

ESTUDO DA VIABILIDADE DA ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÍNDIO (In) UTILIZADAS COMO ADITIVOS EM ÓLEOS LUBRIFICANTES, ATRAVÉS DO ENSAIO *PARTICLE SIZING* E *POTENTIAL ZETA*.

E.H.V. Sousa, eduardo.sousa@ifal.edu.br¹
F.A.O. Fontes, franciscofontes@uol.com.br³
E.E.B. Almeida, evertelvis@gmail.com^{1,2}

¹Instituto Federal de Alagoas – IFAL, Coruripe, AL, Brasil,

²Estácio FIR – Recife, PE, Brasil.

³Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN, Natal, RN, Brasil.

Resumo: A crescente demanda por produtos com maior performance, menor custo de fabricação, menos impactantes ao meio ambiente que sejam mais eficientes energeticamente, têm fomentado pesquisas em diversas áreas da nanociência e nanotecnologia (N&N), visando sobrepujar estas limitações ou agregando as principais vantagens dos nanocompósitos e nanofluidos (NF) os quais tem sido extensivamente aplicados nas indústrias. O objetivo deste trabalho foi estudar as características de nanolubrificantes (NL) aditivado com nanopartículas (NPs) de índio (In), para poder contribuir com a redução significativa do tamanho, peso e custos dos sistemas de transferência de calor, tendo estes uma melhor estabilidade mecânica e melhores propriedades em regime de lubrificação limite. A adição de nanopartículas (NPs) ao óleo base tem a tendência predominante de sedimentação e formar um composto bifásico, onde este resultado sofre considerável influência da temperatura e do meio. O conhecimento da aglutinação e tamanho de partículas do composto é fundamental para o estudo da performance do nanolubrificantes (NLs). Para estes fins, após a aquisição das NPs de In, foram preparados três NLs distintos, adicionando-se 0,3 g/L aos óleos de compressores de refrigeração herméticos o ISO68, ISO32, e o Polioester (POE). Após o processo de preparação foram realizados os ensaios cronológicos de sedimentação e ensaios de *Particle Sizing* e *Potential Zeta* para garantir e comprovar a eficácia da aditivação.

Palavras-chave: NPs de In, *Particle Sizing* e *Potential Zeta*.

1. INTRODUÇÃO.

O potencial zeta (ζ) é uma propriedade física que pode ser obtida a partir de fenômenos decorrentes do movimento das partículas em relação ao meio em que estão dispersas.

Neste contexto cinético é introduzida a eletroforese, que é um dos fenômenos mais avaliados quando se pretende realizar a medição do potencial zeta (ζ).

A eletroforese é um dos efeitos eletrocinéticos que ocorrem em consequência da existência de cargas elétricas na superfície das partículas, sendo definida como o movimento de partículas carregadas, imersas em um líquido, sobre a influência de um campo elétrico externo. A velocidade eletroforética, v_e (ms^{-1}), é a velocidade durante o fenômeno da eletroforese e a mobilidade eletroforética, μ_e ($\text{m}^2\text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), é a magnitude da velocidade dividida pela magnitude da intensidade do campo elétrico. A mobilidade pode assumir valores positivos ou negativos; o primeiro caso ocorre quando as partículas se movem na direção do potencial mais baixo, o eletrodo negativo, e o segundo caso quando as partículas se movem na direção do potencial mais alto, o eletrodo positivo.

A configuração cinética do sistema, no qual se deseja medir o potencial ζ , é atingida com a aplicação de um campo elétrico através de um eletrólito. Sujeitas a este campo, as partículas carregadas eletricamente e suspensas na solução tendem a se deslocar na direção do eletrodo de carga oposta. Este movimento é dificultado pela existência de forças viscosas que atuam sobre as partículas e tendem a se opor a este deslocamento. Quando estas duas forças atuantes assumem mesmo valor em módulo, mesma direção e sentidos opostos, elas passam a atingir o equilíbrio e as partículas passam a fluir com velocidade constante.

Como já descrito anteriormente, a mobilidade eletroforética (vE) exatamente a velocidade da partícula sujeita a um campo elétrico aplicado e sua magnitude depende diretamente da intensidade do campo elétrico, da constante dielétrica do meio (ϵ), do potencial zeta (ζ) e da viscosidade do meio (η).

Uma vez determinado o valor da mobilidade eletroforética, o valor do potencial zeta (ζ) pode ser diretamente obtido através da Eq.1.

$$vE = \frac{2\epsilon\zeta f(ka)}{3\eta} \quad (1)$$

sendo:

$f(ka)$ = variável função de Henry, que pode assumir os valores 1,5 e 1,0.

O primeiro é referido como a aproximação de Smoluchowski, que ocorre quando o objeto de estudo se trata de meios aquosos e concentrações moderadas de eletrólitos e o segundo é atribuído a uma aproximação de Hückel, que se aplica ao caso de pequenas partículas em meios de baixa constante dielétrica.

O princípio do potencial zeta (ζ) é bastante utilizado quando se pretende estudar a estabilidade de partículas coloidais dispersas em diferentes sistemas líquidos. Esta nomenclatura está associada à habitual representação desta técnica pela letra minúscula do alfabeto grego, zeta (ζ). O potencial ζ não pode ser diretamente medido, sendo seu valor calculado a partir da mobilidade eletroforética e da aplicação de modelos teóricos.

O modelo descrito para a aplicação da teoria é baseado na formação de uma dupla camada elétrica em torno das partículas quando imersas em uma determinada solução.

Cada partícula dispersa adquire uma carga de superfície que afetará a distribuição dos íons na região interfacial que a envolve, levando à formação de uma camada cuja configuração se diferencia do restante da solução. Como consequência desta distribuição, existirá próxima à superfície, um aumento na concentração dos íons de carga oposta à carga da partícula, acarretando a formação de uma dupla camada elétrica em torno da partícula, como ilustrado na Fig. 1.

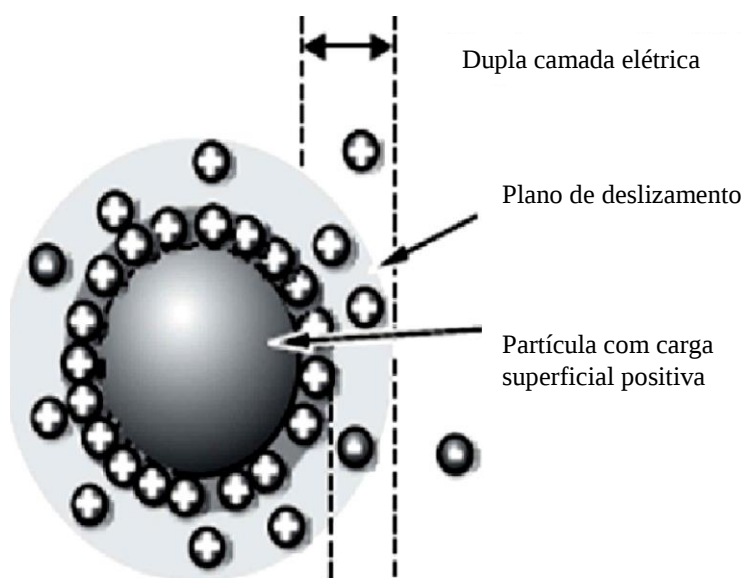


Fig.1– Representação esquemática da formação da dupla camada elétrica circundando uma partícula.

Se a partícula se move pela solução, seja por influência da força da gravidade ou pelo movimento aleatório devido aos choques com as moléculas do fluido, a camada formada também acompanha o movimento, como se fosse parte integrante da partícula. Esta dupla camada consiste de duas regiões; uma interna, onde os íons estão fortemente ligados e uma externa, onde a ligação é fraca e a distribuição dos íons é determinada pelo equilíbrio dos movimentos térmicos aleatórios e das forças eletrostáticas.

A primeira região é conhecida como camada de Stern e a segunda como camada difusa. Na camada difusa existe um contorno imaginário onde íons e partículas formam uma entidade estável; este contorno é o plano de deslizamento e o potencial num ponto deste contorno, que se move como parte da partícula, é o potencial zeta.

A grande maioria das partículas que são postas em contato com determinados fluidos adquirem uma carga elétrica superficial, portanto, o potencial zeta é uma propriedade física importante e útil neste contexto, pois pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de diferentes sistemas. Partícula em suspensão com um elevado potencial zeta (ζ) seja positivo ou negativo, se repelem e, portanto não se observa a formação de aglomerados. Se, no entanto, as partículas suspensas possuem baixo valor de potencial zeta (ζ), a dispersão não resiste à agregação, pois não há forças suficientes

para evitar que as partículas se juntem e formem os aglomerados. Em geral, suspensões com potencial zeta mais positivo do que + 30 mV ou mais negativo do que -30 mV são consideradas estáveis, pois nestes casos as partículas nas dispersões sobrepujam a tendência natural de se agregar.

A aglomeração das NPs tem como força motriz o choque aleatório das partículas e as cargas superficiais de cada partícula que faz com que ocorra uma atração mútua entre partículas. Esta densidade de cargas superficiais é conhecida como potencial zeta (ζ). Em qualquer suspensão coloidal estável, todas as interações interpartículas são repulsivas. O movimento devido à temperatura das partículas resulta em certa frequência de colisão e diferentes taxas de coagulação em sistemas instáveis. No caso de coagulação lenta, somente algumas colisões resultam na formação de dímeros, no entanto, se a atração superar a repulsão, cada colisão provoca a aderência das partículas na coagulação rápida. Íons podem se aproximar desta camada carregada das partículas tornando-as repulsivas, desta forma não ocorrem choques, agregação, e a estabilidade da suspensão é mantida. Porém existe um ponto ótimo em que as partículas com íons estão com força máxima de repulsão, ou seja, existe um pH ótimo onde o potencial zeta (ζ) das partículas é máximo. Normalmente, o aumento do pH é diretamente proporcional ao aumento o potencial zeta da superfície da partícula, então a força eletrostática repulsiva entre as partículas se torna suficiente para prevenir a atração e colisão entre partículas causadas pelo movimento browniano.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS:

Além de serem monitorados continuamente através da inspeção visual, desde a fase de preparação, a estabilidade mecânica das amostras deverá ser comprovada cientificamente por experimentos realizados pelo equipamento ZetaPALS. A aglomeração das NPs tem como força motriz o choque aleatório das partículas e as cargas superficiais de cada partícula que faz com que ocorra uma atração mútua entre partículas. Esta densidade de cargas superficiais é conhecida como potencial zeta (ζ). Em qualquer suspensão coloidal estável, todas as interações interpartículas são repulsivas.

Após ter passado por estes procedimentos de mistura é realizado a análise por um medidor de Potencial Zeta (ζ) para a verificação da estabilidade e aglomeração das NPs, também são usados na estabilização do fluido.

Para obter informações que dizem respeito à estabilidade das amostras, medidas de potencial zeta (ζ) foram realizadas as medidas, com apenas 1(um) ml de cada solução de NL para a realização dos ensaios. A Fig.2 (a), (b), (c) e (d) apresenta componentes e equipamento utilizados neste ensaio. As medidas foram realizadas utilizando-se o ZetaSizer Nanoseries da Malvern Instruments. Como as medidas foram realizadas em triplicata possibilitando o cálculo do desvio-padrão.



(a) Equipamento e PC

(b) Equipamento

(c) Sonda

(d) Receptáculo

**Fig. 2. Equipamento Zeta Pals e componentes utilizados nos ensaios de estabilidade mecânica.
(Foto: Fabricante)**

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

Após a realização dos experimentos, com os devidos cuidados de depuração dos resultados e procedimentos executados de modo a garantir a repetitividade dos ensaios aqui demonstrados, segue os dados encontrados onde foram registrados e serão apresentados nas seções a seguir.

3.1. Análise do Potencial Zeta

As amostras de NLs após preparação foi retirada uma pequena quantidade para medidas de potencial zeta (ζ). Para evitar flutuações nos valores mensurados, foram realizadas três medidas e o valor médio da triplicata foi calculado. A magnitude do potencial zeta (ζ) dá uma indicação do potencial de estabilidade do sistema em estudo. A Tab. 1 mostra o valor do potencial (ζ), em mV, para cada amostra com sua respectiva média.

Tab. 1 – Valores de potencial ζ

NL	POTENCIAL ZETA (ζ) (mV)
Óleo ISO68 + In	-1,45
Óleo ISO32 + In	-1,22
POE + In	7,69

Substituindo os valores da Tabela 4.1 foi obtida a expressão do desvio padrão σ , o valor da variância é igual ao desvio elevado ao quadrado, portanto, enquanto o desvio padrão tem a unidade de medida igual a unidade de medida original da variável, a variância apresenta a unidade de medida elevada ao quadrado.

3.2. Tamanhos de Partículas (Aglomeração) *Particle Sizing*.

Substituindo os resultados obtidos, o valor de σ obtidos para as aglomerações terá o valor do desvio padrão elevado ao quadrado é a variância, portanto, enquanto o desvio padrão tem a unidade de medida igual à unidade de medida original da variável, a variância apresenta a unidade de medida elevada ao quadrado, como ilustrado na Tab. 2.

Tab. 2 –Valores de *Particle Sizing* das amostras ISO68, ISO32 e POE, respectivamente.

NL	AGLOMERAÇÃO
Óleo ISO68 + In	366,8
Óleo ISO32 + In	371,0
POE + In	3964,4

Este ensaio revelou para a amostra um valor médio de 366 nm como efetivo diâmetro para o óleo ISO32 e para a amostra de In com o óleo ISO68 tem 371,8 de diâmetro efetivo. Comparando-se estes resultados com a especificação do fabricante (50 nm médio de diâmetro de cada NP), percebe-se que a amostras de In não apresentam aglomerações significativas. Porém o NLs composto com o óleo POE, demonstra instabilidade, apresentando como diâmetro mínimo por varreduras o valor de 3964,4 nm que é um valor muito maior que o tamanho de uma NP. O resultado indica que acontecem várias aglomerações no composto.

Percebemos neste ensaio que as partículas do NLs com o óleo ISO32 e In tendem a continuar dispersas mesmo após a aplicação do potencial elétrico, enquanto que as partículas com o óleo POE tendem a se aglomerarem em torno do potencial, o que pode comprovar a instabilidade mecânica.

Porém através do ensaio de *Particle Sizing* realizado no POE sem aditivação encontra um efetivo diâmetro de 42,3 nm e o ensaio de Potencial Zeta no mesmo óleo com aditivação de NP de In, percebe-se que não há significativa variação deste potencial como pode ser evidenciado através da Fig. 3.

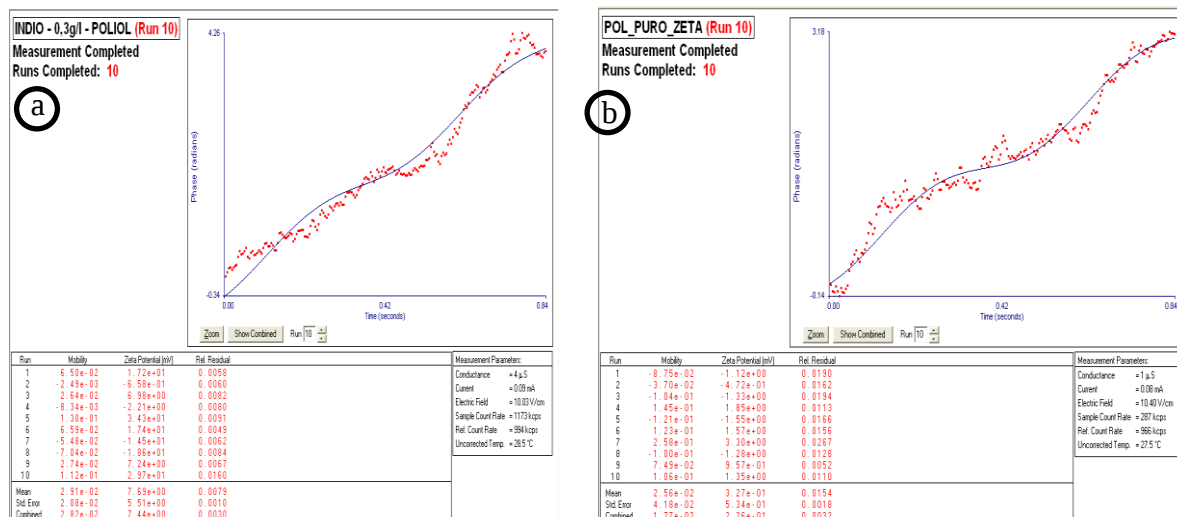


Fig. 3: Ensaio *Particle Sizing*. (a) POE + In; (b) POE.

4. CONCLUSÕES.

Os resultados encontrados para a os ensaios de atração/repulsão (zeta potencial e *Particle Sizing*) demonstraram que o comportamento do óleo ISO68, ISO32 e POE e os compostos utilizando as NPs de In investigados apresentam dentro do esperado com este ensaio revelou para a amostra um valor médio de 366 nm como efetivo diâmetro para o óleo ISO32 e para a amostra de In com o óleo ISO68 tem 371,8 de diâmetro efetivo. Comparando-se estes resultados com a especificação do fabricante (50 nm médio de diâmetro de cada NP), percebe-se que a amostras de In não apresentam aglomerações significativas. Porém o NLs composto com o óleo POE, demonstra instabilidade, apresentando como diâmetro mínimo por varreduras o valor de 3964,4 nm que é um valor muito maior que o tamanho de uma NP. O resultado indica que acontecem várias aglomerações no composto.

Percebemos neste ensaio que as partículas do NLs com o óleo ISO32 e In tendem a continuar dispersas mesmo após a aplicação do potencial elétrico, enquanto que as partículas com o óleo POE tendem a se aglomerarem em torno do potencial, o que pode comprovar a instabilidade mecânica.

5. REFERÊNCIAS

- Chandrasekar, M., Suresh, S., Chandra Bose, A., 2010. Experimental investigations and determination of thermal conductivity and viscosity of Al₂O₃/water nanofluid. *Exp. Therm. FluidSci.* 34, 210 - 216.
- Chen, H., Ding, Y., He, Y., Tan, C., 2007. Rheological behavior of ethylene glycol based titania nanofluids. *Chem. Phys. Lett.* 444, 333 - 337.
- Cho, is., Jung, j.y. lubrication characteristics of a rotary compressor used for refrigeration and airconditioning systems (the influence of alternative refrigerants). *journal of mechanical science and technology* 24 (4) (2010) 851-856.
- Choi, S.U.S., 1995. Developments and Applications of non-Newtonian Flows, ASME FED, vol. 66, p. 99-105.
- Duangthongsuk, W., Wongwises, S., 2009. Effect of thermophysical properties models on the predicting of the convective heat transfer coefficient for low concentration nanofluid. *Int. Commun. Heat Mass* 35, 1320 -1326.
- Hamilton, R. L.; Crosser, O. K. (1962). Thermal Conductivity of Heterogeneous Two Component Systems. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, p. 187-191.
- Li, Q., Xuan, Y., Jiang, J. & Xu, J. W. (2005). Experimental investigation on flow and convective heat transfer feature of a nanofluid for aerospace thermal management. *Journal of Astronautics*, 26, 391–394 (in Chinese).
- Pastoriza-Gallego, M.J., Casanova, C., Legido, J.L., Pi-neiro, M.M., 2011. CuO in water nanofluid: influence of particle size and polydispersity on volumetric behavior and viscosity. *Fluid Phase Equil.* 300, 188 - 196.
- Salinas, S. R. A. (2005). Einstein e a teoria do movimento browniano (Einstein and the theory of the Brownian movement). *Revista Brasileira de Ensino da Física*, v. 27, p. 263-269.
- Timofeeva, E.V., Yu, W., France, D.M., Singh, D., Routbort, J.L., 2011. Nanofluids for heat transfer: an engineering approach. *Nanoscale Res. Lett.* 6, 182.
- Yang, Y., Zhang, Z. G., Grulke, E. A., Anderson, W. B. & Wu, G. (2005). Heat transfer properties of nanoparticle-in-fluid dispersions (nanofluids) in laminar flow. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48, 1107–1116
- Yu, W., France D.M., Choi S.U.S., Routbort J.L., (2007), “Review and Assessment of Nanofluid Technology for Transportetion and Other Applications”, USA, ANL/ ESD/07-9.
- Yu, W., France, D.M., Routbort, J.L., Choi, S.U.S., 2008. Review and comparison of nanofluid thermal conductivity and heat transfer enhancements. *Heat Tran. Eng.* 29, 432 - 460.
- Zhu, D., Li, X., Wang, N., Wang, X., Gao, J., Li, H., 2009. Dispersion behavior and thermal conductivity characteristics of Al₂O₃ and H₂O nanofluids. *Curr. Appl. Phys.* 9, 131-139.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Instituto Federal de Alagoas o apoio e incentivo ao trabalho.

7. RESPONSABILIDADE AUTORAL

“O(s) autor(es) é(são) o(s) único(s) responsável(is) pelo conteúdo deste trabalho”.

STUDY OF THE FEASIBILITY OF THE ADDITION OF INDIAN NANOPARTICLES (In) USED AS ADDITIVES IN LUBRICATING OILS, THROUGH THE PARTICLE SIZING AND POTENTIAL ZETA TEST.

E.H.V. Sousa, eduardo.sousa@ifal.edu.br¹
F.A.O. Fontes, franciscofontes@uol.com.br³
E.E.B. Almeida, evertelvis@gmail.com^{1,2}

¹Instituto Federal de Alagoas – IFAL, Coruripe, AL , Brasil,

²Estácio FIR – Recife, PE, Brasil.

³Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN, Natal, RN, Brasil.

Abstract: *The increasing demand for products with higher performance, lower manufacturing cost, less impactful to the environment that are more energy efficient, have fostered research in various areas of nanoscience and nanotechnology (N&N), aiming at overcoming these limitations or adding the main advantages of nanocomposites and nanofluids (NF) which have been extensively applied in the industries. The objective of this work was to study the characteristics of nanolubrificantes (NL) added with nanoparticles (NPs) of indium (In), to be able to contribute with the significant reduction of the size, weight and cost of heat transfer systems, which have better mechanical stability and better lubrication limit properties. The addition of nanoparticles (NPs) to the base oil has the predominant tendency of sedimentation and to form a biphasic compound, where this result suffers considerable influence of temperature and medium. The knowledge of the agglutination and particle size of the compound is fundamental for the study of the performance of nanolubrificantes (NLs). For these purposes, after the acquisition of In NPs, three different NLs were prepared, adding 0.3 g/L to hermetic refrigeration compressors oils ISO68, ISO32, and Polioester (POE). After the preparation process the chronological sedimentation tests and assays of Particle Sizing and Potential Zeta were carried out to guarantee and prove the effectiveness of the additives.*

Keywords: *Of In NPs, Particle Sizing and Potential Zeta.*