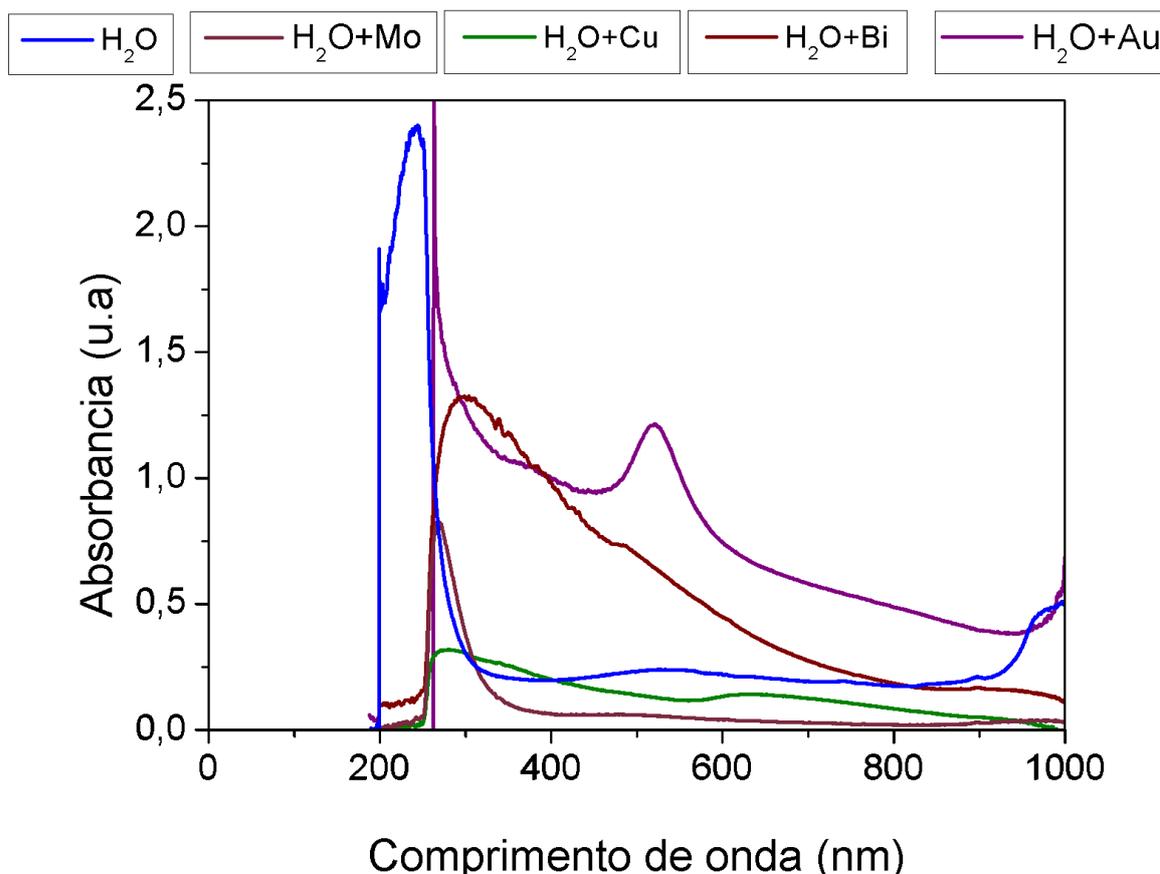


Gráfico 1 - Espectro de Absorção UV-Vis em água.

A presença das nanopartículas muda a banda de absorção UV-Vis. Observa-se um pico em torno de 520 nm para a solução de H₂O com NPs de Au. Este pico se refere ao plásmon do coloide de ouro descrito por Amendola & Meneghetti (2009). Notam-se modificações da banda de absorção características para cada uma das soluções que contêm NPs adicionadas à água.

A partir do espectro de absorção UV-Vis mostrado no gráfico 2, observa-se que a banda de absorção do óleo puro desloca-se à direita de 300 nm quando adicionado de NPs. A banda de absorção de cada coloide é também característica da coloração da suspensão de nanopartículas. Nota-se também no óleo que o gráfico é função da concentração da solução de NPs com a diferença na absorbância das soluções. Contudo, pelo fato das NPs serem diferentes, é difícil verificar a influência da concentração nessa curva.

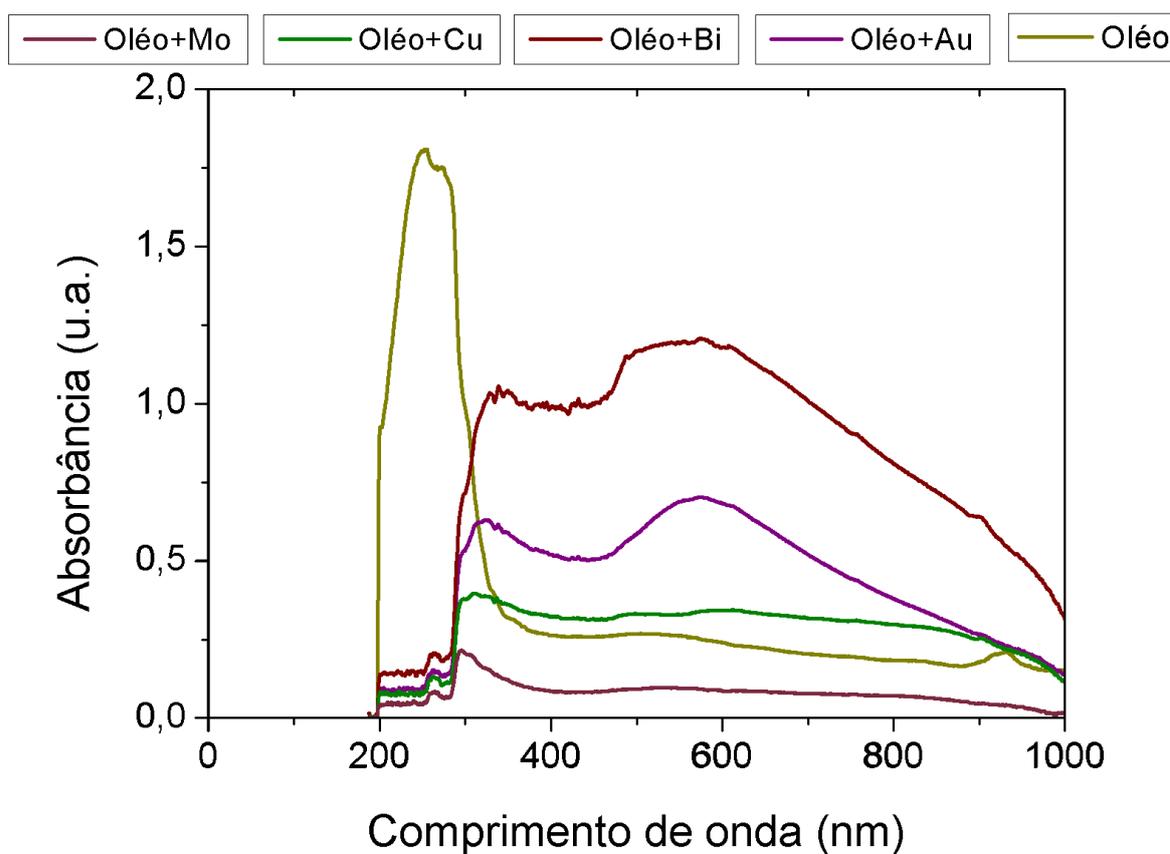


Gráfico 2 - Espectro de Absorção UV-Vis em óleo.

O tempo de ablação, a quantidade de solvente utilizados para o experimento, bem como os parâmetros de fabricação (*i.e.* Potência, Frequência e duração de cada pulso) são dispostos na tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros utilizados na produção de NPs na prova de conceito

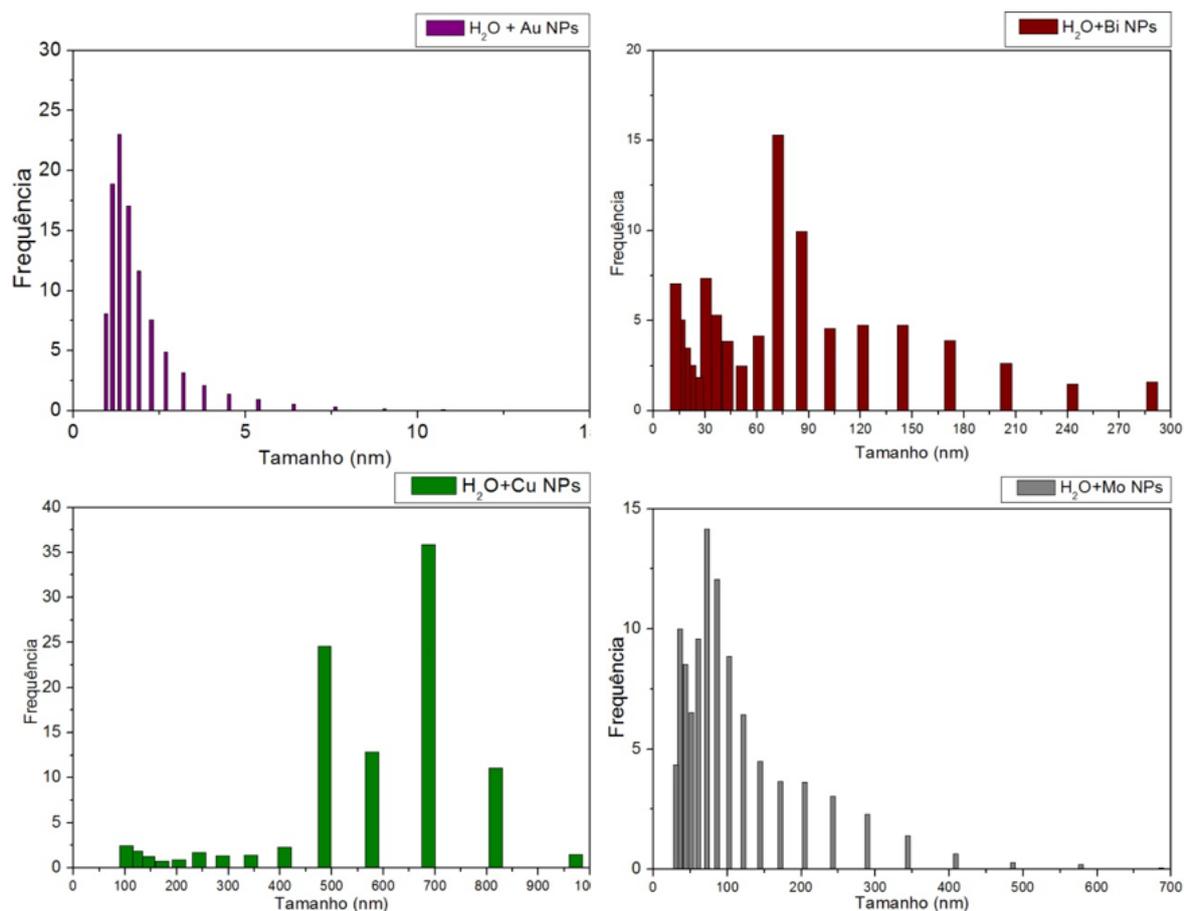
<i>Material</i>	<i>Au</i>	<i>Cu</i>	<i>Mo</i>	<i>Bi</i>
Solvente	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
Tempo de ablação (min)	3	6	8	2
Potência (W)	4,5	4,5	4,5	4,5
Frequência (KHz)	1,5	1,5	1,5	1,5
Duração de pulsos (ns)	200	200	200	200
Quantidade (mL)	10	14	8	10

Solvente	Óleo	Óleo	Óleo	Óleo
Tempo de ablação (min)	2	8	8	4
Potência (W)	4,5	4,5	4,5	4,5
Frequência (KHz)	1,5	1,5	1,5	1,5
Duração de pulsos (ns)	200	200	200	200
Quantidade (mL)	10	12	9	10

Buscou-se manter constante a potência, frequência e duração dos pulsos do laser para conferir uma fabricação normalizada de nanopartículas, facilitando assim, o controle da sua produção. Contudo, a quantidade do fluido de trabalho e tempo de ablação foram ajustados conforme a necessidade. Estes parâmetros foram ajustados devido as diferenças nos tamanhos dos alvos de Au, Bi, Cu e Mo.

A quantidade de fluido de trabalho também variou devido a coluna de fluido acima do alvo necessária para obter uma ablação ótima. É necessário manter uma coluna de líquido suficiente para que a ablação ocorra em meio líquido, evitando a incidência do feixe do laser diretamente na superfície do alvo.

Essa altura também varia de acordo com o meio líquido utilizado, devido as propriedades inerentes de cada meio líquido (e.g. tensão superficial) cujas interações durante a ablação são diferentes para cada conjunto de líquido e alvo utilizado.



**Gráfico 3 - Ensaio DLS das amostras em água.
Fonte: Autores.**

A partir do gráfico 3 é possível mensurar a distribuição dos diâmetros das NPs produzidas. Existem partículas maiores como é indicado nos histogramas, contudo, em número, a sua representatividade é baixa, se comparada com a das partículas menores, com exceção do cobre.

A partir da caracterização ótica, realizou-se o ensaio reométrico nas amostras de óleo, com o intuito de mensurar o efeito das NPs nas suas propriedades. Os resultados são exibidos nos gráficos 4 e 5.

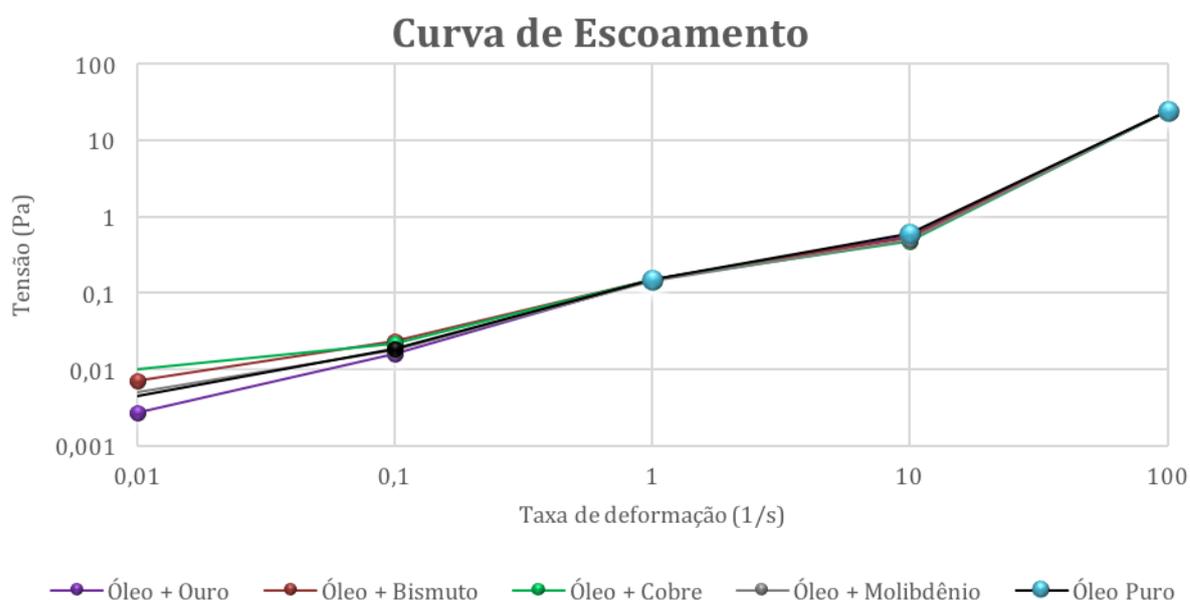


Gráfico 4 - Curva de Escoamento para as amostras em óleo mineral.

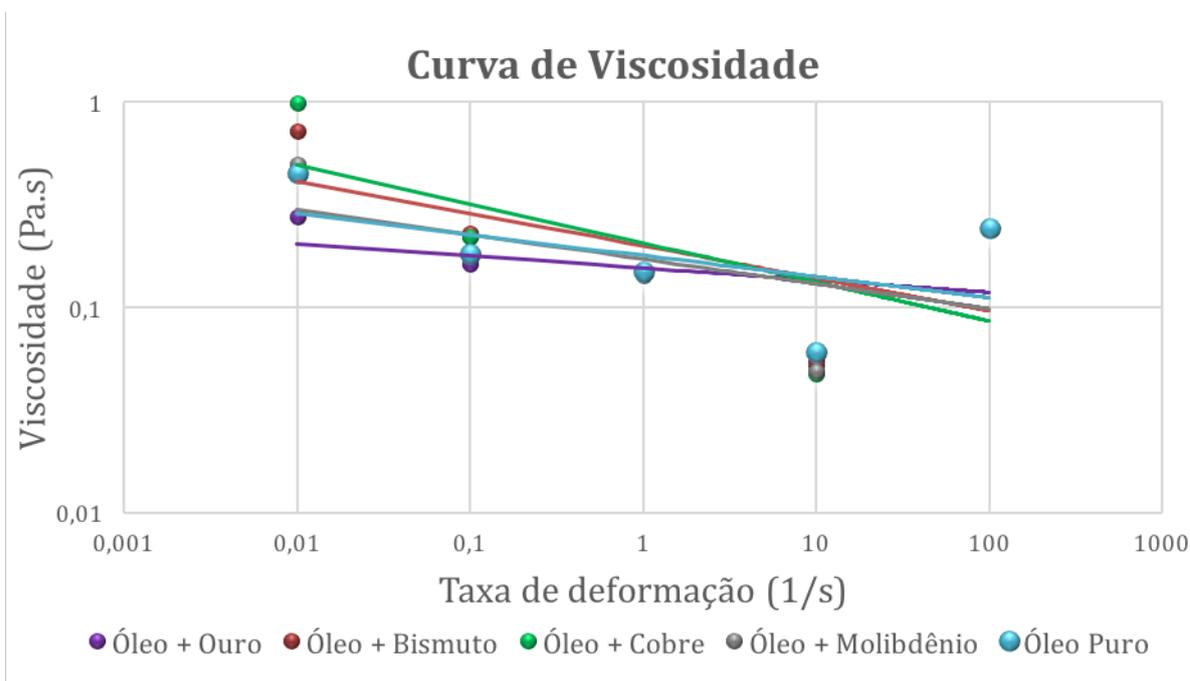


Gráfico 5 - Curva de Viscosidade para as amostras em óleo mineral.

É visível a diferença na curva de escoamento e viscosidade para baixas taxas de deformação (10^{-2} a 10^{-1} s^{-1}). Com isto mostra-se que provavelmente nesta faixa, a presença de NPs no fluido ocasiona uma mudança no seu comportamento, portanto, decidiu-se verificar este efeito em taxas ainda menores (10^{-4} a 10^{-1} s^{-1}). Buscou-se

também aumentar a concentração dos nanofluidos dobrando-se o tempo de ablação para a fabricação de novas soluções para a realização dos testes nessas novas faixas de valores.

Os gráficos 6 e 7 apresentam os resultados obtidos com os ensaios realizados nessas novas faixas de valores. Nota-se que a diferença aumentou para taxas de deformação ainda menores, que se leva a crer que a presença de NPs foi responsável pela mudança na curva. Contudo, é necessário considerar que taxas tão baixas de deformação não são diretamente aplicáveis a condições severas de trabalho, salvo aplicações que permitem baixas taxas de deformação, como é o caso do fresamento de microcanais. Por outro lado, justifica-se a indagação sobre o efeito de NPs em diferentes concentrações em diferentes meios lubrificantes.

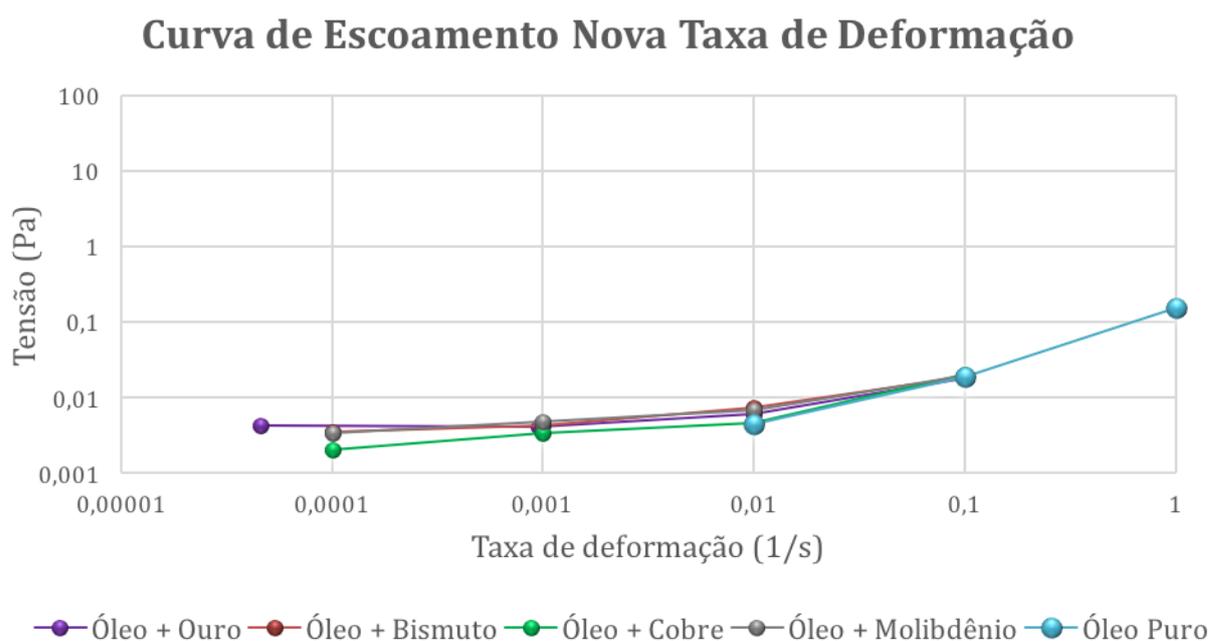


Gráfico 6 - Curva de escoamento nova taxa de deformação de amostras em óleo mineral.

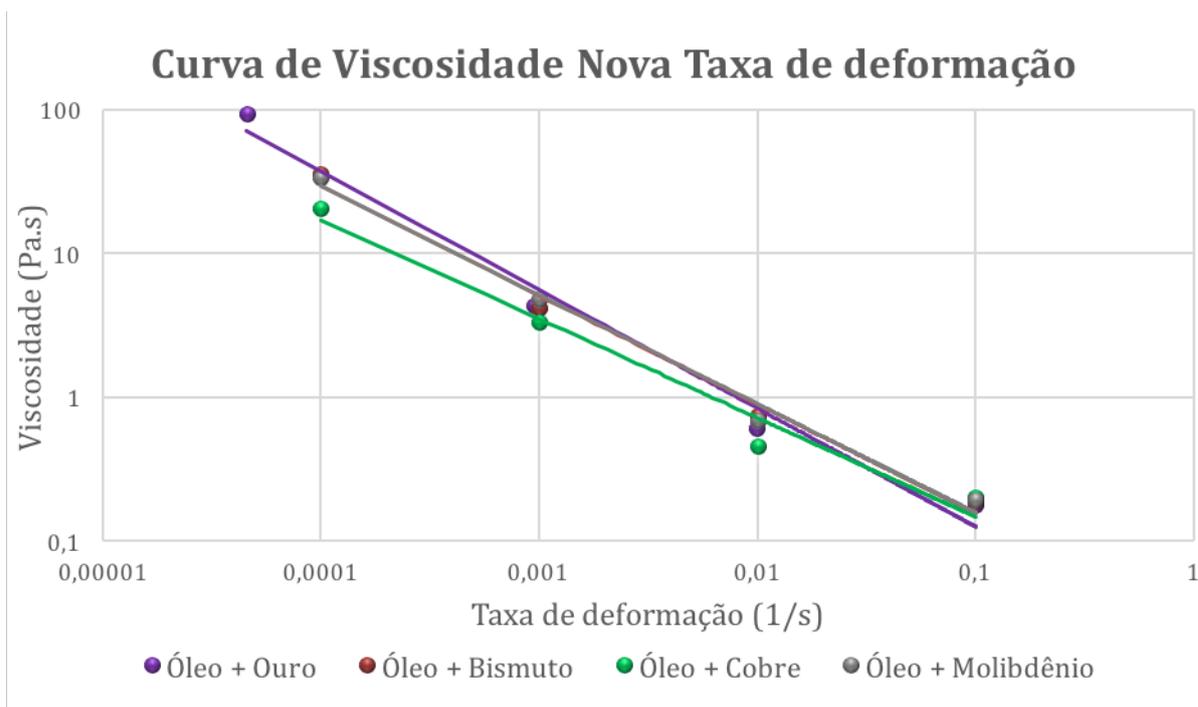


Gráfico 7 - Curva de viscosidade nova taxa de deformação de amostras em óleo mineral.

4.2 Teste com Óleo Shell Vitrea

Foram produzidas nanopartículas metálicas de Au e Cu em óleo Shell Vitrea (especificações técnicas vide anexo A) para a segunda etapa experimental. Escolheu-se este óleo devido aos benefícios em performance por ele fornecido (e.g. boa vida útil – redução de custo de manutenção, proteção contra desgaste e corrosão e conservação da eficiência do sistema) e aplicações como: i. lubrificação de rolamentos industriais e; ii. sistemas fechados de engrenamento industrial. O tempo de ablação, a quantidade de solvente utilizados para o experimento, bem como os parâmetros de fabricação (i.e. potência, frequência e duração de cada pulso) são dispostos na tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros utilizados para produção de NPs

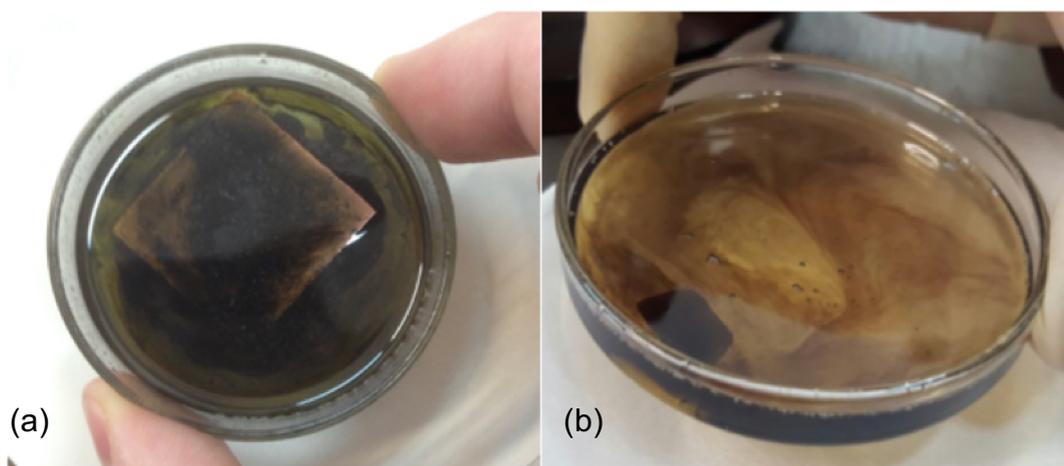
Material	Au	Cu
Solvente	Óleo Vitrea	Óleo Vitrea
Tempo médio de ablação (min)	~30	~30
Potência (W)	4,5	4,5
Frequência (KHz)	1,5	1,5

Duração de pulsos (ns)	200	200
Quantidade (mL)	20	20

Decidiu-se dar continuidade ao experimento com o Cobre, haja vista sua efetividade a ser tribosinterizado em superfícies desgastadas, reduzindo contato metal-metal (BATTEZ *et al*, 2008 *apud* PEÑA-PARÁS *et al*, 2015). E, também, por este ter apresentado o resultado mais discrepante com relação ao óleo mineral no experimento da prova de conceito. Também foi mantido o ouro, por este ser um material de referência, e que servirá como base de comparação dos resultados.

Foi investigado a influência do tempo em repouso após a fabricação do nanofluido adicionado de nanopartículas, verificando a susceptibilidade a agregação destes colóides. As amostras foram deixadas em repouso por cerca de 20 dias, em ambiente com temperatura controlada (cerca de 25°C) sem contato direto com luminosidade. Além das amostras em repouso, foram fabricadas novas amostras e ensaiadas logo após sua fabricação.

A figura 20 ilustra as nanopartículas de Cobre e Ouro que foram produzidas em óleo Vitrea.



**Figura 20 - Amostras de nanopartículas de (a) Cobre e (b) Ouro em óleo Vitrea.
Fonte: Autores.**

Da mesma forma, os gráficos 8 e 9 mostram as curvas de escoamento e de viscosidade das amostras em repouso, respectivamente. Observa-se que para

menores taxas de deformação os pontos divergem daqueles do óleo puro. Esses ensaios objetivaram identificar a influência do tempo nas propriedades do óleo adicionado de NPs, isto por que com o tempo as NPs tendem a aglomerar-se perdendo suas características.

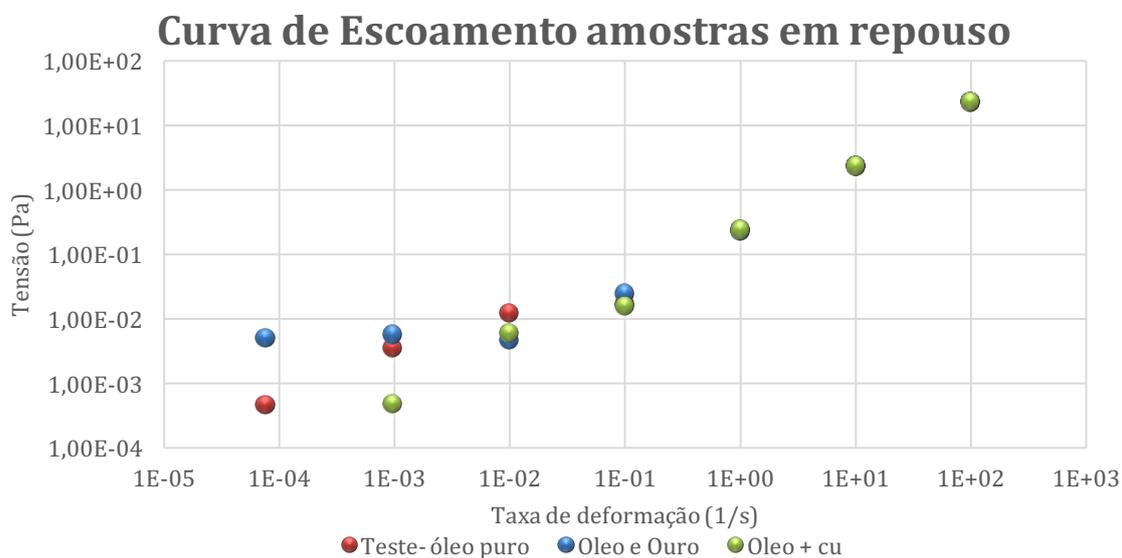


Gráfico 8 - Curva de Escoamento amostras em repouso.

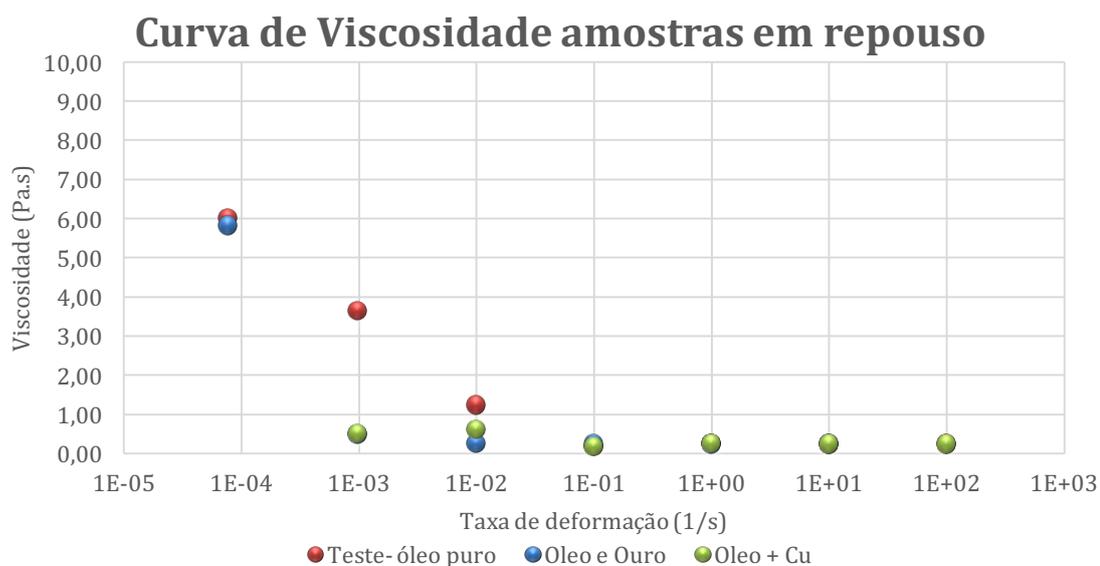


Gráfico 9 - Curva de Viscosidade amostras em repouso.

Ao comparar os gráficos 8 e 9, e os gráficos 10 e 11 é possível observar que o tempo em repouso não influenciou significativamente nas propriedades dos óleos adicionados de nanopartículas. Atribuiu-se essa conservação ao fato de as nanopartículas não aglomerarem nas amostras em óleo da mesma forma como aglomeram em água. A figura 21 mostra a coloração das amostras recém fabricadas e cerca de 20 dias após a fabricação.

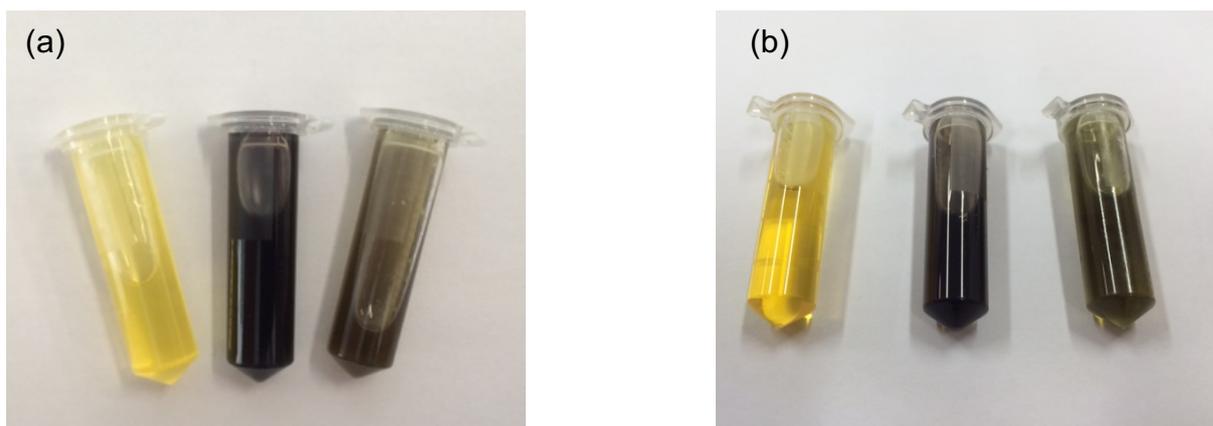


Figura 21 - Coloração das amostras (a) recém fabricadas e (b) cerca de 20 dias em repouso.

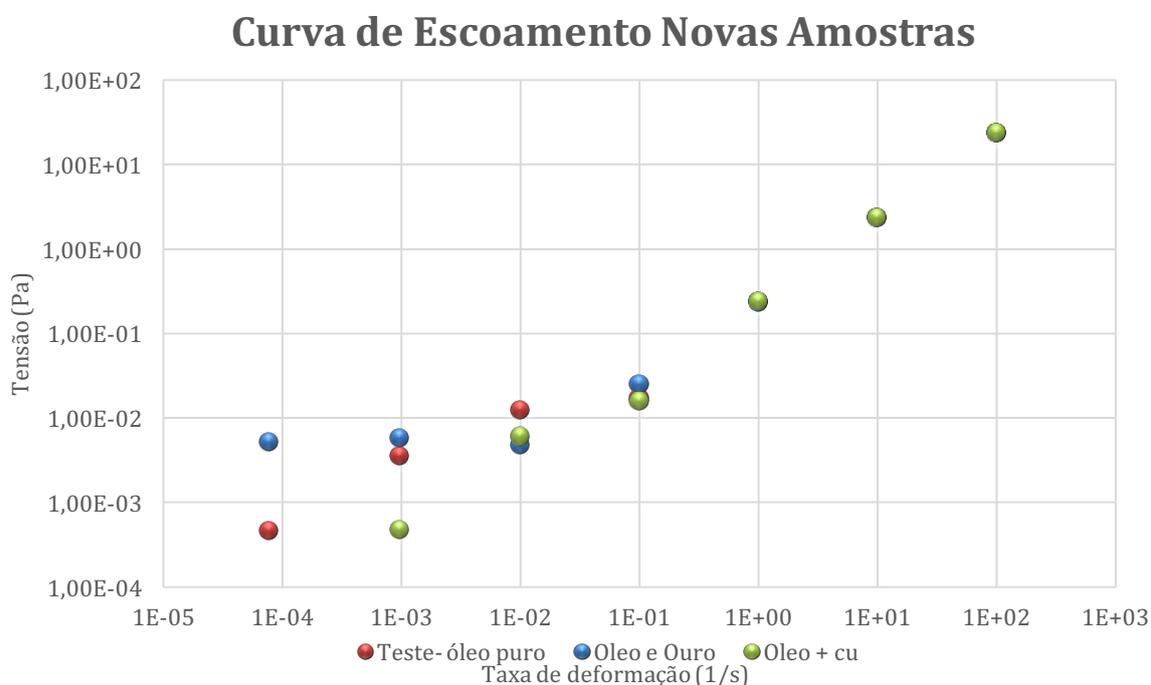


Gráfico 10 - Curva de Escoamento para as novas amostras.

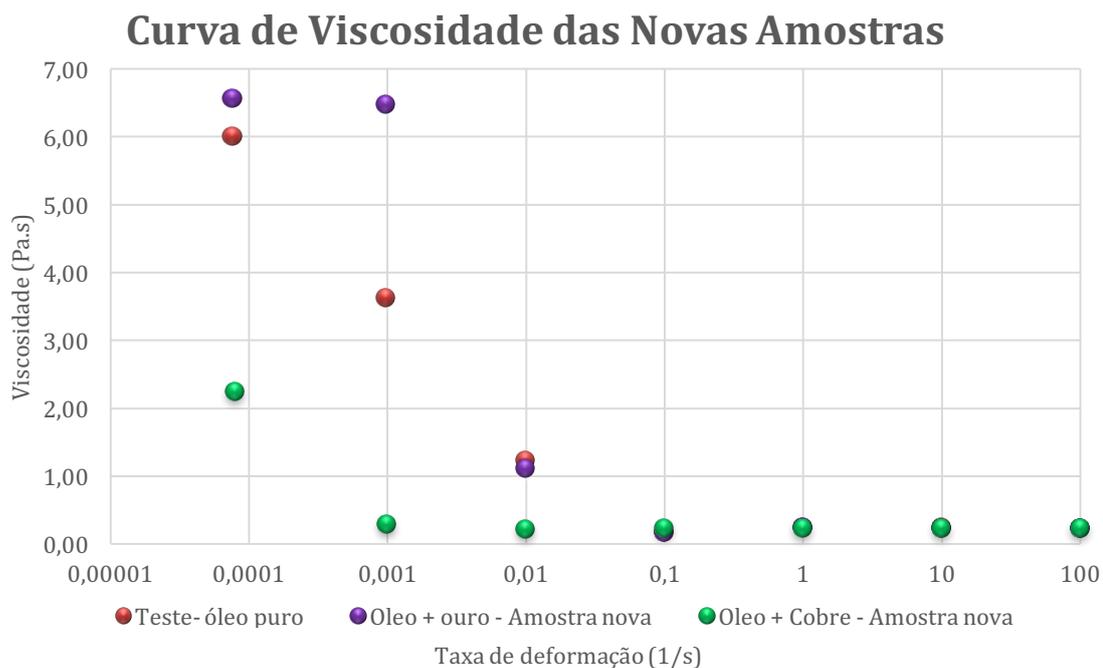


Gráfico 11 - Curva de Viscosidade das novas amostras.

Os gráficos 10 e 11 mostram as curvas de escoamento e de viscosidade, respectivamente, das novas amostras de óleo com nanopartículas de Au e Cu que foram fabricadas e comparadas com as amostras em repouso. Aqui, é possível perceber a diferença na curva causada pela presença de nanopartículas para todos os materiais à baixas taxas de deformação.

A diferença nas curvas de escoamento e de viscosidade dos gráficos 8 e 10, e 9 e 11 para o óleo adicionados de nanopartículas de Cu mostram que as novas amostras de óleo adicionado de nanopartículas de Cu possui menores valores até faixas de taxas de deformação de 10^{-2} s. Para taxas menores os valores divergem. Contudo, nessas faixas, a incerteza de medição e do equipamento são mais significativas na medida das propriedades.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram produzidas nanopartículas por meio da ablação a laser. Foi realizada a caracterização ótica e reológica, incluindo a incorporação de nanopartículas em óleos lubrificantes, tendo em vista buscar alterações em suas propriedades reológicas e tribológicas.

As formas como as nanopartículas podem influenciar as propriedades dos fluidos foram descritas no item 2.4 da fundamentação teórica. Acredita-se que os mecanismos de formação de filme fino e o efeito coloidal sejam preponderantes na modificação das propriedades, haja vista as características que as nanopartículas apresentam e os estudos realizados por YU *et al* (2008), CHOI *et al* (2009), BAO-SEN *et al* (2011), BATTEZ *et al* (2008) e PADGURSKAS *et al* (2013).

Os ensaios de reometria informam o comportamento e característica dos fluidos utilizados e a influência das nanopartículas nesses fluidos. Informam também o comportamento newtoniano ou não-newtoniano que os fluidos possuam. A partir desses ensaios, foram obtidas as curvas de escoamento e de viscosidade dos fluidos lubrificantes analisados.

Uma análise aprofundada da influência das nanopartículas nos fluidos lubrificantes basearia-se na obtenção de curvas de coeficiente de atrito em função do produto da velocidade pela viscosidade, dividido pela carga aplicada. A esse tipo de curva atribui-se o nome de curva de Stribeck e, ela fornece informações sobre o regime de lubrificação existente em um sistema.

Com a obtenção do comportamento da variação da viscosidade em função da presença de nanopartículas em um fluido lubrificante, torna-se possível inferir sobre a forma como essa alteração na viscosidade modificara o regime de lubrificação de um sistema, mostrado pela curva de Stribeck.

Contudo, no desenvolvimento desse projeto, não se teve acesso aos equipamentos que fornecem as curvas de Stribeck para os sistemas lubrificantes estudados. Dessa forma, a teoria envolvendo a sua obtenção foi sucintamente explicada.

Assim, de acordo com os resultados aqui apresentados, a fabricação de nanopartículas pelo método de ablação a laser constitui método eficaz para a produção de nanopartículas em meio líquido, como também é salientado por Santos *et al* (2012), Amendola & Menghtti (2009), e De Oliveira (2013).

As amostras de coloides fabricadas são polidispersas, com distribuições de tamanho variadas de acordo com os materiais utilizados, e foram caracterizadas por meio das técnicas de espalhamento dinâmico de luz, espectroscopia UV-Vis e ensaios de reometria. As técnicas óticas permitiram a análise da formação e presença de nanopartículas na solução após a ablação, enquanto que os ensaios de reometria forneceram a forma pela qual essas nanopartículas interferem nas propriedades de fluidos lubrificantes, especificamente, a água, o óleo mineral e o óleo Vitrea.

Foram fabricadas nanopartículas de Au, Bi, Cu e Mo em água e óleo mineral para uma análise inicial, seguido da produção de nanopartículas de Au e Cu com maior concentração em óleo mineral, como prova de conceito da influência das nanopartículas nas propriedades do óleo mineral. Na sequência, após a escolha do novo óleo lubrificante, que levou em consideração a sua aplicabilidade prática na indústria bem como as suas características e especificações técnicas, o óleo Vitrea foi utilizado para fabricação de nanopartículas de Au e Cu.

O cobre foi o material que provocou maior variação na viscosidade a baixas taxas de deformação entre a curva padrão do óleo mineral e a curva do óleo adicionado de nanopartículas (vide gráficos 7, 9 e 11). Neste contexto, o Au pode ser utilizado como um material de referência para se fazer comparações com outros materiais e fluidos, devido as características singulares que apresenta. Analisando-se os resultados, a prova de conceito verificada neste trabalho está em acordo com a literatura, porém, ainda não é suficiente para corroborar os dados que apontam para bons resultados em aplicações como aditivo em óleos lubrificantes, o que seria uma sugestão para trabalhos futuros.

De acordo com os resultados obtidos, fica evidente a influência da presença de nanopartículas no óleo Vitrea na alteração da curva de escoamento e da viscosidade nos testes realizados. Neste sentido, o objetivo do trabalho foi alcançado. Contudo, a análise foi realizada localmente e a baixas taxas de deformação, o que não é

suficiente para sugerir a sua utilização em aplicações industriais. Ainda é necessária a realização de um maior número de testes a fim de garantir reprodutibilidade e maior confiabilidade aos resultados obtidos.

Conclui-se que os objetivos do trabalho foram atingidos e, a guia de sugestão para complementação do estudo aqui realizado, no item 5.1 são enunciadas sugestões para trabalhos futuros.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Propõe-se a realização de estudos visando a complementação do projeto desenvolvido com a realização de mais testes reométricos com os fluidos lubrificantes aqui utilizados com diferentes concentrações de nanopartículas dos mesmos materiais aqui utilizados de modo a verificar a influência da concentração destas nas propriedades desses fluidos.

A obtenção da curva de Stribeck para os fluidos estudados auxiliaria no entendimento da influência das nanopartículas no tipo de regime de lubrificação existente em sistemas lubrificantes. E, ao mesmo tempo, forneceria informações sobre a efetividade da utilização de nanopartículas como aditivos em fluidos lubrificantes para a redução do atrito e do desgaste.

Não obstante, a realização de ensaios de microscopia eletrônica forneceria informações complementares sobre as nanopartículas fabricadas nesses fluidos lubrificantes e a sua interação com esses fluidos.

REFERÊNCIAS

- AMENDOLA, Vincenzo & MENEGHETTI, Moreno. ***Laser Ablation Synthesis in Solution and Size Manipulation of Noble Metal Nanoparticles***. Phys. Chem. Chem. Phys., 2009.
- AMENDOLA, Vincenzo & MENEGHETTI, Moreno. ***What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?*** Phys. Chem. Chem. Phys., 2013.
- BAKUNIN, V. N. *et al.* ***Synthesis and application of inorganic nanoparticles as lubricant components – a review***. Journal of Nanoparticle Research, 2004.
- BAO-SEN, Zhang *et al.* ***Cu nanoparticles effect on the tribological properties of hydrosilicate powders as lubricant additive for steel-steel contacts***. Tribology International vol. 34, pg. 878-886, 2011.
- BASS, M., DECUSATIS, C. *et al.* ***Handbook of optics: Optical properties of materials, non-linear optics, quantum optics***. McGraw-Hill, 2009.
- BATTEZ, Hernández *et al.* ***CuO, ZrO NPs as antiwear additive in oil lubricants***. Wear Magazine vol. 265, pg. 422-428 Elsevier, 2008.
- BATTEZ, M. *et al.* ***Wear prevention behavior of nanoparticle suspension under extreme pressure conditions***. Wear vol. 263, pg. 1568-1574, 2007.
- BAYER, R. G. ***Mechanical Wear Prediction and Prevention***. New York: Marcel Dekker, 1994, 657 p.
- BORN, M. & WOLF, E. ***Principles of Optics***. 7 ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
- CASTAÑEDA, M. Flores *et al.* ***Bismuth nanoparticles synthesized by laser ablation in lubricant oils for tribological tests***. Journal of Alloys and Compounds, 2015.

CHINAS-CASTILLO, F. *et al.* **Mechanism of action of colloidal solid dispersions.** Transactions of ASME 2003; 125: 552-7.

CHOI, Y. *et al.* **Tribological behavior of copper nanoparticles as additives in oil.** Current Applied Physics 2009; 9:e124-7.

DA CRUZ, Ana Cristine Bonato. **Testes de viscosidade com óleos e com água.** Relatório – UTFPR Campus Curitiba, 2012.

DE OLIVEIRA, Vinicius Silva, **Propriedades Ópticas de nanopartículas de Vanádio Produzidas por Ablação a Laser,** Dissertação de Mestrado, 2013.

GIORGETTI, Emilia, *et al.* **Stable gold nanoparticles obtained in pure acetone by laser ablation with diferente wavelenghts.** Nanoparticle Res., 2012.

HARNOY, Avraham, **Bearing Design in Machinery – Engineering Tribology and Lubrication,** 2003.

HIOKI, Daniel. **Influência dos Parâmetros de Corte no Fresamento HSM sobre o Desempenho Tribológico do Aço AISI H13 Endurecido.** Ed. revisada. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.

HUCHTCHINGS, I. M. **Tribology – Friction and Wear of Engineering Material.** 1ed. London: Edward Arnold, 1992, 273 p.

LORAZO, P., LEWIS, L. J. & MEUNIER, M. **Thermodynamic pathways to melting, ablation and solidification in absorbing solids under pulsed laser irradiation.** Physical Review B, 73, p.13418, 2006.

MARTIN, J. M., OHMAE, N. **Nanolubricants.** John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, 2008.

PADGURSKAS, Juozas *et al.* **Tribological properties of lubricant additives of Fe, Cu and CO nanoparticles.** Tribology International, vol. 60, pg. 224-232, 2013.

PADGURSKAS, Juozas *et al.* ***Tribological properties of mineral oils modified with mettalic nano-particles.*** Proceedings of the 5th International Scientific Conference, BALTRIB 2009. Lithuanian University of Agriculture, Kaunas, Akademija 2009, 69-76.

PAWLAK, Z. *et al.* ***The tribochemical and micellar aspects of cutting fluids.*** Trib. Int. 38, 2005.

PEÑA-PARÁS, Laura *et al.* ***Effect of CuO and Al₂O₃ Nanoparticles aditivies on the Tribological behavior of fully formulated Oils.*** Wear vol. 332, 333. Pg. 1256-1261, 2015.

QIAN, J., *et al.* ***Study on lubrication properties of modified nano ZnO in base oil.*** China Pet. Process. Petrochem. Technol. 13, 2011.

ROSA, Ramon Gabriel Teixeira. **Caracterização de nanopartículas de Bi produzidas por ablação a laser.** Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014.

RASTOGI, R. B., YADAV, M. ***Suspension of molybdenum-sulphur complexes in paraffin oil as extreme pressure lubricants.*** Tribol. Int., 2003.

SANTOS, Miguel Grissai *et al.* **SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS POR ABLAÇÃO A LASER: CONTROLE DA PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE VANÁDIO COLOIDAL PARA APLICAÇÕES EM BIOENSAIOS.** CONEM 2012, São Luís, Brasil: 2012.

SCHRAMM, Gebhard. ***A Practical Approach to Rheology and Rheometry.*** 2ed. Gebrueder HAAKE GmbH, Alemanha, 1998.

SELWAY, Nicola & STOKES, Jason R. ***Insights into the dinamics of oral lubrication and mouthfeel using soft tribology: Differentiating semi-fluid foods with similar reology.*** Food Research International pg 423 – 431, ELSEVIER, 2013.

SIEGMAN, A. E. **Lasers**. Mill Valey: University Science Books, 1986.

TARASOV, S. *et al.* **Study of friction reduction by nano Cu additives to motor oil**. *Wear Magazine*, 252:63-9, 2002.

TAHA-TIJERINA, J. *et al.* **Multifunctional nanofluids with 2D nanosheets for thermal and tribological management**. *Wear* vol. 302, pg. 1241-1248, 2013.

THYAGARAJAN, K., GHATAK, A. **Lasers: Fundamentals and Applications**. 2ed
New York: Springer, 2010.

XIUJUAN, X., YINKGE, K. & GUANGBIN, Y. S. **Preparation and evaluation of tribological properties of Cu nanoparticles surfasse modified by tetradecyl hydroxamic acid**. *Tribology Letters* 46, 2012.

YU, He-long *et al.* **Tribological properties and lubricating mechanisms of Cu nanoparticles in lubricant**. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 18, 2008.

ANEXO A – CATÁLOGO SHELL VITREA



Previous Name: **Shell Vitrea M**

Shell **Morlina S1 B**

Industrial Bearing & Circulating Oils

- **RELIABLE PROTECTION**
- **INDUSTRIAL APPLICATION**
- **WATER SHEDDING**

Shell Morlina S1 B oils are high performance oils designed to provide excellent protection for most industrial bearing and circulating oil system applications, particularly those processes where water shedding (demulsification) is important for the life of the equipment. Meets the most basic requirements of the Morgan and Danieli standards for common bearing oils.

Performance Benefits

- **Good oil life – Maintenance saving**

Shell Morlina S1 B oils use carefully chosen components to help provide consistent performance and protection throughout the maintenance interval.

- **Reliable wear & corrosion protection**

Shell Morlina S1 B oils help prolong the life of bearings and circulating systems through:

- Good water separation characteristics that help ensure that critical oil films are retained between highly loaded parts.
- Good air release characteristics to minimize cavitation and associated damage to circulating pumps.
- Helps protect against corrosion, even in the presence of water.

- **Maintaining system efficiency**

Shell Morlina S1 B oils are blended with high quality, solvent refined base oils that promote good water separation and air release to ensure the efficient lubrication of the machines and systems.

Applications

- **Machine circulation systems**
- **Oil lubricated bearings**

Suitable for most plain and rolling element bearings in general industrial applications.

- **Roll-neck bearings**

- **Enclosed industrial gear systems**

Low or moderately loaded enclosed gears where EP performance is not required.

Paint Compatibility

Shell Morlina S1 B oils are compatible with seal materials and paints normally specified for use with mineral oils.

Specification and Approvals

Shell Morlina S1 B oils meet the requirements of:

- Morgan MORGOIL® Lubricant Specification (New Oil Rev. 1.1)
- Danieli Standard Oil 6.124249.F
- DIN 51517-1 – Oil Type C

MORGOIL is a registered trademark of the Morgan Construction Company.

Health and Safety

Guidance on Health and Safety is available on the appropriate Material Safety Data Sheet, which can be obtained from your Shell representative.

Protect the Environment

Take used oil to an authorized collection point. Do not discharge into drains, soil or water.



Advice

Advice on applications not covered in this leaflet may be obtained from your Shell representative.

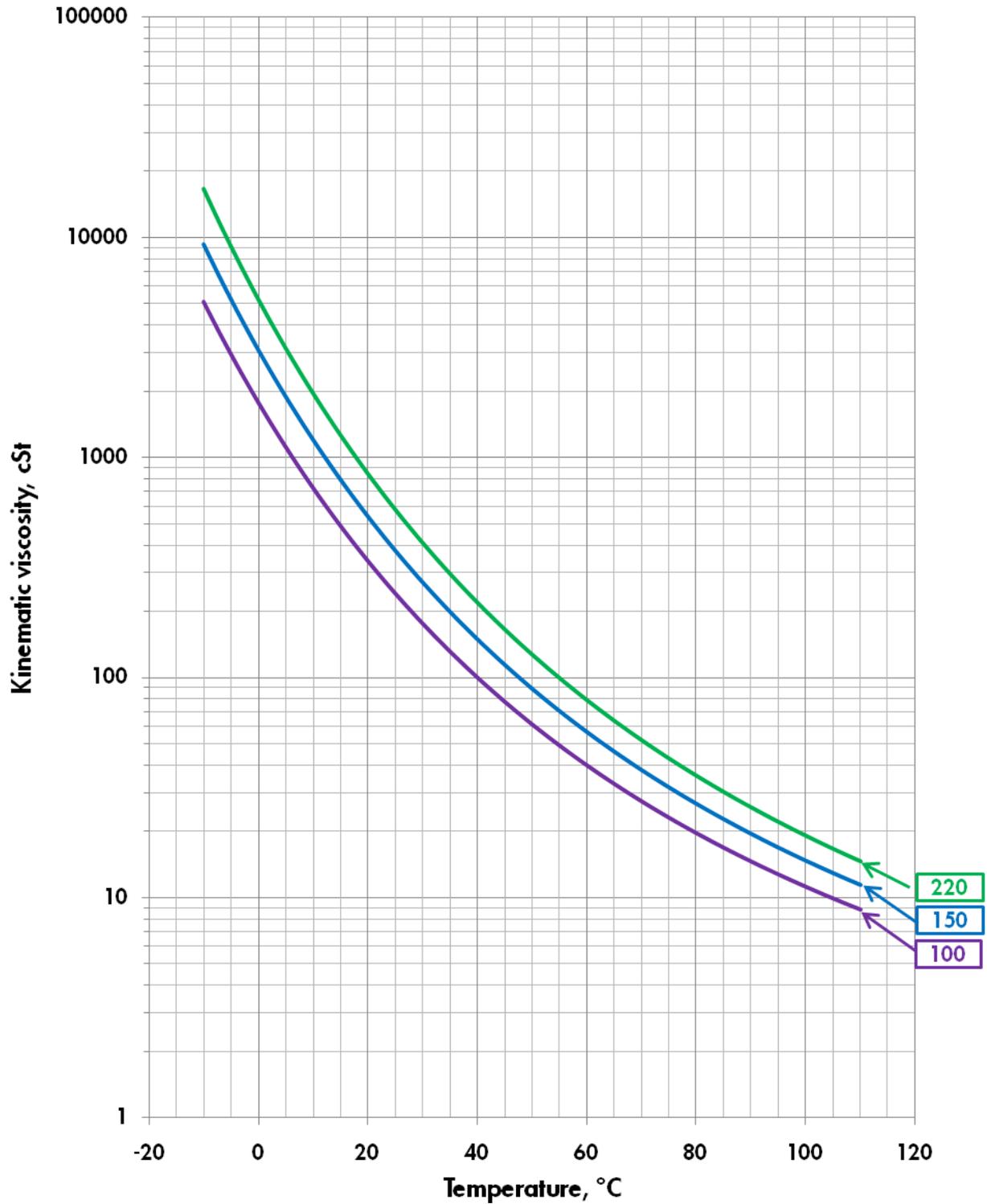
Typical Physical Characteristics

Shell Morlina S1 B		100	150	220	320	460	680
ISO Viscosity Grade		100	150	220	320	460	680
Kinematic Viscosity	ASTM D 445						
at 40°C	mm ² /s	100	150	220	320	460	680
at 100°C	mm ² /s	11,2	14,8	19,2	24,6	31,0	37,0
Density at 15°C	kg/m ³	877	882	887	891	896	910
ISO 12185							
Viscosity Index	ISO 2909	95	95	95	95	95	80
Flash Point COC	ISO 2592	243	225	249	255	260	300
Pour Point	ISO 3016	-9	-6	-6	-6	-6	-3
Rust, Distilled Water	ASTM D 665A	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass
Emulsion Test, minutes	ASTM D1401	10	10	10	20	30	30

These characteristics are typical of current production. Whilst future production will conform to Shell's specification, variations in these characteristics may occur.



Viscosity - Temperature Diagram for Shell Morlina S1 B





Viscosity - Temperature Diagram for Shell Morlina S1 B

