

Estudo do comportamento das propriedades térmicas do óleo de algodão após a adição de nanopartículas de grafeno

Matheus G. de Ataíde^{1*}, Jose A. G. de Sousa², Claudio G. do Nascimento¹, Wisley F. Sales¹

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Mecânica, Av. João Naves de Ávila, 2121, Uberlândia, MG, 38400-089, Brasil.

² Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina, Av. dos Pioneiros, 3131, Londrina, PR, 86036-370, Brasil.

*matheus.ataide@ufu.br

Resumo

Na última década, a indústria vem tentando formular lubrificantes biodegradáveis com características superiores dos usuais baseados em óleo mineral. Assim, além da catálise natural, os óleos vegetais são promissores candidatos como lubrificantes a fim de atingir a sustentabilidade ambiental. Sabe-se que a natureza pode fornecer uma gama muito maior de matérias-primas para a fabricação de óleos do que a indústria petroquímica. Esta variedade de matérias-primas, somada aos novos métodos e processos modernos de refino, possibilitam a eliminação dos problemas dos óleos vegetais de antiga tecnologia, como a resinificação, a viscosidade aumentada e o desenvolvimento de acidez. Os nanofluidos são novas classes de fluidos projetadas por dispersão de materiais em escala nanométrica (nanopartículas, nanofibras, nanotubos, nanorods, etc) na faixa de 1 a 100 nm em fluidos à base de água deionizada, mineral, ésteres ou óleos vegetais. O objetivo deste trabalho é estudar a influência da adição de nanopartículas de grafeno no óleo vegetal de algodão sobre as propriedades térmicas. As grandezas analisadas foram: condutividade térmica, viscosidade dinâmica, viscosidade cinemática e massa específica. Os valores médios apresentaram uma tendência do aumento da condutividade térmica quando foram adicionadas nanopartículas de grafeno. Houve alteração na viscosidade cinemática e dinâmica quando foi adicionado as nanopartículas de grafeno.

Palavras-chave: *óleo de algodão, propriedades térmicas, nanopartículas de grafeno, lubrificantes biodegradáveis*

Introdução

Desde o século passado são reconhecidas as propriedades lubrificantes dos óleos vegetais. No entanto, sua utilização não era disseminada devido à necessidade de estabilização das emulsões. Por isso, os óleos vegetais eram, até então, utilizados principalmente em aplicações comuns aos óleos integrais. Os óleos de base vegetais, em comparação aos minerais, são mais compatíveis com a pele humana, além de reduzir a formação de vapor, fumaça e diminuir o risco de incêndios nas máquinas (segurança e saúde) (Araújo Junior et al., 2017).

Outras alternativas pesquisadas para reduzir os impactos ambientais causados pelos óleos a base de petróleo incluem lubrificantes sintéticos, sólidos e de origem vegetal. Devido ao potencial do óleo vegetal, há a possibilidade de serem produzidos novos produtos que mantenham propriedades semelhantes em comparação aos produtos totalmente sintéticos e derivados de matrizes de origem fóssil (Campanella, 2010). As aplicações dos óleos vegetais são as mais variadas; economia e ecologia não precisam andar necessariamente na contramão, podendo-se gerar um círculo virtuoso; observa-se que a utilização óleos vegetais de última geração é extremamente vantajosa para a saúde dos operadores e para o meio-ambiente (Dumont e Narine, 2007).

Os óleos vegetais e seus derivados são utilizados como alimentos, produtos de beleza, tratamentos de pele, tintas, vernizes e lubrificantes, e são conhecidos desde os primórdios da história humana (Kuroda, 2006).

Segundo Bondiloli (2003), as principais vantagens dos óleos vegetais são: (i) Eles são mais compatíveis com a pele

humana do que os óleos minerais, e também têm uma tendência reduzida à formação de vapor, névoa e fumaça, além de ter um ponto de fulgor maior, reduzindo o risco de incêndio nas máquinas; (ii) Têm moléculas polares que funcionam como se fossem ímãs e se alinham à superfície do metal, formando um filme lubrificante capaz de suportar grandes tensões superficiais, facilitando a usinagem e melhorando a vida das ferramentas. (iii) As moléculas dos óleos minerais não são polares, e por esse motivo a sua capacidade lubrificante é inferior à dos óleos vegetais. Isso também é uma vantagem quando se deseja maior produtividade; (iv) Assim como os óleos minerais, os óleos vegetais não podem ser queimados, apesar de poluir menos o ambiente. Porém, a principal vantagem ecológica dos óleos vegetais, ao contrário dos óleos de base mineral é que sua matéria-prima é degradável, poluindo muito menos o meio ambiente. Eles podem também ser reutilizáveis, como os de base mineral.

O objetivo deste trabalho é investigar a influência da adição de nanopartículas de grafeno no óleo de algodão em relação as propriedades térmicas. As grandezas analisadas foram: condutividade térmica, viscosidade dinâmica, viscosidade cinemática e massa específica

Metodologia

Neste trabalho, foram analisadas as propriedades térmicas do óleo de algodão quando adicionado nanopartículas de grafeno. Os resultados obtidos foram comparados com o óleo puro. Os testes ocorreram de forma aleatória para que o ensaio não ficasse em uma condição

tendenciosa que causasse influência nos resultados como, por exemplo, devido a erros sistemáticos. Em todos os experimentos foram realizados teste, replica e treplica.

O óleo de algodão é utilizado em processos industriais e na alimentação humana e animal, sendo obtido de sementes de *Gossypium herbaceum* (algodão) pelo processo de extração e refino. Possui alta estabilidade e está disponível também com aditivos antioxidantes, aditivos de veículos e aromas.

As nanopartículas de grafeno utilizadas neste estudo foram produzidas na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e doadas pelo Projeto “MGgrafeno – Produção de Grafeno a Partir da Esfoliação Química de Grafite Natural e Aplicações” para esta pesquisa. Esse projeto tem as parcerias da Companhia de Desenvolvimento Econômico de Minas Gerais (CODEMIG), do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) e da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Uma breve descrição das principais características das nanopartículas de grafeno, fornecida pelo fabricante, é apresentada na Tab. 1.

Tabela 1: Características das nanopartículas de grafeno

Técnica	Parâmetro	Resultado
Espectroscopia Raman	N	6-10
	La [nm]	52 ± 6
	nD [10 ¹⁰ cm ⁻²]	Não detectável
Termogravimetria -TGA	Carbono [%]	98
	T [°C]	760
	FWHM	115
Granulometria por difração a laser	Tamanho [µm]	0,8
	Tamanho [µm]	6,4
Difração de raios X	Lc [nm]	52
	C [nm]	0,671
	L _a [nm]	439
	α [nm]	0,246

Onde N é o número de camadas, L_a é o tamanho de cristalito no plano, n_D a densidade superficial dos defeitos pontuais, T representa a temperatura de combustão, FWHM largura à meia altura. “Tamanho” se refere, respectivamente, as modas do primeiro e segundo componentes da distribuição. L_c, C, L_a e α se referem, respectivamente a espessura de grão, parâmetro de rede fora do plano, largura de grão e parâmetro de rede no plano.

Neste trabalho, foi utilizado uma concentração volumétrica de 0,1 %v.v⁻¹ de grafeno diluído no fluido de corte.

Basicamente, as massas das amostras de nanopartículas foram mensuradas em uma balança da marca Gehaka (BK500). A dispersão das nanopartículas foi promovida pela utilização de um ultrasonicador Sonic-Mill (1790 W, 20 kHz, 45% de amplitude), durante 4 horas. Nenhum tratamento químico ou adição de surfactante foi realizado nas misturas. Após a síntese, as amostras foram acondicionadas em um recipiente fechado e mantidas no laboratório para caracterização das propriedades termofísicas. A Fig. 1

apresenta o óleo de algodão puro e com adição de nanopartículas de grafeno.

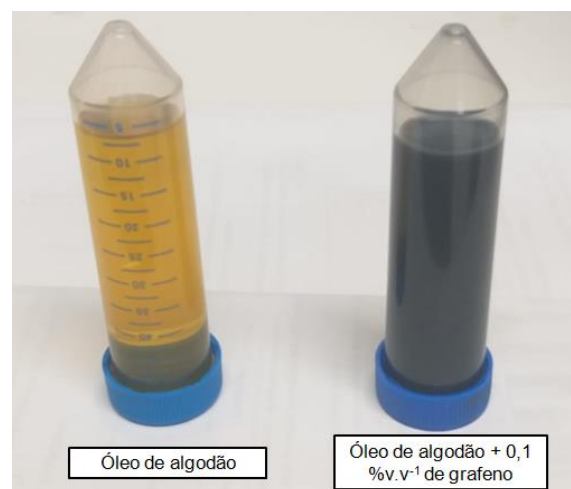


Figura 1: Óleos vegetais utilizados nesta pesquisa

Para a medição da condutividade térmica foi utilizada um condutivímetro da marca Linseis, modelo THB-1, que se baseia na técnica da ponte quente, o qual permite a medição de condutividade térmica, difusividade térmica e calor específico de vários materiais, desde sólidos, líquidos, pós e pastas. As principais partes do equipamento são a sonda feita de uma resistência de fio de níquel isolada com kapton, que funciona como uma fonte de calor contínua, e também serve de sensor de temperatura.

Neste experimento foi utilizado um banho térmico, para garantir a temperatura constante, uma cuba de aço inox em que a amostra da mistura foi colocada, o condutivímetro e um computador com o programa de aquisição dos dados. A sonda foi inserida na amostra da mistura contida na cuba de inox ligada a um banho térmico. A medição foi automática, e realizada através de um software em um computador acoplado, sendo realizadas 10 medições por ciclo e de 2 a 3 ciclos por amostra. O condutivímetro fornece medições totalmente automáticas, sendo controladas pelo software THB Measurement. A faixa de temperatura utilizada foi de 10°C a 60°C. O valor final da condutividade foi a média aritmética dos resultados obtidos.

A viscosidade dinâmica, assim como a massa específica, foi medida em um viscosímetro rotacional, modelo Stabinger TM SVMTM 3000, de bancada, do fabricante Anton Paar, o qual possui uma geometria cilíndrica com tubos concêntricos. De acordo com Flores (2016), o princípio físico de operação do viscosímetro é uma modificação do sistema Couette, com um tubo externo de rotação rápida e outro de medição interna, com rotação mais lenta. Neste equipamento a pequena célula de medição da viscosidade contém um tubo em rotação com velocidade constante, sendo esse tubo preenchido com a amostra. Dentro do equipamento, um outro tubo com um ímã integrado (rotor) flutua envolvido pela amostra. Devido à sua baixa densidade, o rotor é mantido na posição central dentro do tubo pela força centrípeta. A medição da viscosidade é baseada em um torque de 50 pico-Nm e na velocidade do rotor e das forças de cisalhamento da amostra, necessitando de pequenos volumes de amostra, aproximadamente 2,5 ml. O ímã dentro do rotor cria um campo de corrente induzida,

com um momento de frenagem exato em função da revolução. Após se iniciar a medição, o rotor atinge uma velocidade constante. Isso é determinado pelo equilíbrio entre o efeito da frenagem da corrente induzida e as forças de cisalhamento da amostra.

Para a medição da massa específica, o equipamento contém uma célula de medição que opera de acordo com o princípio de oscilação do tubo em “U”, sendo as duas células de medição de viscosidade e massa específica preenchidas pela amostra, operando simultaneamente. A temperatura foi controlada pelo próprio equipamento, sendo as medições realizadas nas temperaturas de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 °C. As amostras foram injetadas no equipamento, e o cálculo da viscosidade dinâmica feito a partir da velocidade do rotor. Simultaneamente, o equipamento obteve valores de viscosidade dinâmica, viscosidade cinemática e massa específica.

Resultados

A caracterização do óleo de algodão puro e da mistura foi realizada com o objetivo de avaliar as propriedades termofísicas, consistindo em medições de condutividade térmica e viscosidade. A massa específica também foi obtida experimentalmente durante a medição de viscosidade, uma vez que o equipamento forneceu os dados experimentais de viscosidade dinâmica, viscosidade cinemática e massa específica. A Figura 2 apresenta os resultados da condutividade térmica do óleo de algodão e da mistura óleo de algodão + grafeno. As temperaturas de medição foram 25 e 50 °C.

Percebe-se que não houve mudanças drásticas do comportamento da condutividade térmica dos óleos quando a temperatura foi alterada (de 25 para 50 °C).

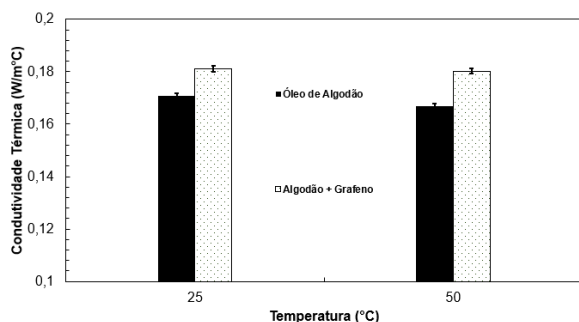


Figura 2: Comportamento da condutividade térmica dos óleos utilizados

A Tab. 2 apresenta o a diferença (aumento/redução) percentual média e estatística da condutividade térmica no óleo de algodão quando misturado com as nanopartículas de grafeno. Observe que os valores médios apresentaram uma tendência do aumento da condutividade térmica quando foram adicionadas nanopartículas de grafeno. O incremento médio foi observado à temperatura de 50 °C (em média 7,39 %). Resultados semelhantes foram encontrados por Shukla e Aiey (2015), para fluidos com adição de nanopartículas de diamante funcionalizado dispersos em óleo de transformador, com ácido oleico como dispersante. Os autores obtiveram 14,5% de incremento na condutividade térmica para 0,12 wt%, a 40°C.

Yu et al., (2011) afirmou que as razões para o incremento na condutividade térmica de óleos que contêm adições de nanopartículas de grafeno ocorre devido a alta condutividade térmica do mesmo, cerca de 3300 W/mK, e também ao reduzido tamanho das nanopartículas, 5 - 10 nm e a alta área superficial. Dessa forma, todos esses fatores ajudam a melhorar a condutividade da mistura. Todas as comparações apresentaram diferença estatística significativa (p-value < 0,05).

Tabela 2: Incremento médio da condutividade térmica

Temp	Comparação	Diferença	p-value
25 °C	Óleo de algodão → Mistura: Óleo de algodão + Grafeno	5,71%	0,0003
50 °C	Óleo de algodão → Mistura: Óleo de algodão + Grafeno	7,39%	0,0001

Podemos analisar também os resultados em função das propriedades lubrificantes dos óleos aplicados, nesse caso, a viscosidade. A viscosidade deve ser suficientemente baixa para permitir uma boa circulação do fluido e suficientemente alta de modo a permitir uma boa aderência do fluido às superfícies da ferramenta. Para que haja uma boa lubrificação, deve-se formar um filme de fluido entre as partes em contato.

As Figuras 3 e 4 apresentam os resultados da viscosidade cinemática e dinâmica dos óleos utilizados neste trabalho em diversas temperaturas. É possível observar redução da viscosidade com o aumento da temperatura.

Aberoumand et al., (2016) também observaram esse tipo de comportamento em misturas contendo nanopartículas de grafeno. Segundo eles, esse comportamento é devido ao enfraquecimento das forças viscosas intermoleculares entre as nanopartículas com a elevação da temperatura. Com o incremento da temperatura, a interação entre o fluido base e as nanopartículas é afetada, provocando um aumento no movimento das nanopartículas, refletindo na diminuição da viscosidade.

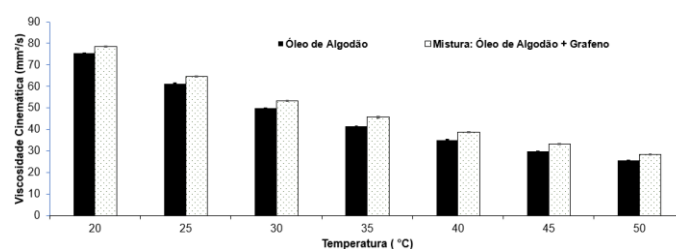


Figura 3: Comportamento da viscosidade cinemática dos óleos utilizados

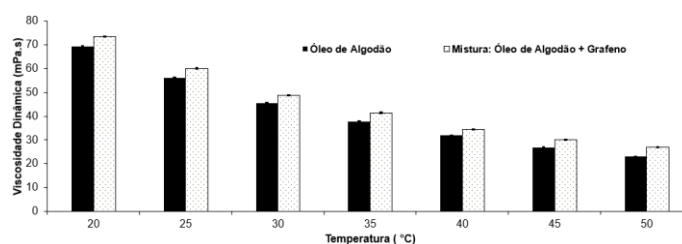


Figura 4: Comportamento da viscosidade dinâmica dos óleos utilizados

A Tabela 3 apresenta a diferença percentual nos valores da massa específica, viscosidade cinemática e dinâmica após a adição das nanopartículas de grafeno no óleo de algodão. Todas as comparações realizadas apresentaram diferença estatística significativa ($p\text{-value} < 0,05$).

Tabela 3: Incremento médio da massa específica, viscosidade cinemática e dinâmica

Temp.	Comparação	Incremento da Viscosidade		Massa específica
		Cinemática	Dinâmica	
20 °C	Puro → Mistura	4,03%	5,62%	0,54%
25 °C		5,03%	6,52%	0,28%
30 °C		6,45%	6,85%	0,33%
35 °C		6,36%	8,89%	0,13%
40 °C		6,33%	7,33%	0,33%
45 °C		6,46%	10,53	0,44%
50 °C		6,30%	14,35%	0,95%

Também foram realizadas medições da massa específica dos fluidos de corte utilizados nesta pesquisa em diferentes temperaturas (Figura 5)

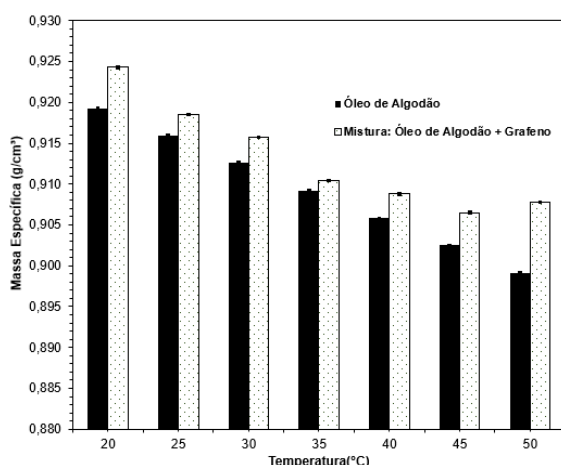


Figura 5: Comportamento da massa específica dos óleos utilizados

Conclusões

- Não houve mudanças drásticas do comportamento da condutividade térmica do óleo de algodão quando a temperatura foi alterada (de 25 para 50 °C);
- Observe que os valores médios apresentaram uma tendência do aumento da condutividade térmica quando foram adicionadas nanopartículas de grafeno, sendo o maior incremento médio para a temperatura de 50 °C (em média 7,39 %);
- A mistura óleo de algodão + nanopartículas de grafeno apresentaram, independente da temperatura, diferença na viscosidade cinemática e dinâmica. Por outro lado, a emulsão de 5% do óleo semissintético Ecocool RE 42W teve o pior desempenho;

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação Araucária, à Universidade Tecnológica Federal do Paraná e à Universidade Federal de Uberlândia pelo o apoio a realização desta pesquisa.

Referências

- Aberoumand, S.; Jafarimoghaddam, A. Tungsten (III) oxide (WO₃) – Silver/transformer oil hybrid nanofluid: Preparation, stability, thermal conductivity and dielectric strength. *Alexandria Engineering Journal* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.aej.2016.11.003> 1110-0168 2016;
- Araújo Junior, A. S., Sales, W. F., Da Silva, R. B., Costa, E. S., Machado, A. R., 2017, “Lubri-cooling and tribological behavior of vegetable oils during milling of AISI 1045 steel focusing on sustainable manufacturing”, *Journal of Cleaner Production*, vol 156, p 635 - 647, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.04.061>;
- Bondiloli, P. Crambe Abyssinica oil and its derivatives as Renewable Lubricants: Synthesis and Characterization of Different Esters based on crambe fatty acids, *J. Synthetic Lubrication*, 2003.
- Campanella, A. Lubricants from chemically modified vegetable oils. *Bioresource Technology* v. 101, n. 1, p. 245-254, 2010.
- Dumont, M. J. e Narine, S. S. Soapstock and deodorizer distillates from North American vegetable oils: Review on their characterization, extraction and utilization. *Food Research International*, v.40, n.8, p. 957-74, 2007.
- Kuroda, M. Aumentando a lucratividade com óleos vegetais, *O Mundo da Usinagem*, 3ª. Edição, pp. 14-15, 2006.
- Shukla, G.; Aiyer, H. Thermal conductivity enhancement of transformer oil using functionalized nanodiamonds. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v.22, n. 4, p. 2185-2189, 2015. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2015.004678>

Aviso de responsabilidade

Os autores são os únicos responsáveis pelo material incluído neste documento.