



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DE
NANOLUBRIFICANTE CuO/ÓXIDO DE
GRAFENO/POE EM REFRIGERADOR DE
PEQUENO PORTE

BRENO CÂMARA CAVALCANTI
NATAL- RN, 2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DE
NANOLUBRIFICANTE CuO/ÓXIDO DE
GRAFENO/POE EM REFRIGERADOR DE
PEQUENO PORTE

BRENO CÂMARA CAVALCANTI

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para a obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA**, orientado pela Profa. Dra. Salete Martins Alves.

NATAL - RN

2021

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Cavalcanti, Breno Câmara.

Avaliação experimental de nanolubrificante CuO/Óxido de Grafeno/POE em refrigerador de pequeno porte / Breno Câmara Cavalcanti. - 2021.

107 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Natal, RN, 2021.

Orientadora: Profa. Dra. Salete Martins Alves.

Coorientador: Prof. Dr. Cleiton Rubens Formiga Barbosa.

1. Nanolubrificante - Dissertação. 2. Refrigeração - Dissertação. 3. Óxido de cobre - Dissertação. 4. Óxido de grafeno - Dissertação. I. Alves, Salete Martins. II. Barbosa, Cleiton Rubens Formiga. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 678.049:620.3

AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DE NANOLUBRIFICANTE
CuO/ÓXIDO DE GRAFENO/POE EM REFRIGERADOR DE
PEQUENO PORTE

BRENO CÂMARA CAVALCANTI

Dissertação **APROVADA** pelo Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica (PPGEM) da Universidade Federal do Rio
Grande do Norte

Banca Examinadora da Dissertação

Profa. Dr^a. Salete Martins Alves

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Orientadora

Prof. Dr. Cleiton Rubens Formiga Barbosa

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Coorientador

Prof. Dr. Enio Pedone Bandarra Filho

Universidade Federal de Uberlândia - Avaliador Externo

NATAL, 19 de abril de 2021.

Agradecimentos

Sou grato a Deus por me agraciar com saúde para lutar pelos meus objetivos.

Aos meus pais, pelo esforço que sempre fizeram para proporcionar educação de qualidade para meus irmãos e eu.

À minha esposa, minha fonte de inspiração, pelo incentivo, pelos conselhos, pelo conforto nas horas difíceis e por toda ajuda concedida.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Professora Salete pela orientação, pelos ensinamentos transmitidos e por toda prestimosidade.

Ao Professor Cleiton por todo ensinamento repassado, pela abertura de portas para o programa ainda antes do processo seletivo e por toda dedicação.

Ao Professor Kleiber pelas sugestões oferecidas durante o exame de qualificação que em muito contribuíram para melhoria da qualidade deste trabalho.

Ao Professor José Heriberto pelo fornecimento de material e conhecimento repassado.

Aos colegas do Grupo de Estudos de Tribologia e do Laboratório de Energia pelos ensinamentos para operação de equipamentos utilizados nesta pesquisa.

Ao amigo Luiz Henrique por estar presente quando mais precisei com incentivo, conhecimento e ajuda principalmente na parte prática.

Aos amigos do Laboratório de Metrologia pela disponibilidade e ajuda sempre que foi preciso.

Ao Professor Jarbas pelo auxílio com os softwares de coleta de dados.

E a todos que, de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para que este trabalho pudesse ter sido concluído.

Cavalcanti, B. C. **Avaliação experimental de nanolubrificante CuO/Óxido de Grafeno/POE em refrigerador de pequeno porte**. 2021. 107 p. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2021.

Resumo

Nanofluidos de uma forma genérica consistem em uma mistura bifásica de partículas sólidas de dimensões nanométricas dispersas em um fluido base. Na literatura, uma variedade de nanopartículas tem sido utilizada para investigar a capacidade de melhora das propriedades tribológicas e térmicas de lubrificantes obtendo-se resultados potencialmente interessantes. Este trabalho tem como principal objetivo a preparação de um nanolubrificante híbrido a partir de nanopartículas de óxidos de grafeno (OG) e cobre (CuO) na proporção de 1:1 e concentrações de 0,05; 0,1 e 0,2% em massa dispersas em óleo sintético polioléster comercial. As amostras foram submetidas a banho ultrassônico e a estabilidade destas foi avaliada através do método de observação visual da sedimentação das nanopartículas. As viscosidades dos nanofluidos foram mensuradas numa faixa de temperatura de 10 a 60°C. O desempenho tribológico foi avaliado através do teste *High Frequency Reciprocating Rig* (HFRR) do tipo esfera no disco a 50°C, obtendo valores para coeficiente de atrito, formação de filme lubrificante e diâmetro da escara de desgaste na esfera. O coeficiente de condutividade térmica foi medido método do fio quente transiente a 25°C. As temperaturas, pressões e potência elétrica de um refrigerador foram monitoradas e comparou-se o sistema operando com lubrificante comercial e com os nanolubrificantes. Em comparação com o fluido base puro, evidenciou-se uma mínima variação na viscosidade dinâmica, com tendência de aumento para maiores concentrações de nanopartículas, redução de até 24% na escara de desgaste e 15% no coeficiente de atrito além de leve aumento de até 2% para coeficiente de condutividade térmica. Observou-se redução na potência elétrica consumida pelo compressor operando com nanolubrificante de até 4,1% e aumento no COP de até 4,7%.

Palavras-chave: nanolubrificante, refrigeração, óxido de cobre, óxido de grafeno

Cavalcanti, B. C. **Experimental evaluation of nanolubricant CuO/Graphene Oxide/POE in small refrigerator**. 2021. 107 p. Master's thesis in Mechanical Engineering - Federal University of Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2021.

Abstract

Nanofluids consist of a two phase mixture of solid particles of nanometric dimensions dispersed in a base fluid. In the literature, different nanoparticles have been used to investigate the ability to improve lubricants' tribological and thermal properties, obtaining potentially interesting results. This work has as the main objective the synthesis of a hybrid nanolubricant from graphene oxide (OG) and copper (CuO) nanoparticles in the proportion of 1: 1 and concentrations of 0.05; 0.1 and 0.2% by weight dispersed in commercial polyol ester synthetic oil. The samples were homogenized in an ultrasonic bath, and their stability was verified by the sedimentation method. The nanolubricant dynamic viscosity was determined in a temperature range of 10 to 60°C. The tribological performance was evaluated using the High Frequency Reciprocating Rig (HFRR) ball on disc test at 50°C, obtaining values for the coefficient of friction (COF), lubricating film formation, and wear scar diameter (WSD) of the ball. Thermal conductivity (k) is measured by the transient hot wire method at 25°C. The temperatures, pressures, and electrical power of a refrigerator were monitored, and it compared the system operating with commercial lubricants and nanolubricants. The nanoparticle's addition a minimal variation in dynamic viscosity, verifying a trend of increase for higher nanoparticle concentrations. Also, it was observed a reduction of up to 24% in the WSD and 15% in COF and a slight increase of up to 2 % for thermal conductivity. It was found a reduction in electrical power consumed by the compressor operating with nanolubricant of up to 4.1% and an increase in COP of up to 4.7%.

Keywords: nanolubricant, refrigeration, copper oxide, graphene oxide

Lista de Ilustrações

Figura 1 – Publicações contendo "nanofluid" e "nanolubricant" na base de pesquisa Scopus	3
Figura 2 – Número de publicações relacionadas ao material grafeno.....	4
Figura 3 – Diagrama esquemático da preparação de nanofluidos pelo método de dois passos.....	10
Figura 4 – Nanofluido estável (<i>esq.</i>) e instável (<i>centro e dir.</i>) com aglomeração e sedimentação de partículas.....	11
Figura 5 – Tipos de sedimentação em nanofluidos	12
Figura 6 – Representação esquemática da dupla camada de íons sobre a superfície de uma partícula em suspensão	15
Figura 7 – NPs de Al ₂ O ₃ tratadas vs. não-tratadas. Potencial Zeta (a) e abs. espectral (b).....	15
Figura 8 – Parâmetros que afetam a condutividade térmica de nanofluidos	19
Figura 9 – Valores de <i>k</i> para diversas concentrações de nanopartículas de OG dispersas em água deionizada a diferentes temperaturas	23
Figura 10 – Tipo de contato de acordo com a forma da NP	25
Figura 11 – Mecanismos de lubrificação associados a nanofluidos	27
Figura 12 – Ilustração de lubrificação com óleo puro (cima) e nanolubrificante com formação de tribo-filme (baixo).....	27
Figura 13 – Ação simultânea de mecanismos de lubrificação por NPs.....	28
Figura 14 – Marca do desgaste da esfera no ensaio HFRR de um nanofluido de CuO/PAO para diferentes concentrações de NPs.....	29
Figura 15 – Representação esquemática da obtenção de óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado.....	32
Figura 16 – Micrografia (MEV) da amostra de OG (ampliação 60kX)	32

Figura 17 – Micrografia (MEV) da amostra de OG (ampliação 100kX)	33
Figura 18 – Difratoograma de raios-X (DRX) da amostra de óxido de grafeno	33
Figura 19 – Exemplos de Difratoograma de Raios-X (DRX) de OG encontrados na literatura	34
Figura 20 – Gráfico de espectroscopia Raman do óxido de grafeno.....	34
Figura 21 – Exemplos de espectroscopia Raman de OG encontrados na literatura .	34
Figura 22 – Imagem do óxido de grafeno obtida via HRTEM.....	35
Figura 23 – Micrografia (MEV) de nanopartículas de CuO (ampliação 100kX)	36
Figura 24 – Difratoograma de raios-x das nanopartículas de CuO	36
Figura 25 – Refrigerador tipo geladeira expositora GELOPAR GPTU-40	38
Figura 26 – Ilustração da esfera e disco utilizados no ensaio HFRR	39
Figura 28 – Ilustração da bancada de ensaios termofísicos	41
Figura 29 – Diagrama esquemático da programação de ensaio de viscosidade	42
Figura 30 – Aparato de testes de condutividade térmica	43
Figura 31 – Desenho esquemático do equipamento de teste de lubricidade HFRR .	44
Figura 32 – Desenho esquemático da bancada de refrigeração instrumentada	46
Figura 32 – Diagramas T-s (esq.) e P-h (dir.) do ciclo de compressão de vapor ideal	47
Figura 34 – Ensaio de análises de temperatura em refrigerador sem ciclagem.....	51
Figura 35 – Metalografia do cilindro do compressor hermético atacado com Nital 3%, ampliado 200x (esq.) e 1000x (dir.).....	53
Figura 36 – Viscosidade dinâmica para o óleo-base e o nanofluido POE+CuO nas concentrações 0,05%, 0,1% e 0,2% em massa	54

Figura 37 – Viscosidade dinâmica relativa para o óleo-base e o nanofluido POE+CuO nas concentrações 0,05%, 0,1% e 0,2% em massa.	55
Figura 38 – Viscosidade dinâmica para o óleo-base e o nanofluido POE+OG nas concentrações 0,05%, 0,1% e 0,2% em massa	57
Figura 39 – Viscosidade dinâmica relativa para o óleo-base e o nanofluido POE+OG nas concentrações 0,05%, 0,1% e 0,2% em massa	57
Figura 40 – Viscosidade dinâmica para o óleo-base e o nanofluido POE+CuO+OG nas concentrações 0,05%, 0,1% e 0,2% em massa	59
Figura 41 – Viscosidade dinâmica relativa para o óleo-base e o nanofluido POE+CuO+OG nas concentrações 0,05%, 0,1% e 0,2% em massa	59
Figura 42 – Coeficiente de atrito e porcentagem de formação de filme lubrificante para POE+CuO (a) e (b), POE+OG (c) e (d), POE+CuO+OG (e) e (f) em todas as concentrações	62
Figura 43 – Desgaste nas esferas (WSD) em ensaios com todos os nanolubrificantes em diferentes concentrações	64
Figura 44 – Imagem MEV da marca de desgaste de disco lubrificado com óleo POE puro (ampliação de 90x).....	65
Figura 45 – Imagem MEV do centro da marca de desgaste em disco lubrificado com óleo POE puro (ampliação de 1000x)	66
Figura 46 – Análise EDS do centro da marca de desgaste em disco lubrificado com óleo POE puro.....	66
Figura 47 – Mapa de EDS do centro da marca de desgaste em disco lubrificante com óleo POE puro (ampliação de 1000x)	66
Figura 48 – Mapa de EDS do centro da marca de desgaste em disco lubrificante com óleo POE + CuO 0,05% (ampliação de 1000x)	68
Figura 49 – Mapa de EDS do centro da marca de desgaste em disco lubrificante com óleo POE + OG 0,05% (ampliação de 1000x)	69

Figura 50 – Mapa de EDS do centro da marca de desgaste em disco lubrificante com óleo POE + CuO + OG 0,05% (ampliação de 1000x)	69
Figura 51 – Mapa EDS para superfície das amostras POE+CuO nas concentrações 0,05% (a, b); 0,1% (c, d) e 0,2% (e, f) destacando elemento cobre.	69
Figura 52 – Mapa EDS para superfície das amostras POE+CuO+OG nas concentrações 0,05% (a, b); 0,1% (c, d) e 0,2% (e, f) destacando elemento cobre. .	70
Figura 53 – Coeficientes de condutividade térmica de todos os nanolubrificantes em diferentes concentrações	71
Figura 54 – Temperaturas de evaporação durante ensaio completo	74
Figura 55 – Temperaturas de evaporação após estabilização (30 a 180 minutos de ensaio)	75
Figura 56 – Temperaturas de condensação durante ensaio completo.....	76
Figura 57 – Temperaturas de condensação após estabilização (30 a 180 minutos de ensaio)	77
Figura 58 – Potência elétrica consumida durante ensaio completo	78
Figura 59 – Potência elétrica consumida após estabilização (30 a 180 minutos de ensaio)	79

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Principais tipos de partículas utilizadas como aditivo em óleo	6
Tabela 2 – Exemplos de autores que utilizaram o método de passo único.....	9
Tabela 3 – Valores de k para principais partículas utilizadas na literatura	20
Tabela 4 – Valores de k para SLG, MWCNT e SWCNT	22
Tabela 5 – Principais melhorias percentuais de k em nanofluidos utilizando CuO....	22
Tabela 6 – Propriedades do óleo <i>Danfoss</i> 160 PZ.....	37
Tabela 7 – Características e especificações técnicas da geladeira expositora.....	38
Tabela 8 – Parâmetros de ensaio de lubricidade HFRR	44
Tabela 9 – Especificações da instrumentação da bancada de refrigeração	46
Tabela 10 – Percentuais de alteração no WSD e COF de todos os nanofluidos em diferentes concentrações	64
Tabela 13 – Informações dos ciclos termodinâmicos.....	80

Lista de Símbolos

ASTM – American Society for Testing and Materials

CNB – Carbon nanoballs

COP – Coeficiente de desempenho

DLVO – Deriaguin Landau Verwey Overbeek

EG – Etilenoglicol

fb – Fluido base

g – Gravidade [m/s^2]

h – Entalpia [kJ/kg]

HBR – Nanofluido híbrido POE+CuO+OG

HFRR – High Frequency Reciprocating Rig

k – Coeficiente de condutividade térmica [$W/(m^*K)$]

MWCNT – Multi-walled carbon nanotubes

nf – Nanofluido

NP – Nanopartícula

NTC – Nanotubo de carbono

OG – Óxido de grafeno

PAG – Poliaquileno glicol

PAO – Polialfaolefina

PEG – Polietilenoglicol

POE – Polioléster

PVA – Polivinilalcool

PVP – Polivinilpirrolidona

q_L – Calor removido do espaço refrigerado [kJ]

r – Raio da nanopartícula [m]

SAE – Society of Automotive Engineers

SDS – Dodecil sulfato de cobre

SLG – Single Layer Graphene

SWCNT – Single-wall carbon nanotubes

v_z – Velocidade de sedimentação de nanopartículas [m/s]

w_{ent} – Trabalho que entra no compressor [kJ]

WSD – Wear Scar Diameter

μ – Viscosidade dinâmica [$kg/(m*s)$]

φ – Fração volumétrica [%]

ρ – Massa específica [kg/m^3]

Sumário

1	Introdução.....	1
1.1	Contextualização.....	1
1.2	Justificativas.....	2
1.3	Objetivos	4
1.3.1	Objetivo geral	4
1.3.2	Objetivos específicos.....	5
2	Revisão Bibliográfica	6
2.1	Nanofluidos	6
2.2	Preparação de nanofluidos	7
2.2.1	Método de passo único.....	8
2.2.2	Método de dois passos.....	9
2.3	Estabilidade em nanofluidos	10
2.4	Métodos de melhoria da estabilidade e dispersão	12
2.4.1	Técnicas de avaliação da estabilidade e dispersão.....	13
2.5	Avaliação das propriedades termofísicas.....	15
2.5.1	Viscosidade	16
2.5.2	Propriedades térmicas.....	17
2.5.3	Propriedades tribológicas	23
2.5.4	Mecanismos de lubrificação por nanopartículas	25
2.6	Avaliação da lubricidade pelo método HFRR.....	29
3	Materiais e Métodos	30
3.1	Materiais	30
3.1.1	Nanopartículas de óxido de grafeno (OG).....	31
3.1.2	Nanopartículas de CuO	35
3.1.3	Óleo sintético polioléster (POE).....	37
3.1.4	Equipamento refrigerador	37

3.1.5	Corpos de prova	39
3.2	Métodos	39
3.2.1	Preparo dos nanofluidos.....	40
3.2.2	Ensaio das propriedades termofísicas do nanofluido	40
3.2.3	Ensaio de viscosidade	41
3.2.4	Ensaio de condutividade térmica	42
3.2.5	Ensaio de lubricidade HFRR	44
3.2.6	Desenvolvimento de bancada de refrigeração	45
3.2.7	Determinação de faixa de temperatura de estudo	47
3.2.8	Cálculo do COP do sistema de refrigeração.....	47
4	Resultados e Discussões	49
4.1	Avaliação da estabilidade	49
4.2	Análise de temperaturas do sistema de refrigeração	51
4.3	Análise de componentes mecânicos em compressor comercial	52
4.4	Viscosidade dinâmica	53
4.5	Ensaio de lubricidade HFRR.....	60
4.6	Coeficiente de condutividade térmica	70
4.7	Ensaio experimentais com refrigerador.....	73
4.7.1	Perfis de temperatura do refrigerador.....	73
4.7.2	Potência elétrica consumida pelo refrigerador.....	77
4.7.3	Coeficiente de desempenho (COP).....	80
5	Conclusões	82
6	Sugestões para trabalhos futuros	84
7	Referências	86

1 Introdução

1.1 Contextualização

No mundo atual, a busca pela melhoria da eficiência de sistemas que dependem de eletricidade vem sendo considerada como um grande desafio da ciência em virtude da necessidade de equilibrar a demanda energética mundial com a sustentabilidade ambiental, uma vez que a geração de energia está diretamente ligada ao aumento da poluição e emissão de gases de efeito estufa. Desde as últimas décadas, esforços vêm sendo realizados na fabricação de aparelhos elétricos cada vez mais eficientes, em especial sistemas de refrigeração e condicionamento de ar.

Segundo Alves, *et al.* (2013), a maior causa da perda de energia em sistemas mecânicos é motivada pelo atrito entre seus componentes, porém este prejuízo pode ser minimizado por meio da lubrificação. Akbulut (2012) constatou que a tecnologia associada aos lubrificantes não tem acompanhado os avanços que ocorrem nos demais ramos da engenharia, tornando o estudo de soluções para as limitações tribológicas um dos maiores desafios científicos atuais através do desenvolvimento de novos lubrificantes para satisfazerem as exigências cada vez mais rigorosas de suas aplicações.

Diante da necessidade exposta, a abrangência da tribologia moderna foi expandida com a experimentação dos sistemas de lubrificação baseados em nanofluidos, cujo desenvolvimento foi facilitado pelo estudo da nanotecnologia nos últimos anos. Os nanofluidos, de uma forma genérica, consistem em uma mistura bifásica de partículas sólidas de dimensões nanométricas dispersas em um fluido base (PARK, LEE e JUNG; 2019). Na literatura, uma variedade de nanopartículas vem sendo utilizadas para investigar a capacidade de melhora das propriedades de atrito e desgaste obtendo-se resultados potencialmente interessantes, conforme verificado por Gulzar *et al.* (2016) em seu artigo de revisão.

Considerando os motores e compressores, o óleo possui a função não apenas de lubrificar as peças para redução do atrito, mas também de auxiliar na dissipação do calor gerado pela interação das partes móveis do equipamento (JWO *et al.*, 2008; WRENICK *et al.*, 2005), contribuindo para o aumento da eficiência do ciclo termodinâmico, além de proteger contra corrosão e eliminar vibrações e ruídos por

permitir movimento mais livre e suave, prolongando, portanto, a vida útil do aparelho. Além disto, o lubrificante participa indiretamente dos processos de troca de calor ao longo de um ciclo de compressão de vapor, uma vez que parte do seu volume circula juntamente com o refrigerante por todos os estágios do ciclo térmico.

A revisão da literatura apresenta quantidade significativa de estudos do efeito termofísico da adição de nanotubos de carbono para formação de nanofluidos simples, sendo necessário o aprofundamento em outras formas cristalinas de carbono (uma busca na plataforma de periódicos da Capes apresentou o dobro de resultados para os termos “*nanotubes*” em relação à “*graphene*” quando adicionados de “*nanofluid*”). Nas publicações a respeito de óxidos metálicos e cerâmicas, destaca-se o uso de partículas de TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 e CuO .

Deste modo, este trabalho é motivado pela avaliação experimental de um nanolubrificante híbrido a fim de conhecer suas características térmicas, reológicas e desempenho operacional contribuindo com o banco de dados a respeito do tema.

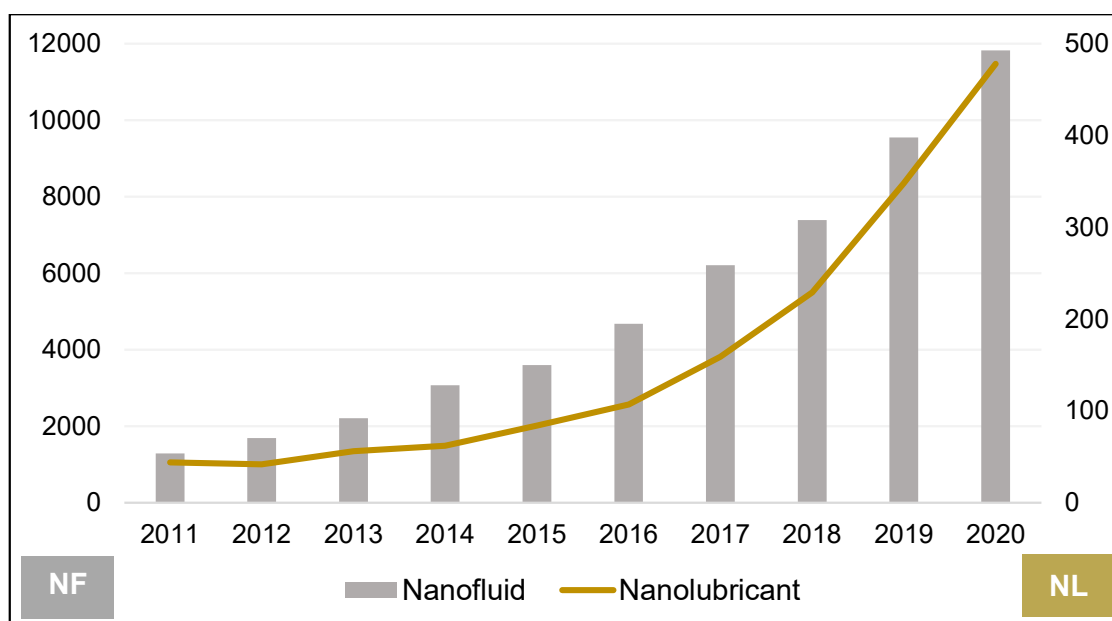
1.2 Justificativas

1. Alguns tipos de partículas demonstraram a capacidade de reduzir o atrito em condição limítrofe quando adicionadas a óleos-base a partir de diferentes estudos experimentais, porém poucas aplicações vêm sendo feitas para testar a capacidade de aumento da eficiência em sistemas reais a pleno funcionamento. Spikes (2015) acredita que os nanofluidos possuem potencial para se tornarem uma valiosa classe de aditivos modificadores de atrito (*friction modifier additives*);
2. De acordo com Kazemi-Beydokhti, *et al.* (2015), dentre as várias técnicas que vem sendo utilizadas para melhora no desempenho de sistemas térmicos, destaca-se a qual consiste na adição de nanopartículas (metálicas ou não) a fluidos-base em suspensão uniforme. Espera-se que nanofluidos possuam melhores propriedades termofísicas quando comparados a fluidos convencionais. Além disto, Jia, Wang e Xu (2014) afirmaram que o uso de nanopartículas em fluidos comparado com a utilização de aditivos (químicos) é mais

favorável ao meio-ambiente além de fornecer um maior ganho para transferência de calor;

3. Há grande quantidade de estudos publicados sobre os efeitos lubrificantes e térmicos de nanofluidos compostos por apenas um tipo de partícula sólida, enquanto a pesquisa de nanofluidos híbridos encontra-se em ascensão. A dispersão de mais de um tipo de nanopartícula no fluido base pode promover a melhoria das características termofísicas dos nanofluidos híbridos se comparados a misturas simples dos mesmos materiais quando aplicados separadamente por meio da combinação eficiente das suas propriedades;
4. Uma busca realizada na base de pesquisa *Scopus* com os termos “nanofluid” e “nanolubricant” apresentou 51.489 e 1.609 resultados respectivamente, considerando as publicações da última década. Conforme ilustra a figura 1, é evidente a tendência pelo aumento cada vez mais significativo dos estudos dos nanomateriais adicionados à meios fluidos e de suas aplicações como elementos de melhoria de propriedades lubrificantes e térmicas.

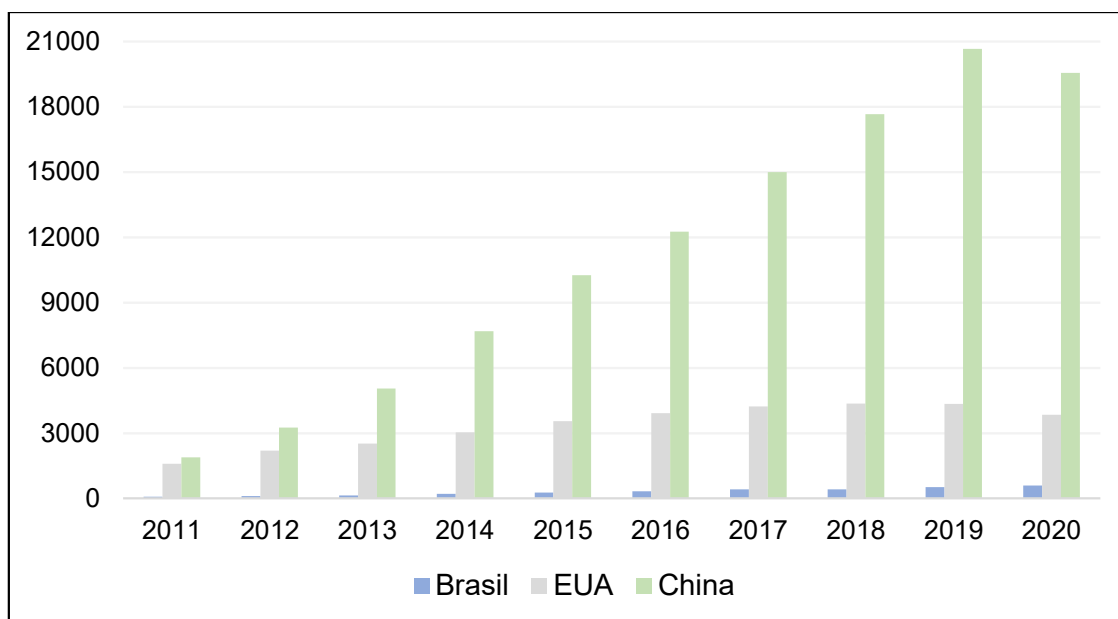
Figura 1 – Publicações contendo "nanofluid" e "nanolubricant" na base de pesquisa Scopus



Fonte: Elaborada pelo autor

5. Embora a tendência seja de crescimento, o número de pesquisas relacionadas ao grafeno na última década no Brasil pode ser considerado baixo se comparado a países como Estados Unidos e China. A figura 2 mostra a diferença entre os números e evidencia o crescimento acelerado no estudo deste material com base em pesquisa relacionada na base *Web of Science*.

Figura 2 – Número de publicações relacionadas ao material grafeno



Fonte: Elaborada pelo autor

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo geral

Este trabalho possui como principal finalidade a preparação de nanolubrificantes simples e híbridos para utilização em sistema de refrigeração de pequeno porte, avaliando suas propriedades termofísicas, tribológicas e experimentando em um sistema real. Foi utilizado nanofluido composto por óleo sintético comercial com dispersão de nanopartículas de óxidos de grafeno e cobre em substituição ao lubrificante convencional com finalidade investigar o efeito no trabalho realizado pelo compressor bem como a capacidade de troca de calor do sistema.

1.3.2 Objetivos específicos

1. Avaliar a estabilidade do nanofluido em função da concentração e tipo de nanopartícula;
2. Identificar se adição de nanopartículas promove alterações de viscosidade;
3. Analisar o efeito da adição de nanopartículas nas propriedades térmicas;
4. Estudar a capacidade de lubrificação do óleo aditivado através de ensaio tribológico em bancada de teste tipo *High Frequency Reciprocating Rig* (HFRR);
5. Realizar estudo experimental da eficiência de um sistema de refrigeração utilizando nanolubrificantes e comparar com o funcionamento de um sistema convencional.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Nanofluidos

Os nanofluidos são uma classe recente de materiais aplicados na engenharia e que consistem em misturas bifásicas compostas por um fluido base contendo partículas sólidas de dimensões nanométricas em suspensão estável. Quando há apenas um tipo de partícula os nanofluidos são conhecidos por simples, enquanto uma combinação de dois ou mais materiais dá origem a um nanofluido híbrido. Esta combinação vem sendo utilizada como forma de potencializar as propriedades do fluido base com a associação dos efeitos positivos trazidos por cada tipo de nanopartícula.

Diversos pesquisadores têm utilizado esta metodologia para promover a melhoria das características térmicas e tribológicas em fluidos de trocadores de calor, refrigerantes e lubrificantes, entre outros. Na tabela 1 é possível encontrar um breve resumo contendo os principais tipos de partículas que vem sendo estudadas e sua influência nas propriedades finais do nanofluido em comparação aos lubrificantes convencionais.

Tabela 1 – Principais tipos de partículas utilizadas como aditivo em óleo

Autor	Partícula	Base	Concentração	Efeito tribológico/térmico
Alves, <i>et al.</i> (2013)	CuO	Óleo mineral	0,5% em massa	Negativo / -
		PAO		Positivo / -
		Óleo vegetal		Negativo / -
	ZnO	Óleo mineral	0,5% em massa	Positivo / -
		PAO		Positivo / -
		Óleo vegetal		Negativo / -
Rashidi, <i>et al.</i> (2013)	MWCNT	SAE 20W50	0,1 e 0,2% em massa	- / Positivo
	Grafeno			- / Positivo
	Fulereno			- / Positivo
	CNB			- / Positivo
Wang, Jia e Xu (2014)	MoFe ₂ O ₄ + NiFe ₂ O ₄	Óleo sintético KFR 32	0,8 a 3,2% em volume	Positivo / -

	MoFe ₂ O ₄ + NiFe ₂ O ₄ + Fulereno	Óleo sintético KFR 32	0,4 a 3,2% em volume	Positivo / -
Liu, <i>et al.</i> (2004)	Cu	500 SN	0,1% em massa	Positivo / -
Zin <i>et al.</i> (2016)	Grafeno	PAG	0,04 a 1% em massa	Positivo / Positivo
Jwo, <i>et al.</i> (2008) Yusof, <i>et al.</i> (2015)	Al ₂ O ₃	Óleo sintético	0,2 a 2% em massa	Positivo / Positivo
Alghani <i>et al.</i> (2019)	TiO ₂ + Grafeno	PBO G-II	0,4 + 0,2% em massa	Positivo / -

Fonte: Elaborada pelo autor

2.2 Preparação de nanofluidos

Para que um nanofluido atinja um grau de estabilidade considerado satisfatório é necessário que a preparação seja feita de forma controlada, passo fundamental para garantir que seja mínima a aglomeração e sedimentação das nanopartículas.

Ilyas, Pendyala Marnery (2014) revisaram técnicas de preparação e nanofluidos e reuniram alguns importantes parâmetros que influenciam na estabilidade destes, listadas no tópico a seguir. De acordo com os autores, a teoria coloidal afirma que a sedimentação nas suspensões se encerra quando a dimensão das partículas se situa abaixo de um raio crítico devido ao contrapeso das forças da gravidade pelas forças brownianas. Por isso, a aplicação de um tamanho menor de nanopartículas pode ser uma boa prática para preparar nano suspensões estáveis. No entanto, partículas menores exibem alta energia superficial, o que afeta a formação de aglomerados entre elas.

Este efeito foi explicado por Witharana *et al.* (2013) quando afirmaram que partículas em suspensão em meios líquidos permanecem em constante movimento desordenado conhecido como “movimento Browniano”. Como consequência, uma partícula, de maneira aleatória, aproxima-se de outra vizinha e, caso as forças atrativas das duas partículas sejam fortes o suficiente, elas se juntam formando conglomerados. A teoria DLVO (sigla para teoria da estabilidade coloidal desenvolvida

com base nos estudos de Derjaguin e Landau em 1941 e Verwey e Overbeek em 1948) apresentada por Israelachvili (1991) explica de maneira aprofundada a formação de aglomerados em dispersões aquosas e descreve as forças entre superfícies carregadas em interação através de um meio líquido combinando os efeitos das forças atrativas de Van der Waals e da repulsão causada pela dupla camada eletrostática.

Como forma de minimizar os efeitos indesejáveis causados pela aglomeração de partículas é importante estudar as formas de preparação dos nanofluidos discutidas pela literatura além de avaliar os parâmetros que atestem a qualidade e técnicas que garantam a qualidade do fluido produzido, temas discutidos nos tópicos seguintes. Dois métodos distintos de preparação são apresentados pelos pesquisadores: o método de passo único e o método de dois passos, sendo este último o mais comumente utilizado.

2.2.1 Método de passo único

No método de passo único, a produção de nanopartículas e sua dispersão em líquidos ocorrem de maneira simultânea. Neste método, os processos de secagem, armazenagem, transporte e dispersão das nanopartículas são evitados, portanto, a aglomeração destas é minimizada. As nano suspensões produzidas por esse método apresentam melhor estabilidade uma vez que este processo resulta em partículas dispersas de maneira uniforme no fluido base (YU e XIE; 2012).

Apesar de não ser o método mais popular empregado nos estudos de sínteses de nanofluidos, é possível encontrar estudos de vários autores conforme listado na tabela 2. No entanto, segundo Ilyas, Pendyala Marnery (2014), não há comparação disponível para os nanofluidos produzidos por diferentes métodos. Ainda de acordo com os pesquisadores, as maiores desvantagens que podem ser enxergadas residem no fato de que o custo de produção por este método é elevado, tornando o processo de produção em larga escala dificultado e de que o controle do tamanho das partículas geradas não é uniforme, fazendo deste um grande desafio para os pesquisadores.

Para Yu e Xie (2012) o fato mais dificultoso a ser levado em consideração é de que resíduos de reagentes são deixados nos nanofluidos devido à reação incompleta ou estabilização tornando-se difícil o entendimento do real efeito das nanopartículas sem que seja possível desconsiderar os efeitos das impurezas.

Tabela 2 – Exemplos de autores que utilizaram o método de passo único

Autor	Nanofluido	Observações
Zhu <i>et al.</i> (2004)	Cu/EG	Processo químico e irradiação por micro-ondas para reduzir $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e produzir suspensões estáveis de cobre sem aglomerações
Eastman <i>et al.</i> (1999)	Cu/EG	Condensação de vapor para preparação de nanofluidos
Bonnemann <i>et al.</i> (2005)	Ag/Óleo mineral	Decomposição térmica para redução de lactato de prata e geração de dispersão estável (estável por 1 mês)
Wei <i>et al.</i> (2007)	CuO/Água	Irradiação de micro-ondas, sonicação e métodos de dispersão para produção de nanofluidos estáveis a partir de $\text{Cu}(\text{OH})_2$
Feng <i>et al.</i> (2006)	Au/Óleo-Água	Técnica de transferência de fase orgânico-aquosa para preparação de nanofluido
Yu <i>et al.</i> (2010)	Fe_3O_4 /Querosene	Ácido oleico exortado na superfície das nanopartículas por quimissorção
Sigh, Raykar (2008)	Ag/Etanol	Síntese auxiliada por micro-ondas para redução de AgNO_3

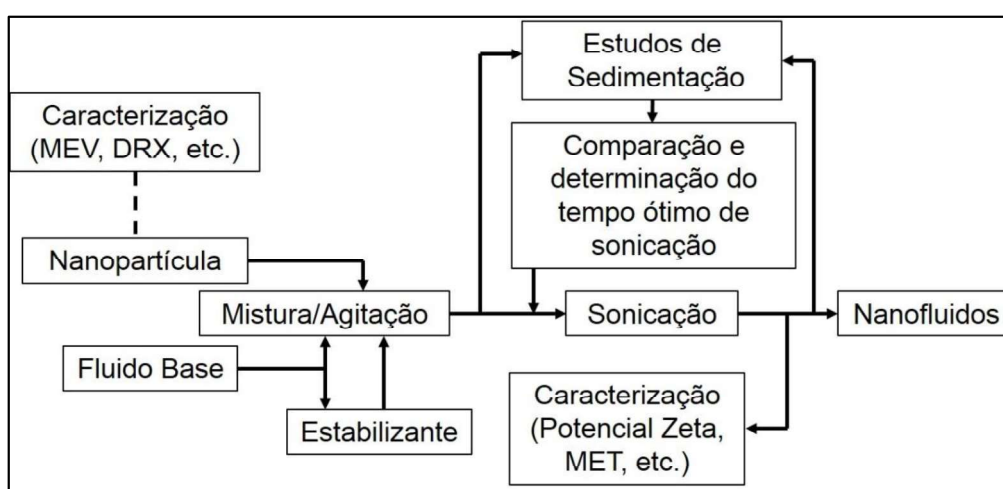
Fonte: Adaptado de Ilyas, Pendyala Marnery (2014)

2.2.2 Método de dois passos

O método de dois passos é o mais amplamente utilizado pelos autores para preparação de nanofluidos devido sua simplicidade e custo reduzido se comparado ao método de passo único. Este método consiste em adicionar nanopartículas em sua forma de pó seco a um fluido base e agitar a mistura de forma a dispersar as partículas. Neste método a estabilidade é geralmente inferior, sendo necessária a aplicação de técnicas de melhoria como banhos ultrassônicos, utilização de dispersantes/surfactantes, controle de dimensão da partícula.

Muito autores produzem as próprias nanopartículas ou adquirem comercialmente, visto que as técnicas de síntese desde materiais já ocorrem em escala industrial (YU e XIE; 2012). É comum a utilização de nanopartículas metálicas, de óxidos metálicos e a base de carbono como nanotubos de paredes simples e múltiplas, nanofolhas de grafeno, fulereno etc. A figura 3 apresenta um diagrama esquemático do método de dois passos, que pode ser utilizado na produção tanto de nanofluidos simples como híbridos, quando as partículas de diferentes materiais são misturadas juntas na fase inicial.

Figura 3 – Diagrama esquemático da preparação de nanofluidos pelo método de dois passos



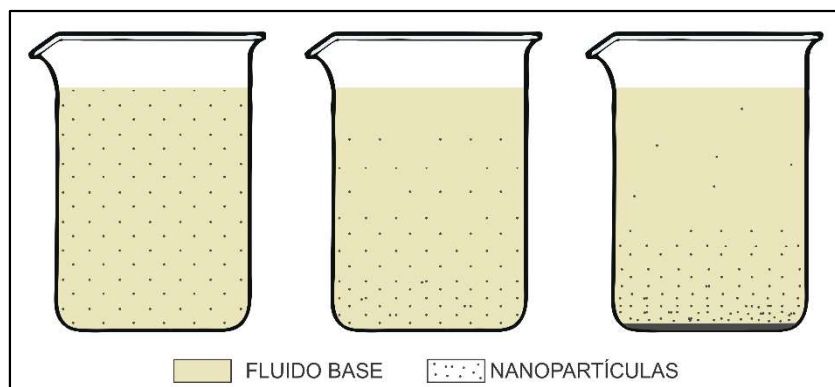
Fonte: Adaptado de Ilyas, Pendyala Marnery (2014)

2.3 Estabilidade em nanofluidos

Diversos estudos realizados com amostras de nanofluidos comprovam que a utilização destes afeta positivamente o rendimento de sistemas térmicos, porém, para que a aplicabilidade se torne viável e o funcionamento ocorra conforme previsto é necessário que as nanopartículas permaneçam estáveis.

A estabilidade dos nanofluidos é um fator crítico que deve ser levado em consideração uma vez que as nanopartículas tendem a se aglomerar ao longo do tempo devido à elevada energia superficial que possuem (LI *et al.*, 2009). Com a aglomeração, ocorre o processo de sedimentação, causando a separação das fases sólido/líquido, extinguindo, portanto, a existência de um nanofluido e de suas propriedades. A figura 4 ilustra a aglomeração/sedimentação de nanopartículas em fluidos.

Figura 4 – Nanofluido estável (*esq.*) e instável (*centro e dir.*) com aglomeração e sedimentação de partículas



Fonte: Elaborada pelo autor

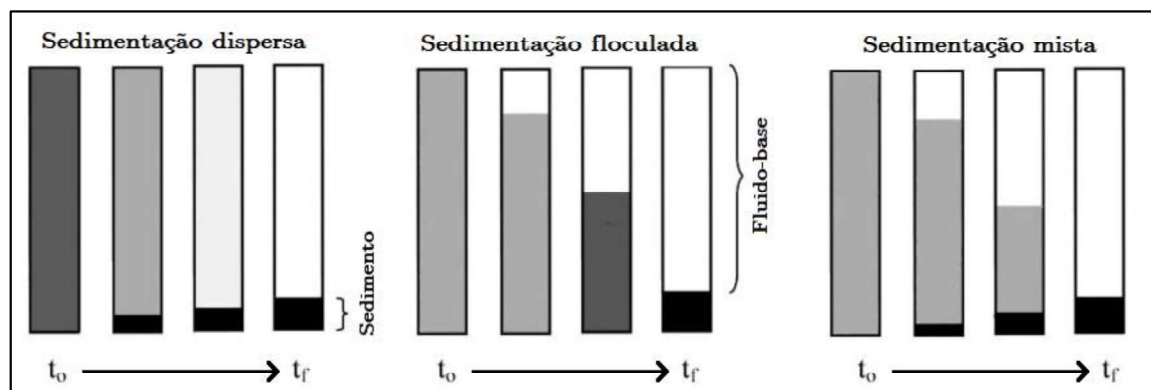
A depender da forma como a sedimentação se apresenta, esta pode ser classificada de três formas: sedimentação dispersa, sedimentação floculada e sedimentação mista conforme ilustrado na figura 5.

Ilyas, Pendyala e Marnery (2014) descreveram que o comportamento da sedimentação dispersa pode ser observado em nanofluidos que contêm pequena concentração de nanopartículas, onde a altura do sedimento cresce de baixo para cima e a solução vai se tornando clara até haver a total separação de fases.

A sedimentação tipo floculada é característica de soluções que contêm alto valor de concentração de sólidos. Neste caso, a altura dos sedimentos diminui com o passar do tempo, formando uma fase clara na parte superior que vai aumentando até que a sedimentação ocorra em sua totalidade.

Nas sedimentações mistas os dois fenômenos podem ser visualizados, ou seja, sedimentação dispersa e floculada ocorrem ao mesmo tempo e este comportamento é identificado em suspensões que possuem larga distribuição de tamanho de nanopartículas. Uma vez que cada tamanho é responsável por uma velocidade de sedimentação, é possível também observar a formação de camadas no sedimento, considerando que conglomerados de muitas partículas tendem a decantar mais rapidamente que partículas dispersas.

Figura 5 – Tipos de sedimentação em nanofluidos



Fonte: Adaptado de Ilyas, Pendyala e Marnery (2014)

2.4 Métodos de melhoria da estabilidade e dispersão

Como forma de melhorar a estabilidade das partículas no fluido, uma alternativa frequentemente utilizada pelos pesquisadores é a adição de **surfactantes** – agentes químicos que reduzem a tensão superficial de um líquido facilitando a imersão de partículas – embora esta técnica possa trazer complicações que minimizem os benefícios obtidos pela adição das nanopartículas (DANG *et al.*, 2012).

A escolha de surfactantes e dispersantes mais convenientes ao uso é dependente principalmente das propriedades das soluções e das nanopartículas empregadas. Estas substâncias ocasionam redução da tensão interfacial que age entre o fluido base e as partículas mantendo-as dispersas em um período de tempo mais prolongado. Alguns exemplos de surfactantes são SDS (dodecil sulfato de sodio), PVA (polivinilalcol) e PVP (polivinilpirrolidona), entre outros (CÁRDENAS CONTRERAS, 2017). No entanto, é importante destacar que o uso de alguns surfactantes aumenta a viscosidade de um fluido de forma significativa trazendo prejuízos em sua aplicação, seja na capacidade de lubrificação adequada ou exigindo maior energia para seu bombeamento (MAHBUBUL *et al.*, 2014).

Rashidi, *et al.* (2013) investigaram que a estabilidade de partículas de MWCNT dispersas em óleo lubrificante SAE 20W50 aumentou consideravelmente quando tratou-as com dodecilamina e utilizou moinho planetário de bolas no processo de preparo do nanofluido.

Uma outra forma de promover melhora na estabilidade consiste em submeter o fluido à **banhos ultrassônicos** que influenciam na estrutura coloidal dos

nanofluidos, quebrando a aglomeração de partículas. Em experimentos realizados com Al_2O_3 disperso em água na concentração de 0,5% em volume, Mahbubul *et al.* (2014) investigaram o efeito do tempo de exposição ao ultrassom em relação a propriedades do nanofluido como dimensão das estruturas coloidais, sedimentação e potencial zeta. O estudo concluiu que a partir de 90 minutos as partículas começaram a se dispersar e que quanto maior o tempo de ultrassom, maior o potencial zeta e consequentemente a estabilidade.

Em um segundo artigo publicado por Rashidi, *et al.* (2013), os pesquisadores estudaram as propriedades térmicas e reológicas de nanofluidos compostos por diferentes nanoestruturas de carbono adicionadas ao óleo lubrificante SAE 20W50 e constataram que, para uma concentração de 0,1% em massa, a melhor estabilidade ocorreu para nanopartículas esféricas de fulereno e *carbon nanoball particles* respectivamente.

É importante entender também que um dos principais fatores que afetam a estabilidade em nanofluidos é a dimensão das partículas em dispersão. Gulzar *et al.* (2016) publicou que um parâmetro de fundamental necessidade para determinação da estabilidade é o estudo da **taxa de sedimentação** que pode ser calculada de acordo com a lei de Stokes conforme equação 1 para sedimentação dispersa.

$$v_Z = \frac{2(\rho_{NP} - \rho_F)gr^2}{9\mu} \quad (1)$$

Onde v_Z é a velocidade de sedimentação; ρ_{NP} é a densidade das nanopartículas; ρ_F é a densidade do fluido; g é a gravidade; r é o raio da nanopartícula e μ é a viscosidade do fluido. O autor comenta que com esta simples equação prova-se que para um aumento de dez vezes no tamanho da nanopartícula (ex: 100nm vs. 10nm), o tempo de sedimentação irá reduzir em cem vezes, indicando quão importante o tamanho da partícula é para o controle de estabilidade do nanofluido.

2.4.1 Técnicas de avaliação da estabilidade e dispersão

Gulzar *et al.* (2016) revisaram os principais métodos de avaliação da estabilidade de nanofluidos, listando os mais comumente utilizados: observação da sedimentação, absorção espectral, medição do potencial zeta e teste de estabilidade de micrografias metalográficas.

O teste de **sedimentação** pode durar de horas até meses, o que é considerado uma desvantagem, e consiste em observar a formação de precipitados no fundo dos recipientes das amostras. Comumente são utilizadas câmeras fotográficas para auxiliar na avaliação. Neste tipo de ensaio as amostras devem ser cuidadosamente mantidas longe de qualquer movimentação ou agitação quem podem interferir nos resultados levando a uma interpretação errônea do nível de estabilidade em termos qualitativos.

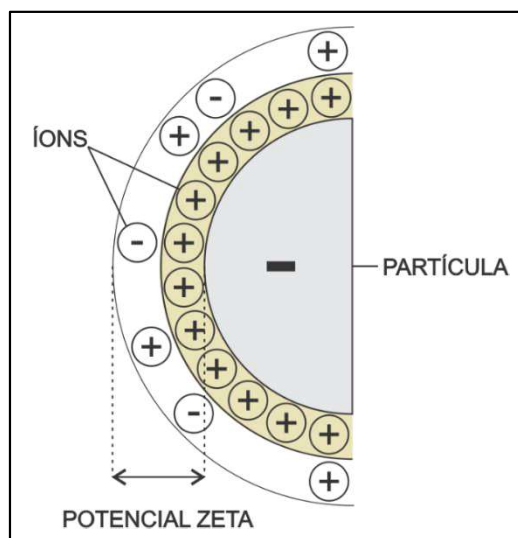
No método da **absorção espectral**, medições de absorbância por espectrofotometria no ultravioleta-visível são utilizadas para caracterizar a estabilidade coloidal das dispersões. Yu e Xie (2012) explicaram que, se os nanomateriais dispersos em fluidos têm bandas de absorção características no comprimento de onda 190-1100 nm, este pode ser considerado um método fácil e confiável para avaliar a estabilidade de nanofluidos. A variação da concentração de partículas sobrenadantes dos nanofluidos com o tempo de sedimentação pode ser obtida pela medição da absorção dos nanofluidos, pois existe uma relação linear entre a concentração das nanopartículas do sobrenadante e a absorbância das partículas suspensas. A vantagem notável em comparação com outros métodos é que a análise espectral UV-vis pode apresentar a concentração quantitativa de nanofluidos.

Num sistema coloidal as partículas dispersas possuem duas camadas de íons de cargas opostas aderidos em sua superfície. A avaliação por meio do **cálculo do potencial zeta** é realizada através da medida da diferença de potencial entre a camada estacionária de fluido na superfície da partícula e o meio fluido. Quanto maior for o potencial zeta, melhor será a estabilidade da dispersão, prevenindo aglomeração por meio da força de repulsão entre as partículas. Em geral, um valor de 25 mV (positivo ou negativo) pode ser considerado como um valor arbitrário de referência para determinar a estabilidade da suspensão. Os colóides com potencial zeta de 40 a 60 mV são considerados de boa estabilidade e os de valores superiores a 60 mV possuem estabilidade excelente (YU e XIE, 2012). A figura 6 apresenta um esquema que representa a partícula e as camadas de íons sobre sua superfície.

Luo *et al.* (2014) realizou tratamento de superficial de nanopartículas de Al_2O_3 utilizando KH-560 (epóxi silano) e comparou a dispersão com a de um nanofluido contendo as mesmas partículas, porém sem tratamento. Os autores utilizaram os

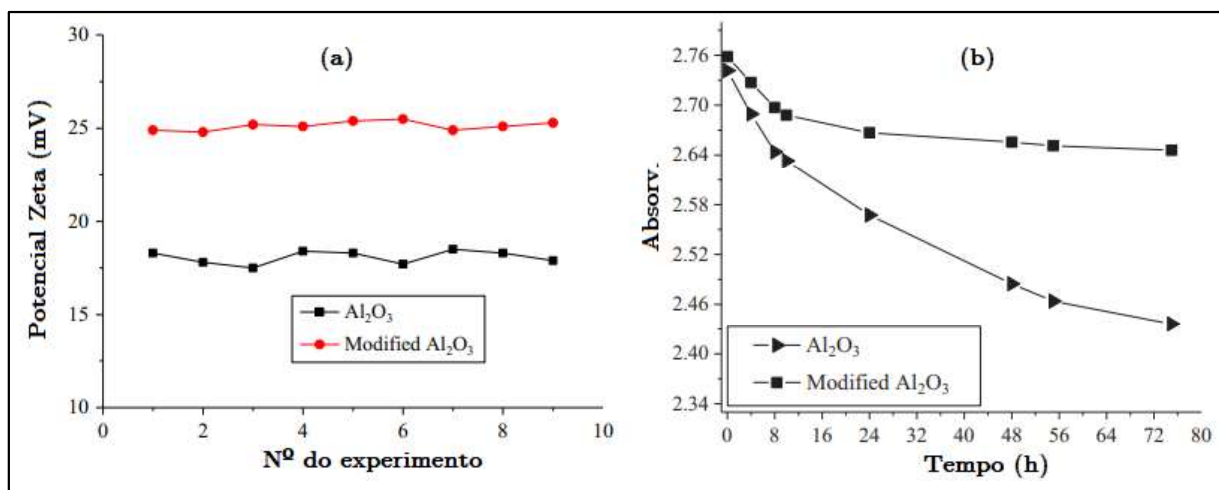
métodos de avaliação do potencial zeta e da absorção espectral com o tempo e concluíram que as partículas tratadas apresentaram valores superiores para as duas técnicas utilizadas, conforme figura 7, comprovando a eficácia do procedimento.

Figura 6 – Representação esquemática da dupla camada de íons sobre a superfície de uma partícula em suspensão



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 7 – NPs de Al_2O_3 tratadas vs. não-tratadas. Potencial Zeta (a) e abs. espectral (b)



Fonte: Adaptado de Luo *et al.* (2014)

2.5 Avaliação das propriedades termofísicas

Diversos autores têm relatado melhora nas propriedades térmicas e de lubrificidade em fluidos aditivados com nanopartículas de diversos materiais. As técnicas mais comumente empregadas consistem na medição e comparação entre o coeficiente de condutividade térmica (k) dos fluidos base e dos nanofluidos e na

experimentação de testes tribológicos em diferentes equipamentos que apontam de maneira principal o coeficiente de atrito entre o par tribológico, porcentagem de formação de filme lubrificante durante ensaio e análise de desgaste dos corpos de prova pré-determinados. Além disto, a avaliação da viscosidade de um nanofluido é de fundamental importância.

2.5.1 Viscosidade

A propriedade de viscosidade de um fluido pode ser entendida como a medida de sua resistência à deformação. A viscosidade é resultado da força de atrito interno que se desenvolve entre as diferentes camadas dos fluidos, à medida que estas são forçadas a deslocar-se umas em relação às outras quando sob influência de uma força. Em nanofluidos é desejável que a viscosidade permaneça o mais próximo possível do fluido base uma vez que um aumento demasiado pode prejudicar a capacidade de bombeamento do óleo enquanto uma grande redução pode comprometer a formação de filme lubrificante tornando-a ineficiente.

Nos líquidos, a viscosidade é causada pelas forças coesivas entre as moléculas e depende da pressão, de forma pouco significativa para os propósitos deste estudo, podendo ser desconsiderada, e da temperatura, desta vez de maneira intensa. Isso ocorre porque as moléculas possuem mais energia a temperaturas mais elevadas e nesse caso podem opor-se mais intensamente às forças intermoleculares coesivas. Por este fato, as moléculas energizadas do líquido movem-se com maior liberdade ocasionando a queda da viscosidade com o aumento da temperatura. (ÇENGEL, 2007).

Com base nos dados coletados dos estudos de diversos autores com diferentes óleos-base e nanopartículas, entende-se que, de forma genérica, com o aumento da concentração de fase sólida o aumento na viscosidade do produto final em relação ao lubrificante puro deve ser esperado, independentemente do tipo de óleo ou de material nanométrico nele disperso. Isto ocorre pois, segundo Ghaednia, Jackson e Khodadadi (2015), o padrão de fluxo do fluido é afetado pela presença de partículas sólidas em suspensão que provocam aumento da energia dissipada promovendo o incremento na viscosidade.

O mesmo é observado em soluções aquosas. Para concentrações muito baixas, a variação na viscosidade é mínima, mantendo similaridade entre a viscosidade do nanofluido e do fluido base puro.

Meybodi *et al.* (2015) desenvolveram um método de predição da viscosidade em nanofluidos baseados em água com diferentes nanopartículas (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 e CuO). Seus dados experimentais evidenciaram que para todos os nanofluidos houve aumento na viscosidade com o aumento na concentração volumétrica. Os autores listaram os modelos de predição de viscosidade em nanofluidos mais popularmente utilizados na literatura, sendo estes os modelos de Einstein (1906), Brinkman (1952), Ward (1955) e os mais recentes de Wang *et al.* (1999) e Abedian e Kachanov (2010).

Kedzierski (2013) estudou o efeito da adição de nanopartículas de Al_2O_3 em óleo-base polioléster no valor de sua viscosidade cinemática para a faixa de temperatura de 15 a 25 °C. O autor variou a concentração e o diâmetro médio das partículas e apontou em seus resultados que, de maneira geral, quanto maior a concentração, maior será a diferença positiva entre o valor da viscosidade medido comparado com o óleo-base puro, considerando as concentrações de 5,6 a 39,6%.

Yapici, Osturk e Uludag (2018) publicaram um estudo que dissertou sobre a dependência do tamanho da partícula e de sua concentração nas propriedades reológicas de um nanofluido. Óxidos de titânio, magnésio, zinco, silício e cobre foram testados em etileno glicol em temperaturas entre -5°C e 35°C e os resultados demonstraram que quão maior a concentração de NPs, maior tornou-se a viscosidade em uma determinada temperatura para todos os óxidos ensaiados. Para o caso específico do óxido de cobre, elemento de estudo deste trabalho, o tamanho da partícula é fator importante neste aspecto, uma vez que partículas menores, para uma mesma concentração, elevam de forma considerável a viscosidade do fluido.

2.5.2 Propriedades térmicas

A transferência de calor é uma área relevante em diversas ramificações da engenharia, abrangendo a engenharia química, nuclear, metalúrgica, eletrônica, civil, aeroespacial, bioengenharia, entre outras. Estudos vêm sendo realizados na busca por melhor eficiência de sistemas térmicos a nível industrial e de bens de consumo utilizando nanofluidos.

Uma grande variedade de experimentos realizados para medição da condutividade térmica de nanofluidos está disponível na literatura. Conforme afirmou Cárdenas Contreras (2017), ainda que utilizando um mesmo tipo de nanopartícula e fluido base, é possível identificar divergências entre os resultados encontrados na literatura. O grande desafio que gera as inconsistências nos valores encontrados está diretamente associado ao método de medição empregado, além dos efeitos causados pelas diferentes maneiras de sintetizar nanopartículas. São duas as principais maneiras utilizadas para medição das condutividades térmicas: de estado transiente e estacionário.

De maneira geral, as técnicas de estado estacionário são úteis quando não há variação da temperatura do material ao longo do tempo. Pode ser citada como desvantagem o fato de que se faz necessária a elaboração de uma configuração experimental complexa. Já as técnicas transitórias consistem na realização de uma medição enquanto o material a ser testado é aquecido, sendo sua principal vantagem em relação ao primeiro a possibilidade de realização de medições de maneira mais simples e conseqüentemente mais rápidas, sendo o método do fio quente transiente a mais amplamente encontrada na literatura.

Existem várias vantagens para o referido método em particular, sendo a mais importante sua capacidade de extinguir experimentalmente o erro quando da aplicação em fluidos por causa da convecção natural. Além disso, conforme dito anteriormente, esta técnica vem a ser rápida se comparada a outros métodos e não há necessidade de desenvolvimento de aparato experimental robusto, devido a simplicidade do método e da configuração dos equipamentos comumente utilizados. O fato de que a medição da condutividade térmica pode ser feita de modo direto e com boa precisão e alta reprodutibilidade tem feito deste método o mais popular dentre as técnicas utilizadas por pesquisadores. (BASHIRNEZHAD *et al.*, 2015).

Tawfic (2017) relacionou quatro parâmetros fundamentais das nanopartículas que afetam a condutividade térmica de nanofluidos: concentração, tamanho, forma, condutividade térmica, além de outros três relacionados ao fluido base e preparo: tipo do fluido base e sua condutividade térmica característica, técnica de preparação do nanofluido e sua temperatura, conforme mostrado na figura 8.

Figura 8 – Parâmetros que afetam a condutividade térmica de nanofluidos



Fonte: Adaptado de Tawfic (2017)

Bashirnezhad *et al.* (2015) em seu artigo de revisão comentaram a respeito destes fatores com base na análise de diversos estudos investigados além de citar mais alguns pontos que devem ser levados em consideração no resultado esperado da condutividade térmica do nanofluido:

1. **Tipo da nanopartícula:** Três importantes variáveis são diâmetro, densidade e pureza das partículas. Diversos materiais têm sido amplamente utilizados por pesquisadores, em especial metais, óxidos metálicos e materiais à base de carbono. As condutividades térmicas de algumas destas partículas e fluidos-base estão listadas na tabela 3;
2. **Tamanho e forma da partícula:** Um grande impacto ocorre de maneira inversamente proporcional, tendo sido revelado que a condutividade térmica tende a ser maior quanto menor for o tamanho das nanopartículas. Isto mostra que a menor dimensão da partícula favorece a condução de calor uma vez que estas apresentam maior área de superfície. A forma da partícula tende a produzir um efeito significativo no aumento da viscosidade e condutividade térmica, embora neste estudo Bashirnezhad *et al.* (2016) não tenham explicado a relação de dependência e o mecanismo que proporciona tal efeito;
3. **Concentração de nanopartículas:** A condutividade térmica aumenta de maneira não-linear com o aumento da fração mássica de nanopartículas dispersas no fluido base;
4. **Temperatura do nanofluido:** Quanto maior o valor da temperatura da mistura, maior será o coeficiente de condutividade térmica desta.

Técnicas de estabilização da temperatura têm sido utilizadas como por exemplo banho termostático;

5. **Distribuição das partículas no fluido base:** A condutividade térmica em nanofluidos depende em grande parte se as nanopartículas permanecem dispersas no fluido base, formam configurações lineares semelhantes a cadeias ou assumem uma configuração intermediária;

6. **Estabilidade da suspensão:** O principal problema é o rápido sedimentação dessas partículas. Por exemplo, a maioria dos nanofluidos à base de Al_2O_3 é preparada usando um vibrador ultrassônico que não é estável por muito tempo. Os estudiosos, portanto, concentraram-se na preparação de nanofluidos estáveis usando diferentes surfactantes (conforme discutido no tópico 2.1.3 deste trabalho), otimizando o pH, a temperatura de diferentes nanofluidos e a modificação da superfície das partículas;

7. **Aglomerção de nanopartículas:** Espera-se que o movimento browniano das nanopartículas resulte em maior aprimoramento da condutividade térmica com menor tamanho de partícula. No entanto, algumas das experiências mostram que a condutividade térmica diminui com a diminuição do tamanho das partículas. Essa contradição pode dever-se ao agrupamento descontrolado de nanopartículas, resultando em partículas maiores.

Tabela 3 – Valores de k para principais partículas utilizadas na literatura

	Materiais	Condutividade térmica k (W/mK)
Metais	Cobre (Cu)	401
	Prata (Ag)	426~428
	Ouro (Au)	317~318
Base carbono	Nanotubos de Carbono	240~3000
Óxidos metálico	Alumina (Al_2O_3)	36~40

	Óxido de zinco (ZnO)	116
	Óxido de cobre (CuO)	69~76,5
Fluido base	Água	0,613
	Etilenoglicol	0,253
	Óleo de motor	0,145
	Polialfaolefina (PAO)	0,142

Fonte: Adaptado de Hoffmann (2014)

Rashidi, *et al.* (2013) estudaram as propriedades térmicas e reológicas de nanofluidos compostos por diferentes nanoestruturas de carbono adicionadas ao óleo lubrificante SAE 20W50 e constataram que, para uma concentração de 0,1% em massa, a melhor estabilidade ocorreu para nanopartículas esféricas de fulereno e carbono respectivamente, bem como esta apresentou os mais representativos resultados para incremento na condutividade térmica cuja melhora firmou-se na ordem de 18%.

Jia, Wang e Xu (2014) experimentaram a utilização de um nanofluido híbrido composto por base de óleo mineral adicionado de MoFe_2O_4 - NiFe_2O_4 e fulereno como lubrificante do compressor de um sistema de refrigeração que utilizou R600a como fluido refrigerante obtendo um aumento de 5.33% em seu COP comparando-se com o uso exclusivo do fluido base.

A utilização de Al_2O_3 com diâmetro médio de 13nm e concentração de 0,2% em volume adicionado ao lubrificante polietileno provocou uma redução de consumo de 2,1% de energia no funcionamento de um refrigerador doméstico e elevação de seu coeficiente de desempenho em aproximadamente 4% de acordo com o que foi descrito nos estudos de Yusof *et al.* (2015).

Balandin, *et al.* (2008) aplicaram um método experimental de medição do coeficiente de condutividade térmica de grafeno de camada simples (*single-layer graphene* - SLG) através de excitação à laser e encontrou valores da ordem de 4.840 a 5.300 ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$), sugerindo que os valores extremamente altos podem fazer o grafeno superar os NTCs na condução de calor. Na tabela 4 é possível identificar o valor calculado por Balandin, *et al.* em comparação a outros pesquisadores. Entende-

se que a aplicação destes como componentes de nanofluidos tendem a gerar resultados melhores de aumento da condutividade térmica.

Tabela 4 – Valores de k para SLG, MWCNT e SWCNT

Autor	Material	Método utilizado	k (W/mK)
Balandin <i>et al.</i> (2008)	Grafeno	Ótico	4840~5300
Kim <i>et al.</i> (2001)	MWCNT	Elétrico	>3000
Pop <i>et al.</i> (2006)	SWCNT	Elétrico	~3500
Hone <i>et al.</i> (1999)	SWCNT	Termopar	1750~5800

Fonte: Adaptado de Balandin *et al.* (2008)

Em um resumo realizado por Shanthi, Anandan e Ramalingam (2012) que trata de melhoria da transferência de calor utilizando nanofluidos, os pesquisadores reuniram informações de diversos estudos experimentais de medição de coeficiente de condutividade térmica de nanofluidos. A tabela 5 reproduz os resultados encontrados quando da utilização de CuO, objeto deste estudo.

Tabela 5 – Principais melhorias percentuais de k em nanofluidos utilizando CuO

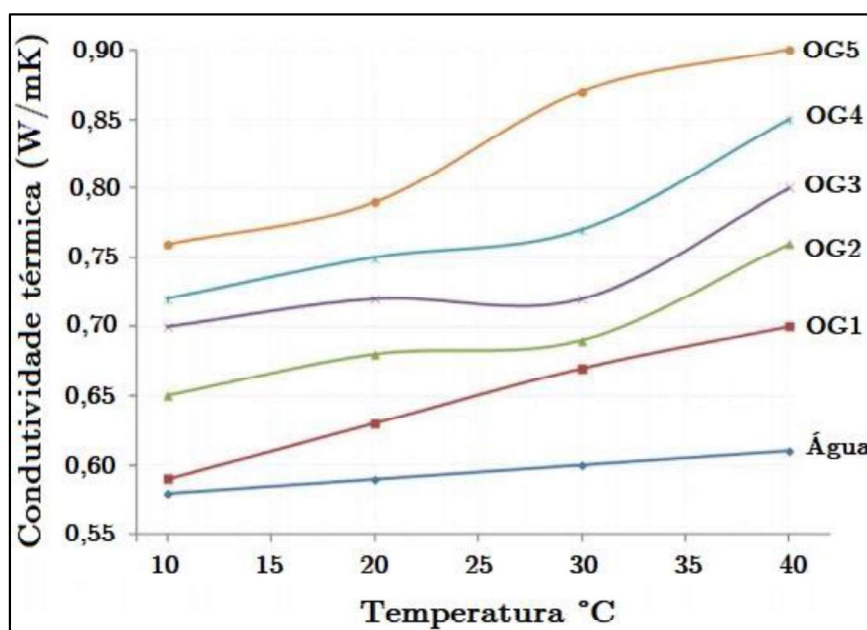
Autor	Fluido base	Tamanho	Concentração máx. [% vol.]	Aumento máx. k [%]
Eastman <i>et al.</i> (1997)	Água	36 nm	5	60
Wang <i>et al.</i> (1999)	Água	23 nm	10	35
	Etilenoglicol	23 nm	15	55
Lee <i>et al.</i> (1999)	Água	18,6 nm	4,3	10
	Etilenoglicol	18,6 nm	4	20
Das <i>et al.</i> (2003)	Água	28,6 nm	4	36
Liu <i>et al.</i> (2006)	Etilenoglicol	25 nm	5	22,4

Fonte: Adaptado de Shanthi, Anandan e Ramalingam (2012)

Hajjar, Rashidi e Ghizatloo (2014) investigaram o efeito da adição de nanopartículas de óxido de grafeno em água deionizada nas concentrações de 0,05 a 0,25% em massa nos valores de coeficiente de condutividade térmica. As nanopartículas foram produzidas pelo método de Hummers modificado. Os autores concluíram que quanto mais alta a concentração de nanopartículas, maior é o valor medido para coeficiente de condutividade térmica conforme figura 9, obtendo um

percentual máximo de melhoria de 47,5% à 40°C. As excelentes propriedades térmicas do OG são uma combinação favorável de fatores como geometria bidimensional, rigidez e baixa resistência térmica da interface das NPs.

Figura 9 – Valores de k para diversas concentrações de nanopartículas de OG dispersas em água deionizada a diferentes temperaturas



Fonte: Hajjar, Rashidi e Ghozatloo (2014)

2.5.3 Propriedades tribológicas

Conforme Bhushan (2000), a tribologia pode ser definida como a ciência que estuda a interação das superfícies que possuem movimento relativo entre si. A natureza desta interação e as consequências que desta advém resultam das suas características de atrito, desgaste e comportamento lubrificante, tendo a tribologia o objetivo de promover o entendimento e trazer soluções para os problemas técnicos que existem neste ramo da ciência.

A tecnologia associada aos lubrificantes não tem acompanhado os avanços que ocorrem nos demais ramos da engenharia, tornando as limitações tribológicas e mecânicas, fatores críticos que impedem a transição de um protótipo para produto em diversas aplicações. Um dos maiores desafios científicos atuais pode ser considerado o desenvolvimento de novos lubrificantes para satisfazerem as necessidades cada vez mais rigorosas de suas aplicações (AKBULUT, 2012).

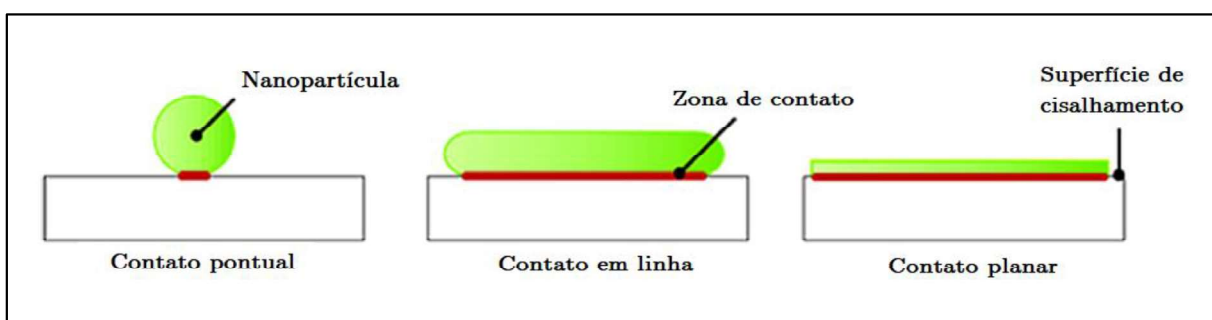
Por causa disto, pesquisadores vêm desenvolvendo lubrificantes modificados com base na nanotecnologia e confirmando que os nanolubrificantes têm se tornado promissores agente modificadores de atrito e redução de desgaste em virtude das características únicas que são lhes são atribuídas quando da adição de NPs. Alguns dos principais parâmetros que influenciam na melhora da resposta tribológica dos nanolubrificantes e os mecanismos de lubrificação ocasionados pelas NPs foram listadas por Gulzar *et al.* (2016) como segue:

1. **Concentração de NPs:** Um importante fator que afeta as características de lubrificação de um nanolubrificante é a concentração de nanopartículas. A adição de nanopartículas em uma concentração muito baixa ou muito alta pode causar efeitos indesejados na resposta tribológica de um sistema. A concentração ideal, que é específica para cada sistema, deve ser determinada com base em três principais parâmetros: dispersão/estabilidade do nanofluido, função da nanopartícula (modificador de atrito, anti-desgaste ou aditivo de extrema pressão) e tipo de teste tribológico.
2. **Dimensão das NPs:** A desempenho tribológica de nanofluidos depende diretamente do tamanho das partículas por alguns motivos: a) influência na estabilidade da dispersão, conforme já discutido em tópicos anteriores; b) um tamanho reduzido de NPs favorece à penetração das mesmas nas superfícies em atrito uma vez que se o tamanho destas for muito grande em relação aos espaços (vales) entre as asperidades das superfícies, não haverá deposição na zona de contato levando a lubrificação ineficiente; c) as propriedades intrínsecas dos materiais nanométricos estão diretamente ligadas ao tamanho destes, por exemplo a dureza, que, segundo Schiøtz e Jacobsen (2003) e Weertman (1993), aumenta com a diminuição do tamanho das NPs para materiais estudados da ordem de 100 nm.
3. **Forma das NPs:** A forma em que as NPs se apresentam correspondem a um fator importante na capacidade da resposta tribológica. Partículas com formato esférico apresentam maior capacidade de carga devido ao seu efeito de rolamento de esferas, discutido em mais detalhes no tópico

seguinte. A figura 10 apresenta o efeito do formato da NP no tipo de contato com a superfície. Segundo o autor, o contato em linha ocorre para nanofolhas enquanto o contato planar ocorre em nanoplaquetas. Esta última afirmação pode ser questionada, uma vez que o contato em linha deve ocorrer para NPs de formato cilíndrico (ex: NTCs) enquanto nanofolhas e nanoplaquetas seriam as responsáveis por contato planar.

4. **Condições dos testes tribológicos:** Diferentemente de aditivos dissolvidos, o aprimoramento das superfícies de atrito para nanopartículas depende fortemente da mecânica do contato de atrito e da presença de filmes de óleo de separação. A eficácia tribológica dos nanolubrificantes provavelmente é muito específica do sistema e, como resultado, é provável que um desempenho diferente seja observado em diferentes condições de testes. Vários estudos experimentais foram realizados usando diferentes configurações geométricas, que incluem esfera no disco, pino no disco (estes dois sendo os mais populares), quatro esferas, esfera no plano, cilindro no plano, anel de pistão no revestimento do cilindro e bloco no anel.

Figura 10 – Tipo de contato de acordo com a forma da NP



Fonte: Adaptado de Akbulut (2012)

2.5.4 Mecanismos de lubrificação por nanopartículas

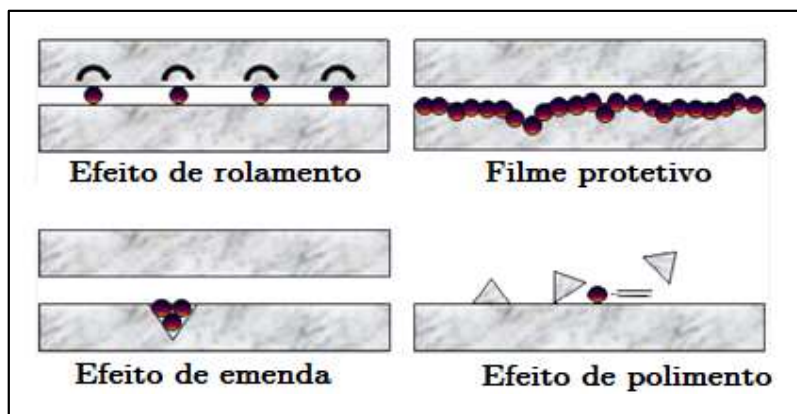
Gulzar *et al.* (2016) afirmaram que a investigação dos mecanismos de lubrificação é considerada um parâmetro fundamental para o completo entendimento da tribologia de NPs. No entanto, a definição dos mecanismos atuantes é objeto de debate de várias pesquisas relacionadas a sistemas de lubrificação baseados em NPs. Alguns mecanismos ilustrados na figura 11 são propostos pelos pesquisadores,

conforme listagem a seguir, sendo que parte deles é de responsabilidade da partícula em si e outra é causada pela modificação da superfície do par tribológico.

1. **Efeito esfera de rolamento:** Acredita-se que as partículas de formato esférico atuam como esferas de rolamento que giram entre as superfícies de contato. As NP com esta configuração alteram o atrito por escorregamento por uma mistura de atrito por escorregamento e rolamento. Este mecanismo de lubrificação é atribuído a um tribo-par que opere com cargas baixas e estáveis entre as superfícies de forma que não haja alteração do formato das NPs.
2. **Formação de filme protetivo:** Filmes protetivos nas superfícies dos pares tribológicos são denominados como tribo-filmes. Esta formação de filme é desencadeada pela reação entre o material tratado e os aditivos e pode ser verificada utilizando técnicas de MEV, EDS, espectroscopia Raman etc. A figura 12 apresenta desenho esquemático de formação de tribo-filme, que não apenas promove proteção da superfície como também auxilia na redução do desgaste e bloqueio de propagação de trincas.
3. **Efeito de emenda (mending effect):** O efeito de emenda é caracterizado pela deposição de NPs nas asperezas das superfícies em interação. Durante esse fenômeno, a abrasão é reduzida com a deposição das NPs (SONG *et al.*, 2012 *apud* GULZAR *et al.* 2016). O preenchimento ocorre também nas arranhaduras causadas pelo atrito. A maioria dos pesquisadores tem utilizado DRX para identificar se houve deposição de material nas superfícies das amostras ensaiadas (GULZAR *et al.*, 2016).
4. **Efeito de polimento:** Este efeito é descrito de forma controversa por dois autores. Ambos explicam que o mecanismo resulta na redução da rugosidade das superfícies lubrificadas, porém Gulzar *et al.* (2016) justificam este efeito na deposição de nanopartículas em vales o que faz com que esta definição se confunda com o que ocorre no efeito de emenda (*mending effect*). Já Lee *et al.* (2009) afirmam que a redução da

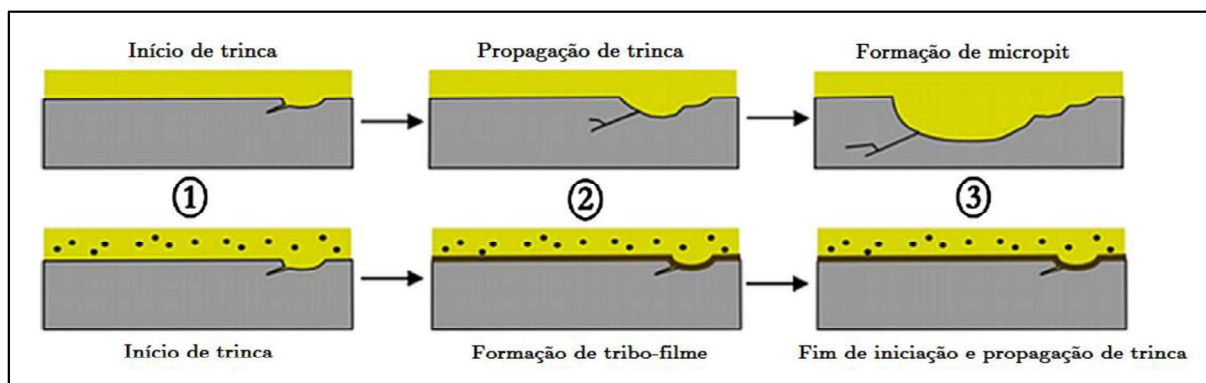
rugosidade ocorre por abrasão de picos auxiliada pelas NPs, porém relaciona os dois efeitos ao completar que é difícil analisá-los separadamente.

Figura 11 – Mecanismos de lubrificação associados a nanofluidos



Fonte: Adaptado de Lee *et al.* (2009)

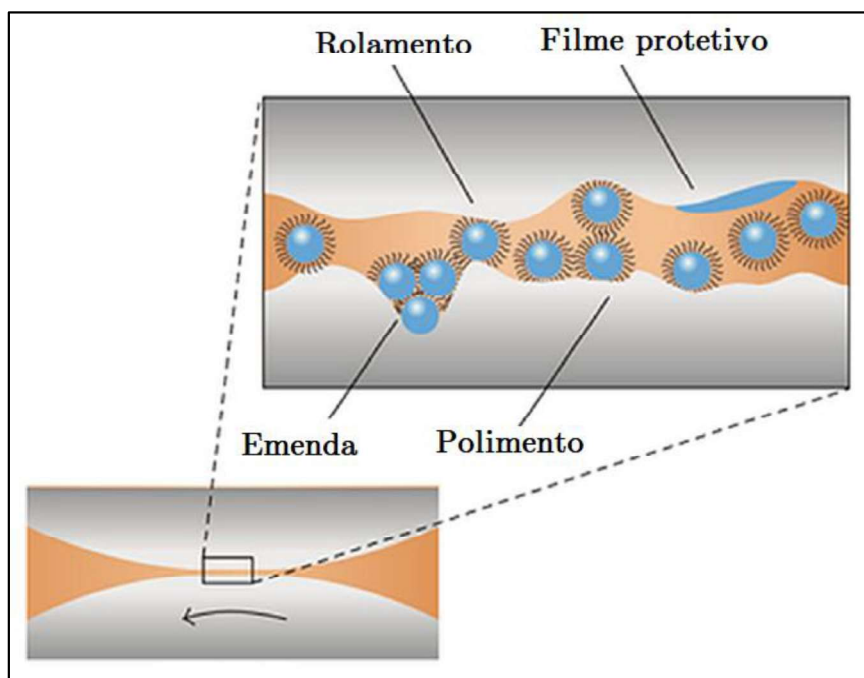
Figura 12 – Ilustração de lubrificação com óleo puro (cima) e nanolubrificante com formação de tribo-filme (baixo)



Fonte: Adaptado de Rabaso (2014)

Para investigar estes mecanismos de lubrificação, técnicas de caracterização de superfície têm sido amplamente utilizada por diversos autores. As técnicas incluem MEV/EDS, microscopia de força atômica (MFA), DRX, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*) e espectroscopia Raman. No entanto, devido a existência de mais de um mecanismo de lubrificação agindo de forma simultânea nas superfícies, estas técnicas de análise não são suficientes para distinguir um mecanismo do outro (LEE *et al.*, 2009; GULZAR *et al.*, 2016). Esta ação simultânea dos mecanismos está ilustrada na figura 13.

Figura 13 – Ação simultânea de mecanismos de lubrificação por NPs



Fonte: Sui *et al.* (2015)

Lee *et al.* (2007) avaliaram as propriedades tribológicas de óleo mineral com adição de nanopartículas de fulereno e obtiveram resultados que mostravam um aumento nas propriedades de lubrificação à medida que se aumentava a concentração de partículas no óleo. Em 2009, Lee *et al.* aprofundaram as investigações e descobriram que o coeficiente de atrito do nano-óleo reduziu-se em 90% em relação ao óleo mineral puro.

Uma redução de 18% no coeficiente de atrito à 25°C e 7% à 70°C foi observada por Zin *et al.* (2016) quando adicionadas partículas de grafeno (*nanohorns*) na concentração de 0,1% em massa ao óleo mineral polialquileno glicol, além de uma leve melhora na condutividade térmica quando analisado em regime laminar de escoamento.

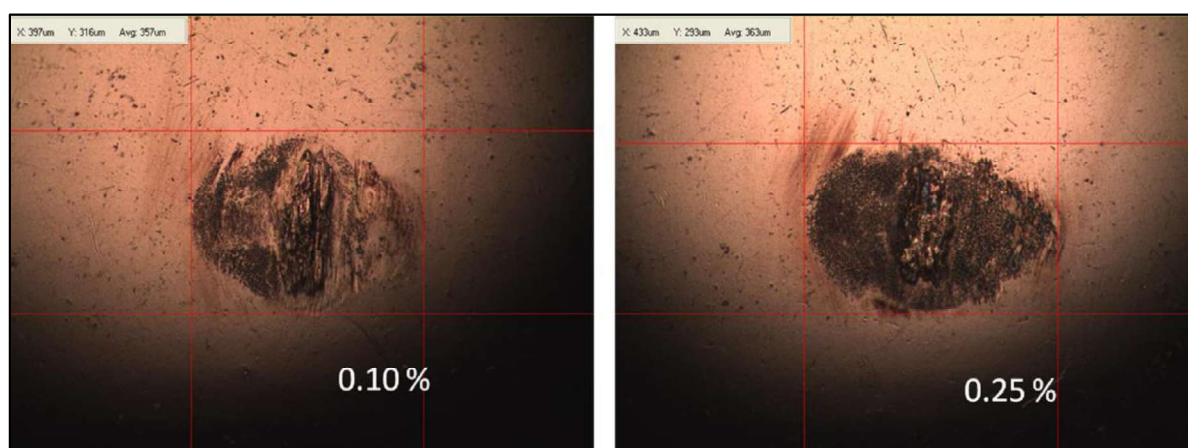
Alghani, *et al.* (2019) adicionaram uma mistura de grafeno (0,2% em massa - espessura média de 5nm) e TiO₂ (0,4% em massa, 25nm), tratada com ácido oleico em óleo base de gupo II a fim de investigar a resposta tribológica deste nanofluido. A formação de um tribofilme e o depósito de nanopartículas nas superfícies de contato auxiliaram nas reduções de 38% no coeficiente de atrito e 36% na redução da *WSD*.

2.6 Avaliação da lubricidade pelo método HFRR

Muitos métodos são usados para avaliar a capacidade de lubrificação de um fluido. O mais frequentemente utilizado é o método HFRR (*High Frequency Reciprocating Rig*) no qual uma esfera de aço submetida a um carregamento forma um par tribológico com um disco plano. A esfera, permanecendo sob uma determinada carga, é pressionada contra um disco fixo de metal imerso no fluido de teste e realiza movimentos de vai-e-vem em um curso estabelecido e com uma frequência especificada. A medida da lubricidade se dá através da leitura do diâmetro médio da marca de desgaste resultante na esfera (KUSZEWISK, JAWORSKI e USTRZYCKI; 2017). Além dos parâmetros mencionados, a temperatura de ensaio também é determinada pelo operador e mantida constante durante o experimento.

Geralmente, quanto menor o tamanho desta marca, melhor é a capacidade de lubrificação da amostra. O eixo x (mais largo) e o eixo y (mais estreito) da impressão são medidos com o auxílio de um microscópio (KNOTHE, 2007). Na figura 14 é possível verificar exemplos de análises microscópicas realizadas em ensaios HFRR. Através deste método também são determinados o coeficiente de atrito e o percentual de formação de filme lubrificante.

Figura 14 – Marca do desgaste da esfera no ensaio HFRR de um nanofluido de CuO/PAO para diferentes concentrações de NPs



Fonte: Alves et al. (2013)

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Com base no objetivo desta pesquisa que consiste no estudo e experimentação de um método de aumento da eficiência de sistemas de refrigeração e após pesquisa bibliográfica inicial das várias técnicas que vem sendo desenvolvidas por pesquisadores, definiu-se que com o desenvolvimento de um nanolubrificante híbrido para experimentação das características tribológicas e condutividade térmica seriam obtidos resultados satisfatórios.

Para isto, inicialmente determinou-se quais tipos de partículas seriam utilizadas e qual o tipo do óleo base para formulação do nanofluido.

Levando em consideração os resultados dos estudos dos autores aqui referenciados que trabalharam com a mesma metodologia de sintetização de nanofluidos, definiu-se que a escolha das partículas deveria obedecer à seguinte ordem de prioridade com base em suas características: a) efeito da aplicação do nanomaterial na capacidade de melhora das características tribológicas; b) condutividade térmica do nanomaterial; c) custo de aquisição/síntese.

Definiu-se que os nanocomponentes em ordem de prioridade seriam: 1) nanopartículas de óxido de grafeno, 2) nanotubos de carbono, 3) CuO 4) Al₂O₃, 5) SiO₂, 6) TiO₂.

Desta forma, selecionou-se, então, para realização deste trabalho as nanopartículas de óxido de grafeno e óxido de cobre na proporção de 1:1 e concentrações de 0,05; 0,1 e 0,2% em massa. Evitou-se a escolha de NTC uma vez que já havia sido escolhido um material de base carbono (óxido de grafeno).

Para compor o nanolubrificante, fez a escolha, então, do fluido base no qual as partículas são dispersas. É necessário que o óleo escolhido seja compatível com o sistema de refrigeração seguindo a orientação do fabricante uma vez que a composição química do mesmo deverá ter afinidade com o fluido refrigerante que será utilizado no ciclo de compressão de vapor, de tal forma que este seja miscível no óleo, garantindo a melhor eficiência do equipamento e menor interferência nos resultados

desta pesquisa. Considerando que o sistema utilizado trabalha com gás refrigerante R-134a, optou-se por utilizar lubrificante sintético Polioléster.

3.1.1 Nanopartículas de óxido de grafeno (OG)

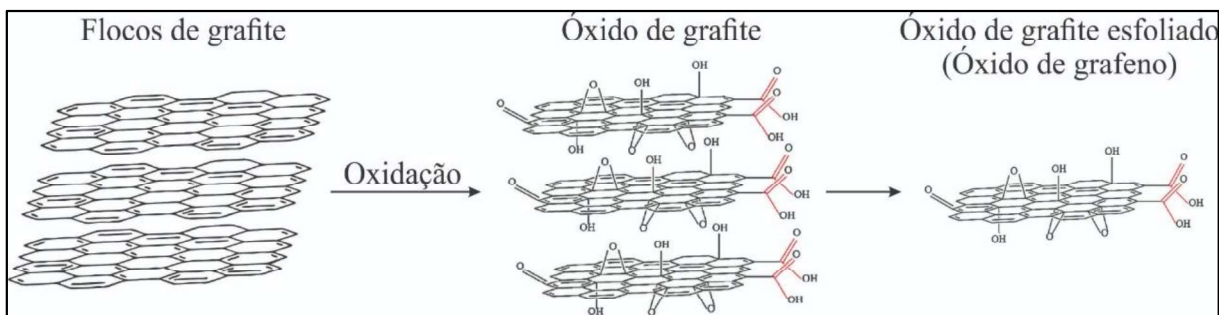
Conforme exposto no capítulo “Revisão Bibliográfica”, pesquisas demonstram que a utilização de óxido de grafeno como nanoconstituente de um óleo lubrificante traz benefícios para sua capacidade de melhora do coeficiente de atrito bem como incremento nas características de condutividade térmica do fluido.

Apesar de diversos fabricantes de nanopartículas estarem disponíveis para atender a proposta deste trabalho (*US Research Nanomaterials, Inc., Sigma-Aldrich, Inc., Sky Spring Nanomaterials, Inc.*), utilizou-se material produzido na Universidade Federal do Rio Grande do Norte por meio do Método de Hummers modificado a partir de pó de grafite de alta pureza, cedido pelo Departamento de Engenharia Têxtil.

Neste método, descrito por ZAABA *et al.* (2017), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido fosfórico (H_3PO_4) na proporção volumétrica de 9:1 são misturados e agitados magneticamente. Durante a agitação é adicionado grafite em pó e permanganato de potássio ($KMnO_4$) e assim permanece por um período de 6 horas até a solução apresentar coloração negra-esverdeada. Para eliminação do excesso de $KMnO_4$ adiciona-se peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Após ocorrer a reação exotérmica, aguarda-se o resfriamento da mistura para centrifugação utilizando ácido clorídrico (HCl) e água deionizada a 5000 RPM por 7 minutos. A fase decantada é separada e o processo de centrifugação é refeito 3 vezes. Por fim a solução restante de OG é levada à secagem por 24h em forno a $90^\circ C$, produzindo o pó de OG de coloração preta.

Diversos autores utilizaram o método de Hummers modificado para produção de óxido de grafeno tornando-o muito popular, sendo que cada um guardou particularidades. Alguns exemplos estão descritos em Wang, Bai e Xi (2011); Zhu *et al.* (2014); Sun e Fugetsu (2013); Wu e Ting (2013); Shao *et al.* (2012). A figura 15 representa esquematicamente a esfoliação de grafite por meio do método Hummers modificado, em que flocos de grafite são oxidados e esfoliados para obtenção do óxido de grafeno.

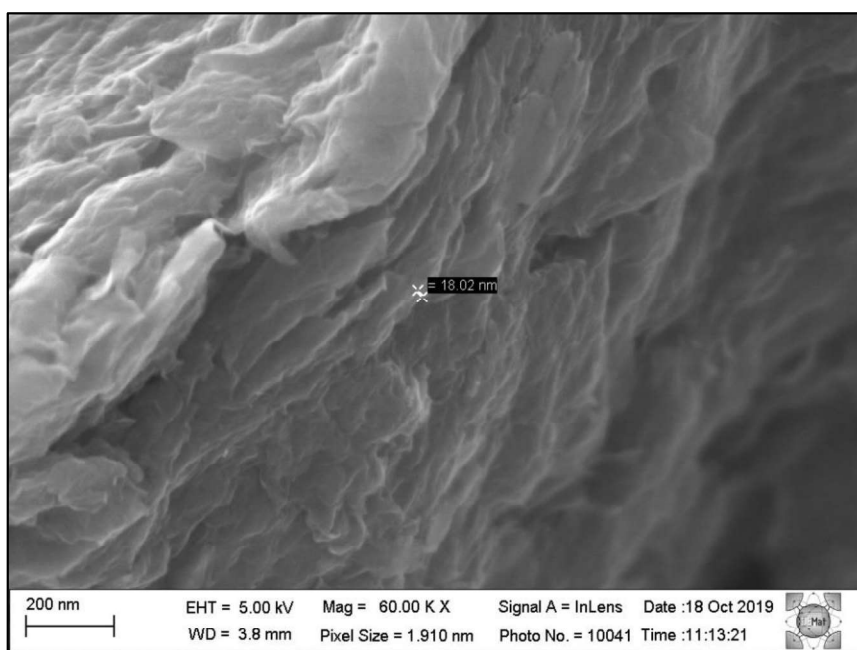
Figura 15 – Representação esquemática da obtenção de óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado



Fonte: Adaptado de Ijam *et al.* (2014)

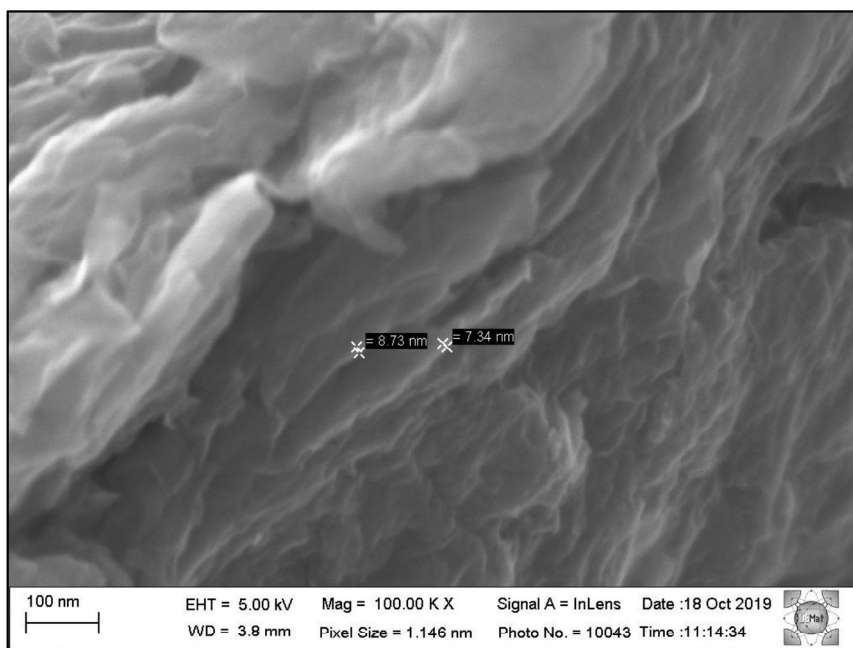
Uma amostra do pó foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) conforme as figuras 16 e 17, indicando lâminas de OG empilhadas com espessura média de 8nm e difratometria de raios-X (DRX) com intensidades apresentadas na figura 18 onde verifica-se formação de pico na posição aproximada de $2\theta = 12,5$ como tipicamente apresentado na literatura para análise de OG, conforme exemplos apresentados na figura 19. Caracterizou-se, ainda, por espectroscopia Raman conforme figura 20 (os resultados obtidos estão compatíveis com a literatura conforme apresentado na figura 21) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, do inglês high-resolution transmission electron microscopy) como ilustrado na figura 22.

Figura 16 – Micrografia (MEV) da amostra de OG (ampliação 60kX)



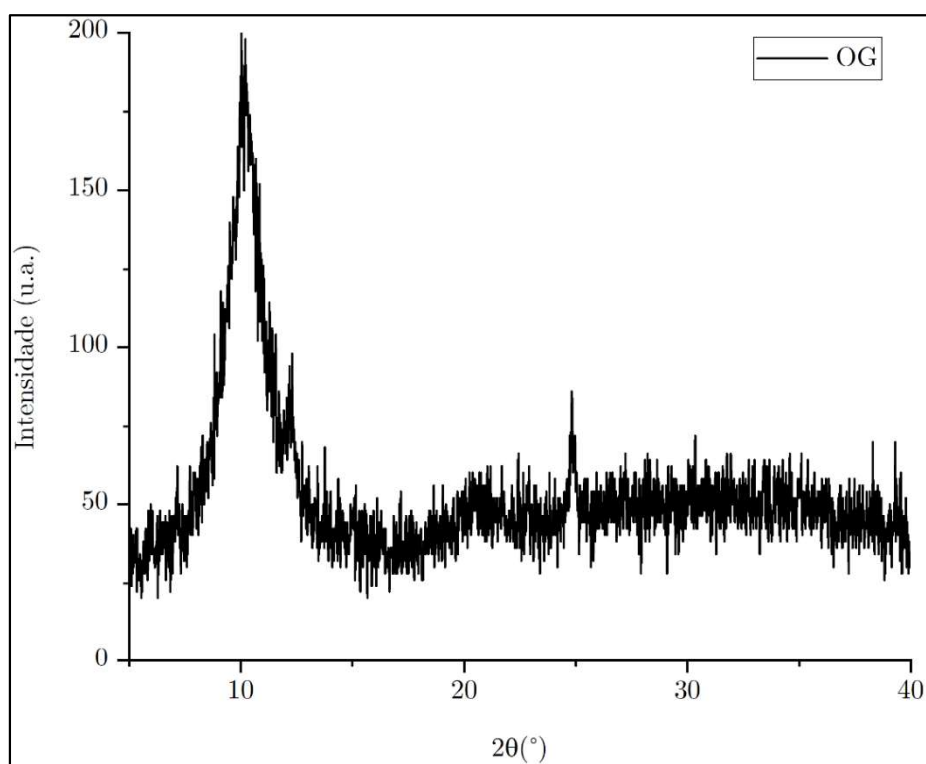
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 17 – Micrografia (MEV) da amostra de OG (ampliação 100kX)



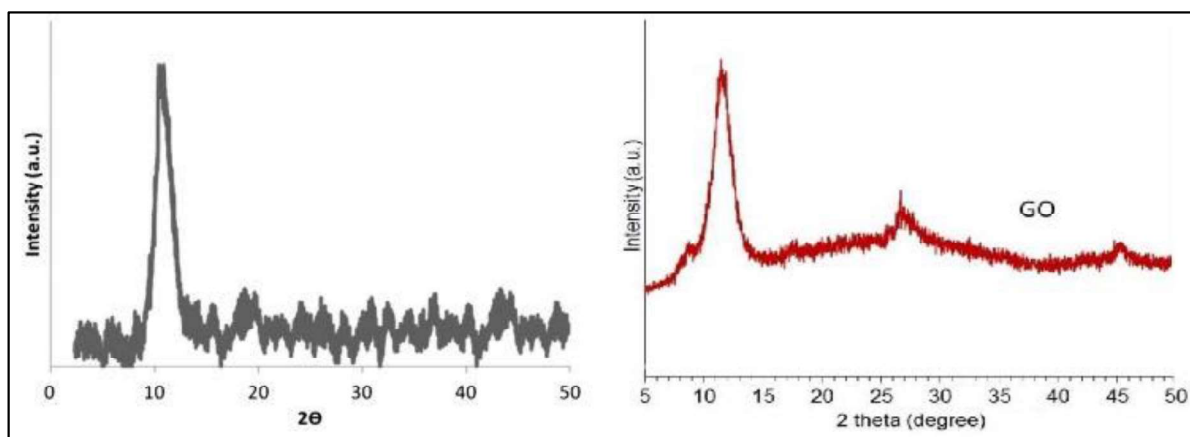
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 18 – Difratoograma de raios-X (DRX) da amostra de óxido de grafeno



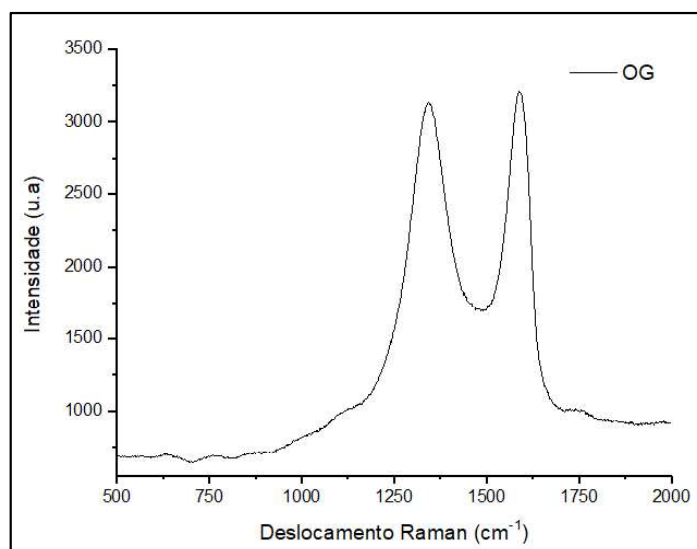
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 19 – Exemplos de Difratoograma de Raios-X (DRX) de OG encontrados na literatura



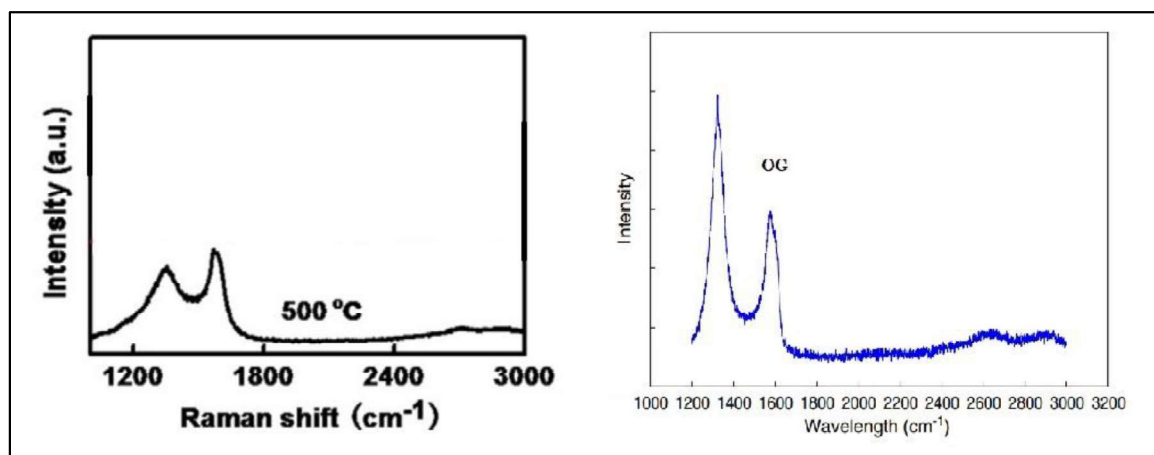
Fonte: Adaptado de Hajjar, Rashidi e Ghazatloo (2019) (esq.) e Golobostanfard, Ghorbani e Abdizadeh (2015) (dir.).

Figura 20 – Gráfico de espectroscopia Raman do óxido de grafeno



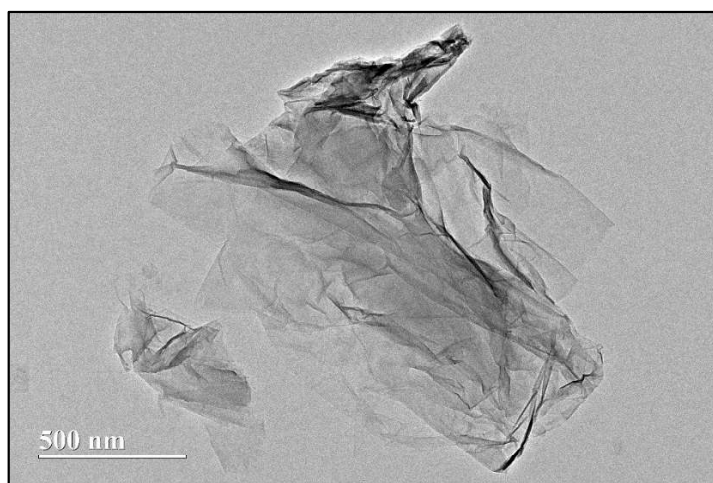
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 21 – Exemplos de espectroscopia Raman de OG encontrados na literatura



Fonte: Adaptado de Zang *et al.* (2019) (esq.) e Wu e Ting; 2013 (dir.).

Figura 22 – Imagem do óxido de grafeno obtida via HRTEM



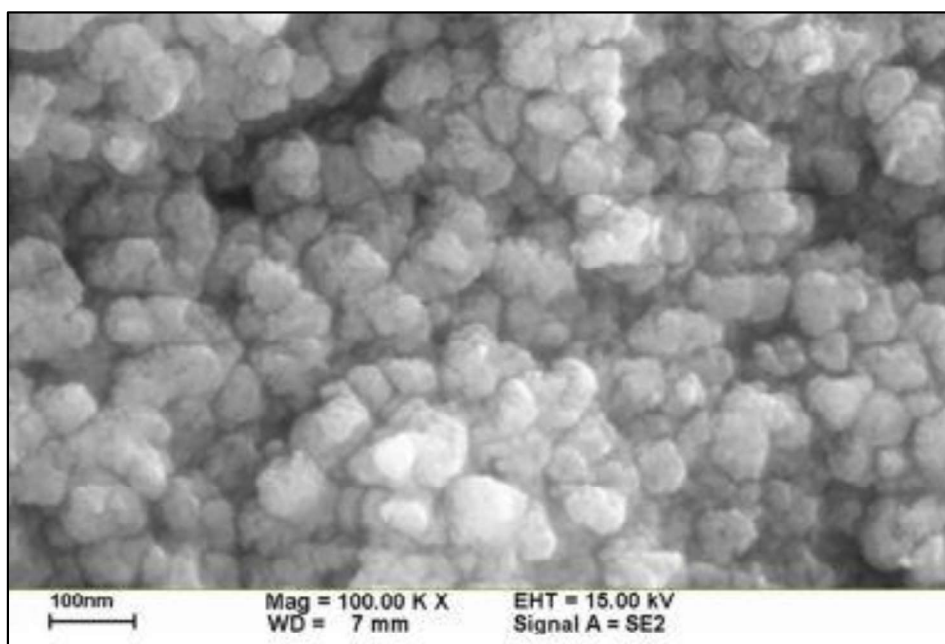
Fonte: Elaborada pelo autor

Em teoria, a folha de grafeno de camada única é atômicamente plana com uma bem conhecida espessura de Van der Waals de 0,34 nm, enquanto é esperado que folhas de OG sejam mais espessas devido à presença de oxigênio ligado covalentemente e ao deslocamento dos átomos de carbono hibridados sp^3 ligeiramente acima e abaixo do plano original de grafeno. Os tamanhos das nanopartículas estão na faixa de 5 a 6 μm . Óxidos de grafeno tendem a se reunir para formar aglomerados multicamada sendo que a maioria destes existe na forma de grafeno fino de poucas camadas e alguns deles são dobrados na borda das nanopartículas. (HAJJAR, RASHIDI e GHOZATLOO; 2014).

3.1.2 Nanopartículas de CuO

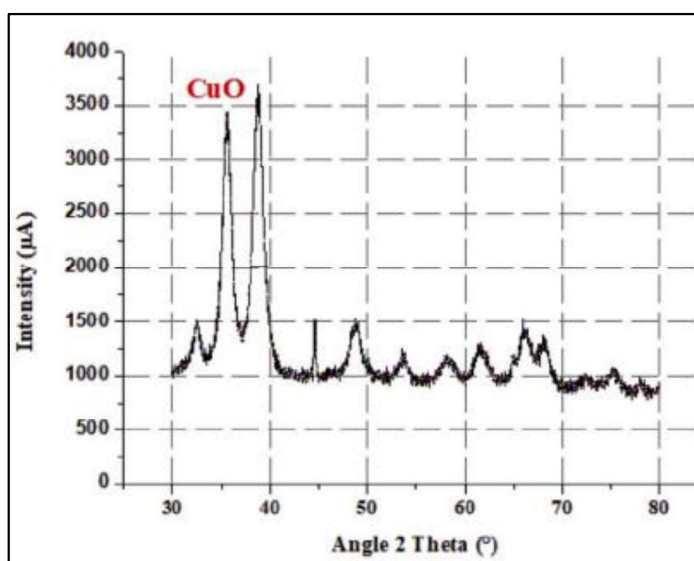
Diversos autores estudaram os efeitos da adição de CuO em diferentes óleos lubrificantes. A obtenção das nanopartículas utilizadas neste estudo se deu por aquisição comercial (Merck) com diâmetro médio inferior a 50nm (método de análise: microscopia eletrônica de transmissão - MET), coeficiente de condutividade térmica (k) = 69~76,5 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (HOFFMANN; 2014) e cor preta. A figura 23 apresenta análise por MEV de nanopartículas de CuO de aproximadamente mesma dimensão enquanto a figura 24 traz o gráfico de difratometria de raios-x com picos característicos em $2\theta = 35$ e $38,5$ conforme literatura.

Figura 23 – Micrografia (MEV) de nanopartículas de CuO (ampliação 100kX)



Fonte: LEE, HSU e TUAN, 2016.

Figura 24 – Difratoograma de raios-x das nanopartículas de CuO



Fonte: Mello *et al.* (2020)

Alves *et al.* (2016) avaliou a adição em óleo sintético PAO (Polialfaolefina) nas concentrações de 0,1; 0,25 e 0,5% em massa. Os pesquisadores trataram a superfície das partículas com ácido oleico para prevenir aglomeração e utilizaram tolueno como dispersante para conferir melhor estabilidade das nanopartículas no meio fluido. Os testes tribológicos foram realizados através de ensaio HFRR em condição de lubrificação limítrofe e concluíram que houve redução do coeficiente de atrito e

desgaste para todas as concentrações estudadas, sendo a melhor desempenho anti-desgaste observada para o fluido de menor concentração. As nanopartículas possuíam diâmetro médio de 4,3nm e foram sintetizadas a partir de soluções de acetato de cobre e hidróxido de sódio em álcool utilizando forno de micro-ondas.

3.1.3 Óleo sintético polioléster (POE)

O óleo selecionado para este estudo é 100% sintético à base de POE, fabricado pela *Danfoss* tipo 160PZ adquirido comercialmente. Especialmente formulado para a lubrificação de compressores de sistemas de refrigeração e condicionamento de ar, opera com refrigerantes hidrocarbonetos fluorados isentos de cloro (hidrofluorcarbonetos - HFC), que não agredem a camada de ozônio como os tradicionais CFC's (clorofluorcarbonetos). É adequado para uso em compressores de refrigeração do tipo hermético, semi-herméticos, turbo-compressores, compressores de pistão e compressores do tipo parafuso, operando em aplicações comerciais, industriais ou prediais (chillers) e câmaras frigoríficas, e sendo compatível com diversos tipos de gases refrigerantes (R404A/R507A, R134a, R407C). As propriedades do óleo Danfoss 160 PZ estão listadas na tabela 6.

Tabela 6 – Propriedades do óleo *Danfoss* 160 PZ

Propriedade	Especificação	Método de teste
Viscosidade a 40°C	31~33 cSt	ASTM D 445
Viscosidade a 100°C	5,5 cSt (mín.)	ASTM D 445
Densidade a 15,6°C	0,989 g/ml	ASTM D 4052
Cor	200	ASTM D 1209
Ponto de fluidez	-54°C (máx.)	ASTM D 97
Ponto de fulgor	244°C	ASTM D 93
Resistividade dielétrica a 25°C	46 kV (mín.)	ASTM D 1816
Acidez	0,12 mg KOH/g (máx.)	ASTM D 974

Fonte: Adaptado de Danfoss (2015)

3.1.4 Equipamento refrigerador

Para condução dos ensaios de eficiência energética de um sistema de refrigeração utilizou-se uma geladeira tipo expositora de fabricante Gelopar, modelo GPTU-40 projetado para operar com carga de 210g de gás refrigerante R-134a. O

equipamento possui capacidade do volume refrigerado de 404 litros com três prateleiras de alturas ajustáveis e uma porta inteiraça fabricada em vidro. O sistema de refrigeração consiste em compressor hermético tipo alternativo, condensador helicoidal de torre dupla resfriado por convecção forçada através de ventilador, dispositivo de expansão tipo tubo capilar e evaporador tipo tubos aletados. As características e informações técnicas do aparelho estão descritas na tabela 7 e a figura 25 ilustra o equipamento.

Tabela 7 – Características e especificações técnicas da geladeira expositora

Portas	01 (vidro)
Volume refrigerado	404 litros
Tensão	220 V
Corrente nominal	0,9 A
Frequência	60 Hz
Refrigerante	R134a (210g)
Dispositivo de expansão	Tubo capilar (cobre; 3800 mm x 1,04 mm diâmetro)
Evaporador	Forçador com tubos aletados
Condensador	Dupla torre helicoidal (aço)
Compressor	Fabricante: Tecumseh; Potência 1/3 HP; 01 cilindro

Fonte: Adaptado de Almeida (2015)

Figura 25 – Refrigerador tipo geladeira expositora GELOPAR GPTU-40

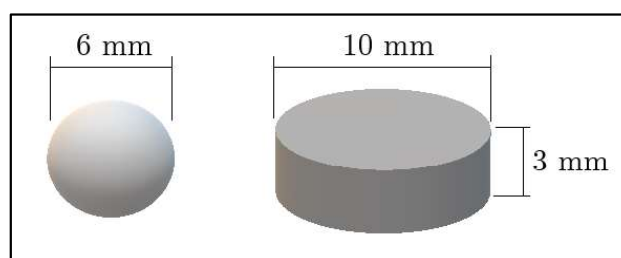


Fonte: Adaptado de Almeida (2015)

3.1.5 Corpos de prova

Para teste tribológico HFRR foram utilizados esferas e discos como corpos de prova. As esferas possuem diâmetro de 6,0mm e rugosidade inferior a $0,05\mu\text{m}$ adquiridas comercialmente, fabricadas em aço AISI 52100. Os discos possuem diâmetro de 10,0mm e altura de 3,0mm, rugosidade inferior a $0,5\mu\text{m}$, tendo sido fabricados em ferro fundido FC-200, lixados em bancada metalográfica com lixas de mesh 120; 240; 320; 400; 600; 1200 e 2000 e polimento com alumina $1\mu\text{m}$. Este material foi escolhido por estar presente no conjunto pistão e cilindro de compressores de refrigeração comerciais conforme análise realizada e explicada em maiores detalhes no item 4.2 desta pesquisa. A figura 26 ilustra os corpos de prova utilizados.

Figura 26 – Ilustração da esfera e disco utilizados no ensaio HFRR



Fonte: Elaborada pelo autor

3.2 Métodos

Esta seção descreve a metodologia utilizada para realização dos experimentos proposto neste trabalho. Inicialmente realizou-se a preparação dos nanofluidos e avaliação da estabilidade dos mesmos. Em seguida, realizou-se ensaio de propriedades termofísicas por meio de medição de viscosidade a diferentes temperaturas, ensaio de coeficiente de condutividade térmica e teste tribológico.

Após análise dos resultados, seleciona-se a amostra de melhor qualidade em termos de melhora de desempenho térmica e tribológica para ensaio em bancada de refrigeração.

O ensaio de refrigeração consiste no monitoramento de pressões e temperaturas de um ciclo refrigeração por compressão de vapor utilizando nanofluido para cálculo do coeficiente de desempenho e análise de atingimento de temperaturas em diferentes partes do aparelho comparando estes dados com os mesmos ensaios realizados com óleo lubrificante puro.

3.2.1 Preparo dos nanofluidos

Utilizando o método de dois passos, dez amostras de lubrificantes foram produzidas, sendo: uma amostra de óleo sintético POE puro, três amostras de nanolubrificante POE+CuO, outras três amostras de nanolubrificante POE+OG e por fim mais três amostras de nanolubrificante híbrido POE+CuO+OG. A produção em triplicata deve-se ao fato das concentrações variarem para cada um dos nanofluidos, sendo elas de 0,05; 0,1 e 0,2% em massa. As nanopartículas do lubrificante híbrido foram dispersas na proporção de 1:1.

Uma balança de resolução 0,0001g foi utilizada para medição da massa do fluido base e dos pós no Laboratório de Energia da UFRN, suficiente para medir a menor quantidade de partículas necessária em cada amostra com exatidão de três casas decimais.

A dispersão inicial das partículas deu-se por agitação manual utilizando vidraria e em seguida agitadas magneticamente a 600 RPM por 12 horas para que fosse então iniciado o processo de submissão das mesmas à banhos ultrassônicos de 60 minutos de duração, como forma de promover quebra de aglomerações de nanopartículas, auxiliando na dispersão e estabilidade do nanofluido. Wang, Xu e Choi (1999) assumiram que absorção de vapor de água pode ocorrer quando os pós são expostos ao ar antes de serem depositados no fluido base, no entanto, a superfície exposta é muito menor que a superfície total dos pós, portanto, o erro ao calcular a concentração das nanopartículas pode ser desconsiderado.

Por fim, retornou-se as amostras ao agitador magnético por um período de 12h.

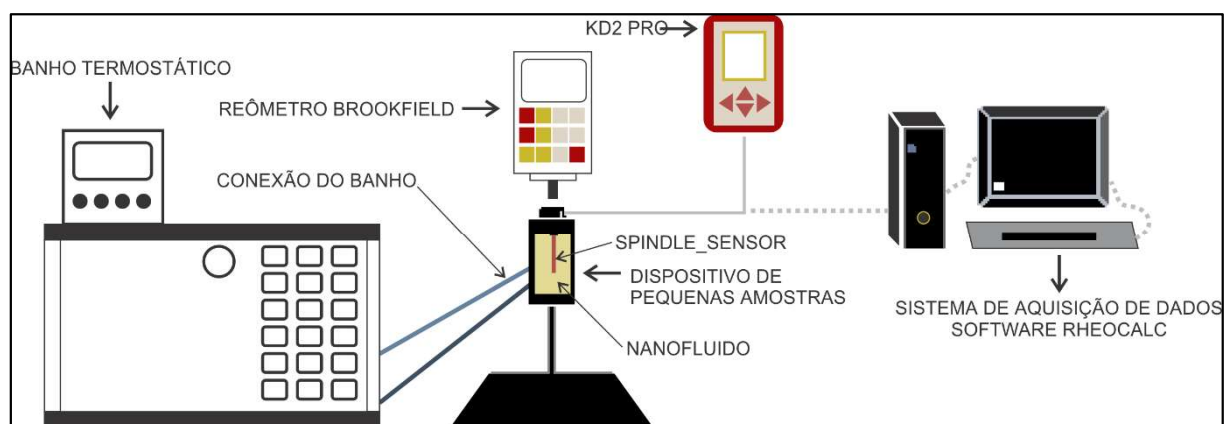
3.2.2 Ensaio das propriedades termofísicas do nanofluido

A bancada experimental instalada no Laboratório de Energia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte foi utilizada para realização dos ensaios das propriedades termofísicas dos nanofluidos e do fluido base.

O aparato ilustrado na figura 28 está equipado com os seguintes equipamentos:

- a) Analisador de propriedades térmicas (fabricante Decagon Devices, modelo KD2 Pro);
- b) Banho termostático (fabricante Brookfield, modelo TC-550);
- c) Reômetro programável (fabricante Brookfield, modelo DVIII-Ultra);
- d) Adaptador para ensaios de pequenas amostras com sensor de temperatura incorporado (fabricante Brookfield, modelo SC-13R);
- e) Computador para aquisição de dados;
- f) *Software Rheocalc* (fabricante Brookfield, versão 3.3).

Figura 27 – Ilustração da bancada de ensaios termofísicos



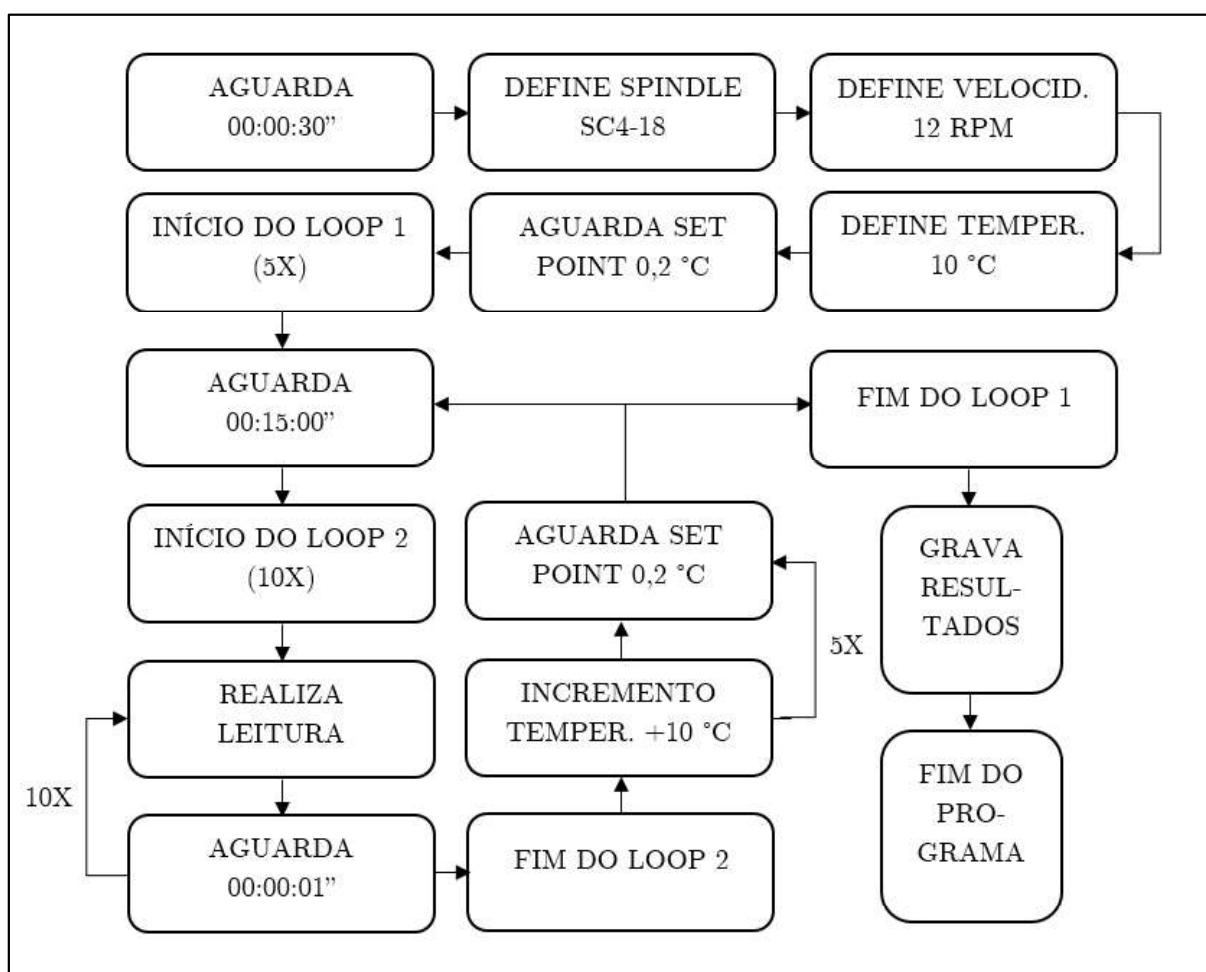
Fonte: Adaptado de Barbosa Júnior (2018)

3.2.3 Ensaio de viscosidade

O ensaio de viscosidade foi realizado com 6,7ml de cada amostra com auxílio do dispositivo de pequenas amostras. Foram realizadas medições na faixa de temperatura de 10 a 60°C conforme esquema apresentado na figura 29. Entre cada ensaio foi realizada a zeragem do equipamento sem carga. Conforme orientações do manual de instruções do equipamento, o fabricante recomenda que o percentual de torque aplicado na mola do sensor não exceda 90% da escala para evitar danos e não fique abaixo de 10% para evitar alterações na exatidão das medidas. Após realização de testes preliminares, a velocidade angular do spindle foi definida em 12 RPM de forma que o torque permanecesse dentro da faixa ótima de trabalho.

O ensaio foi realizado de forma automatizada, com determinação da temperatura inicial, criação de loop primário para incremento de temperatura de 10 em 10°C e loops secundários para realização de 10 medições em cada temperatura com intervalo de 1 segundo entre cada medição. Ao atingir cada temperatura determinada nos *set-points* respeitou-se um intervalo de 15 minutos antes da execução de cada medição como forma de promover a estabilização da temperatura por todo nanofluido devido inércia térmica.

Figura 28 – Diagrama esquemático da programação de ensaio de viscosidade



Fonte: Elaborada pelo autor

3.2.4 Ensaio de condutividade térmica

De maneira análoga ao ensaio de viscosidade, foi utilizado o mesmo aparato com adição do analisador de propriedades térmicas (fabricante Decagon Devices, modelo KD2 Pro) em substituição ao reômetro. Este analisador deve ser calibrado

com fluido padrão (glicerina) antes de ser iniciado cada um dos testes, conforme orientação do fabricante.

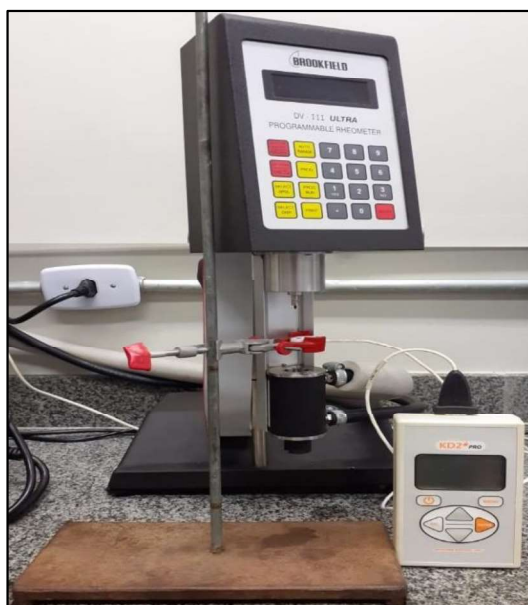
A realização dos testes ocorre de forma automática com leituras realizadas a cada 15 minutos durante um período de 2 horas, totalizando 8 medições para cada nanofluido a uma temperatura fixa de 25°C.

O equipamento utilizado opera com método de fio quente transiente por sonda cujas vantagens estão descritas no tópico 2.2.2 desta dissertação.

A sonda consiste em uma agulha com um aquecedor e um sensor de temperatura na parte interna. Uma corrente passa pelo aquecedor e o sistema monitora a temperatura do sensor ao longo do tempo. A análise da temperatura do sensor determina a condutividade térmica. O KD2 Pro mantém o calor imputado limitado e mantém o tempo de aquecimento o mais curto possível para minimizar o movimento do fluido induzido termicamente e diminuir o tempo necessário para uma medição além de minimizar a convecção livre (DECAGON, 2016).

A sonda KS-1 é utilizada neste teste, sendo esta apropriada para líquidos conforme determinado pelo fabricante, com tempo de aquisição de dados de 1 minuto por medição sendo os últimos 2/3 deste tempo considerados para cálculo do coeficiente de condutividade térmica de forma a reduzir erros de início de aquecimento. O aparelhamento utilizado está apresentado na figura 30.

Figura 29 – Aparato de testes de condutividade térmica

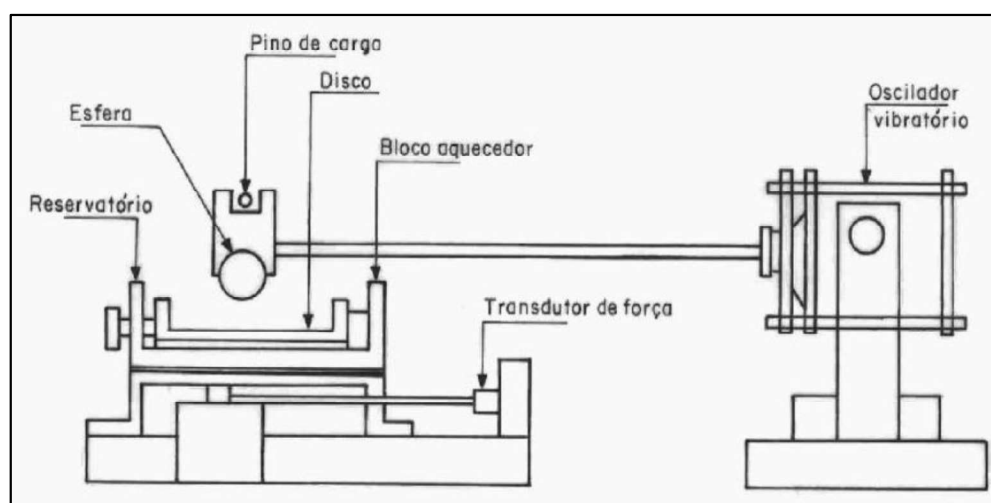


Fonte: Elaborada pelo autor

3.2.5 Ensaio de lubricidade HFRR

O ensaio de lubricidade foi realizado através do equipamento de teste HFRR (fabricante PCS Instruments) do Laboratório de Tribologia e Integridade Estrutural da UFRN. A figura 31 apresenta um desenho esquemático que representa o equipamento utilizado.

Figura 30 – Desenho esquemático do equipamento de teste de lubricidade HFRR



Fonte: ABNT NBR 15550 (2008)

A norma utilizada como base para realização dos testes foi a ABNT NBR 15550 – Combustíveis – Determinação da lubricidade pela sonda alternativa de alta frequência (HFRR), relativa à avaliação de lubricidade do combustível diesel, uma vez que não há normas deste tipo específicas para óleos lubrificantes. Este método de ensaio é utilizado para condição de lubrificação limítrofe e mínima os efeitos da viscosidade do fluido.

O HFRR fornece dados como coeficiente de atrito, espessura da película de filme lubrificante e temperatura do contato que são disponibilizados em computador acoplado ao sistema. As condições de ensaio estão descritas na tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros de ensaio de lubricidade HFRR

Parâmetros	Valor
Temperatura de ensaio	50°C
Carga aplicada	2 N

Curso de oscilação	1 mm
Frequência de oscilação	20 Hz
Duração do ensaio	60 min
Umidade relativa	>20 %

Fonte: Elaborada pelo autor

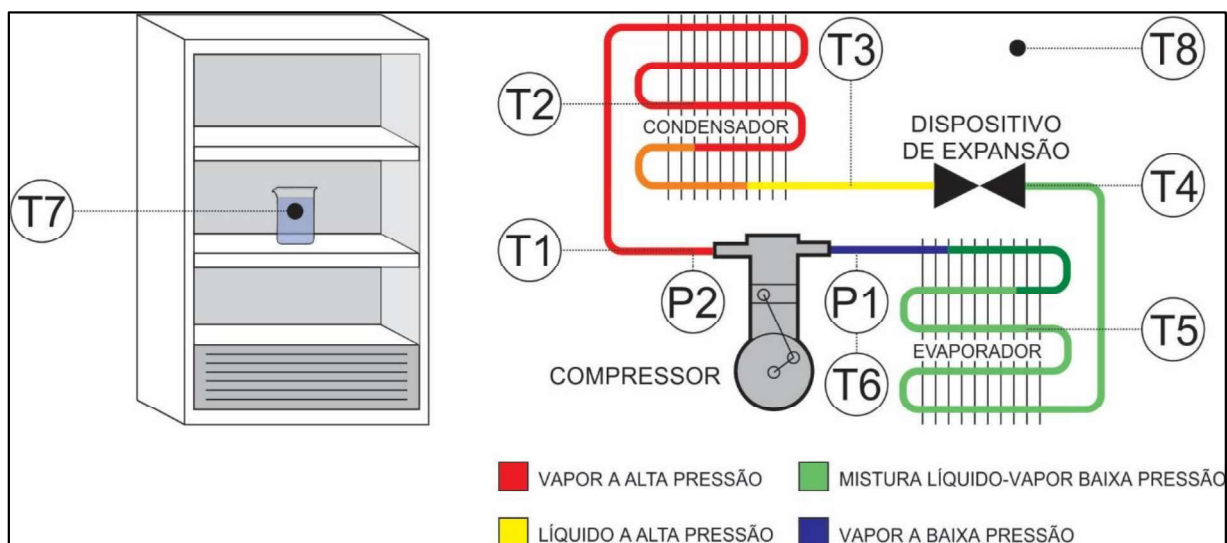
Após o ensaio, a esfera é limpa com acetona e levada ao microscópio ótico com ampliação de 100x para avaliação da marca do desgaste gerada pelo movimento relativo com o disco. São medidas as dimensões do desgaste nos eixos X e Y e calculada sua média, resultando no valor de WSD.

3.2.6 Desenvolvimento de bancada de refrigeração

Após avaliação dos resultados de desempenho tribológico, propriedades termofísicas e estabilidade, nesta ordem de importância, as amostras de melhores resultados são selecionadas para realização de teste experimental em um compressor de um sistema de refrigeração. A avaliação da eficiência se dá através do cálculo do COP, monitoramento do consumo de energia elétrica, temperaturas máximas e mínimas atingidas e tempo para atingimento das mesmas para o sistema original em comparação ao nanofluido.

Conforme esquema apresentado na Figura 32, um sistema de refrigeração do tipo geladeira expositora é instrumentada de forma a ter monitoradas suas variáveis pressões (medidas na entrada e saída do compressor) e temperaturas (medidas na saída do compressor [linha de descarga], centro e saída do condensador, saída do dispositivo de expansão [entrada do evaporador] e na entrada do compressor [linha de sucção] bem como a temperatura de uma massa de água destilada de 5 kg localizada no centro do refrigerador e a temperatura ambiente).

Figura 31 – Desenho esquemático da bancada de refrigeração instrumentada



Fonte: Elaborada pelo autor

São utilizados transmissores de pressão, sensores de temperatura tipo termopar e medidor de potência elétrica pertencentes aos Laboratórios de Metrologia e Energia da UFRN, listados na tabela 9.

Para os termopares, um sistema de aquisição de dados FieldLogger 128k (Novus) é programado para automatizar a coleta de dados conforme parâmetros pré-determinados (tempo total de ensaio e taxa de aquisição de duas leituras por minuto). Da mesma forma, os transmissores de pressão são programados por meio do *software* NI SignalExpress 2015 em um módulo eletrônico NI 9205 sobre um chassi cDAQ-9172 (ambos National Instruments) com taxa de aquisição de uma leitura a cada dois segundos. Por fim, o alicate wattímetro foi programado pelo *software* BS15x (Universal Datalogging Systems) a uma taxa de uma leitura a cada 1,35 segundos. Desta forma os ensaios foram realizados de forma completamente automatizada, eliminando, portanto, qualquer erro proveniente da operação dos instrumentos e consequentemente garantindo maior confiabilidade e reprodutibilidade aos resultados.

Tabela 9 – Especificações da instrumentação da bancada de refrigeração

Instrumento	Descrição	Incerteza
Transmissor de pressão	Danfoss KS33/060G2115 (0~25 bar)	$\pm 0,03$ bar
Medidor de potência elétrica	Alicate wattímetro Minipa ET-4090	$\pm 4\%$
Sensor de temperatura	Termopar tipo J	$\pm 0,3^{\circ}\text{C}$

Fonte: Adaptado de Lima (2015)

3.2.7 Determinação de faixa de temperatura de estudo

Ensaio preliminares de coleta de dados de temperatura são realizados no sistema de refrigeração com os termopares localizados nas posições descritas no item 3.2.4. Estes resultados identificaram as temperaturas máximas e mínimas obtidas ao longo do ciclo, servindo como base para definição do parâmetro faixa de temperatura no ensaio de viscosidade do nanofluido para que este aproxime-se do que ocorre na realidade.

3.2.8 Cálculo do COP do sistema de refrigeração

Considerando que o refrigerador em análise opera num ciclo de compressão de vapor, o COP pode ser calculado em função do trabalho efetuado pelo compressor e do calor absorvido pelo refrigerante no evaporador conforme equação 2:

$$COP = \frac{q_L}{w_{ent}} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} \quad (2)$$

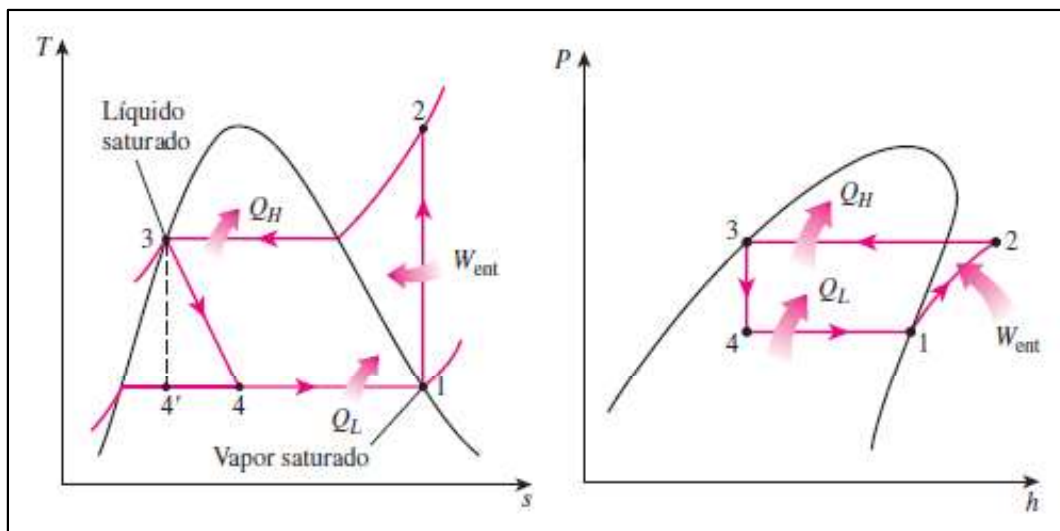
Em que:

q_L é a quantidade de calor removido do espaço refrigerado [kJ.kg^{-1}];

w_{ent} é o trabalho que entra no compressor [kJ.kg^{-1}];

h_1 , h_2 e h_4 são as entalpias [kJ.kg^{-1}] dos pontos 1, 2 e 4 do ciclo esquematizado na figura 32.

Figura 322 – Diagramas T-s (esq.) e P-h (dir.) do ciclo de compressão de vapor ideal



Fonte: Çengel e Boles (2013)

Os valores das variáveis são obtidos após um determinado intervalo de tempo do ensaio, quando o refrigerador atinge seu estágio de estabilidade. As entalpias para as referidas pressões e temperaturas estão listadas em tabelas termodinâmicas encontradas na literatura. Este método foi utilizado por Redhwan *et al.* em 2017 quando estudavam a eficiência de um ar-condicionado automotivo que utiliza nanolubrificante.

4 Resultados e Discussões

Esta seção apresenta a discussão dos resultados obtidos nos ensaios realizados durante esta pesquisa. Os ensaios de análise prévia de temperaturas no sistema de refrigeração foram realizados inicialmente, seguido dos testes de viscosidade, condutividade térmica e experimento de lubricidade HFRR. Os testes de verificação de eficiência do sistema de refrigeração foram realizados utilizando o lubrificante comercial puro e os nanolubrificantes preparados, sendo selecionada apenas uma concentração de cada tipo de nanolubrificante com base nos resultados dos ensaios termofísicos realizados previamente. Escolheu-se, portanto, três amostras de nanolubrificantes e uma de óleo puro, totalizando quatro amostras para os ensaios de refrigeração.

4.1 Avaliação da estabilidade

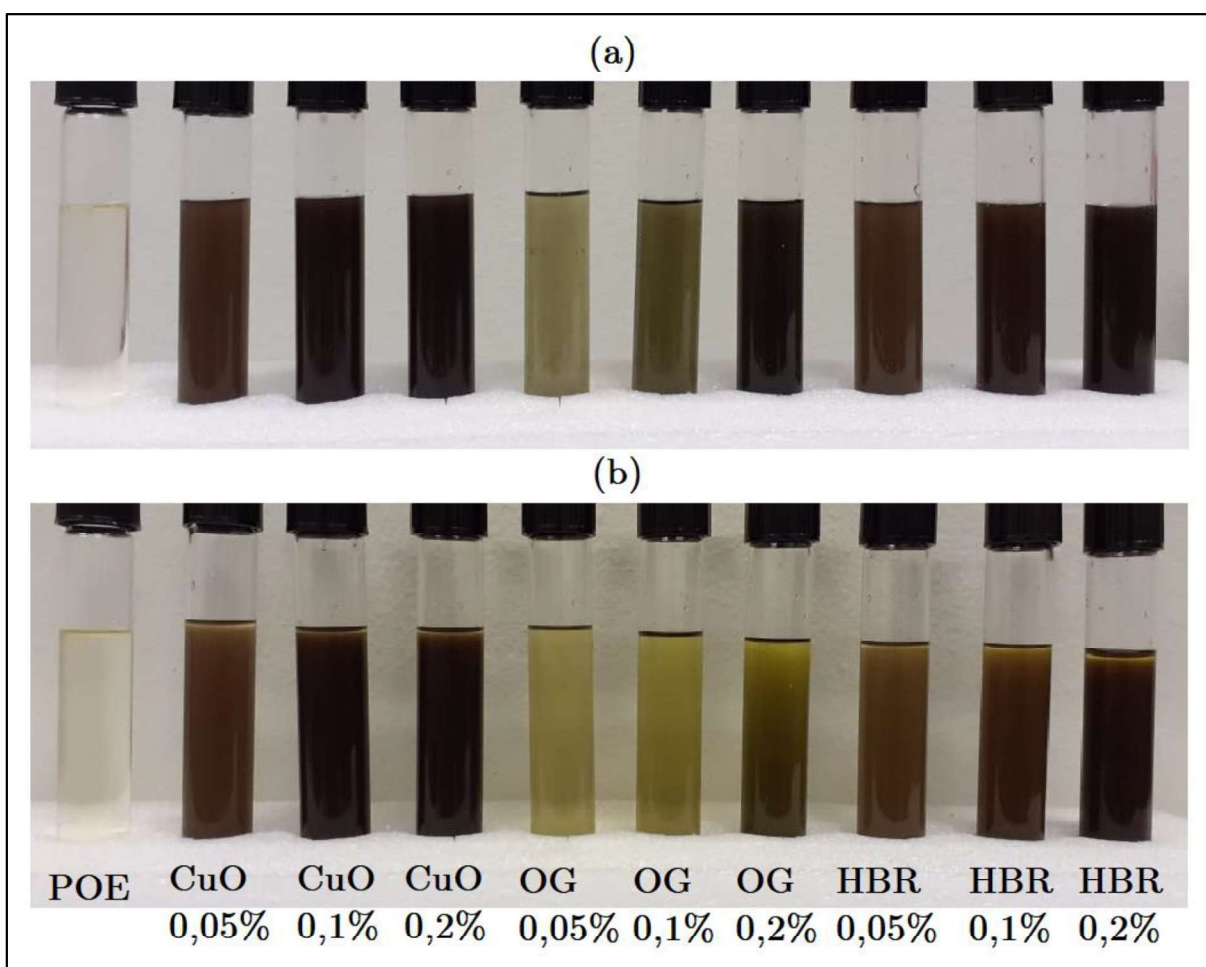
A avaliação da estabilidade foi realizada através do método de observação da sedimentação pela ação da gravidade. Esta está relacionada com a diferença de densidade entre as nanopartículas e o fluido base. Além disto, as nanopartículas dispersas dentro do óleo lubrificante sofrem movimentos aleatórios resultantes da força browniana que neutraliza a sedimentação e ajudam a mantê-las dispersas (RAMACHANDRAN, NAVANEETHAKRISHNAN E SIVARAJA; 2020). As amostras permaneceram em repouso num mesmo ambiente por um período de 10 dias, sendo fotografadas diariamente para fins de comparação. A figura 33 mostra os nanofluidos recém preparados e após 10 dias de repouso.

É possível notar que transcorrido este período, havia sido iniciada a separação das fases uma vez que as amostras apresentam tonalidade mais clara, indicando ocorrência de sedimentação do tipo dispersa. Este tipo ocorre para nanofluidos com baixas concentrações de nanopartículas conforme apontado por Ilyas, Pendyala e Marnery (2014) onde a altura do sedimento cresce de baixo para cima e a solução vai se tornando clara. Este clareamento do nanolubrificante é mais facilmente visualizado nas amostras de óxido de grafeno, especialmente na de maior concentração, que pode ser explicado pela maior tendência a aglomeração e pelo não uso de surfactantes.

Paul *et al.* (2019) afirmaram que o grafeno em sua forma primitiva possui propriedades superiores, mas é altamente sujeito à aglomeração. Como resultado, as camadas de grafeno puro tendem a coagular na presença de agentes redutores devido à forte interação π - π e às forças atrativas de van der Waals entre os planos de grafeno. A aglomeração se torna mais proeminente quando o grafeno é disperso em lubrificantes à base de óleo. As plaquetas de grafeno que são derivadas da grafita consistem em grupos funcionais hidroxila e carboxila nas bordas da folha que as tornam hidrofílicas. Como resultado, tem uma tendência maior de coagular no óleo.

Ismail e Bagheri estudaram a estabilidade de óxido de grafeno em óleo lubrificante S-500 e reportaram que após 30 dias de repouso houve significativa sedimentação das NPs promovendo a separação das fases sólida e líquida da mistura.

Figura 33 – Nanofluidos recém preparados (a) e após 240 horas de repouso (b).



Fonte: Elaborada pelo autor

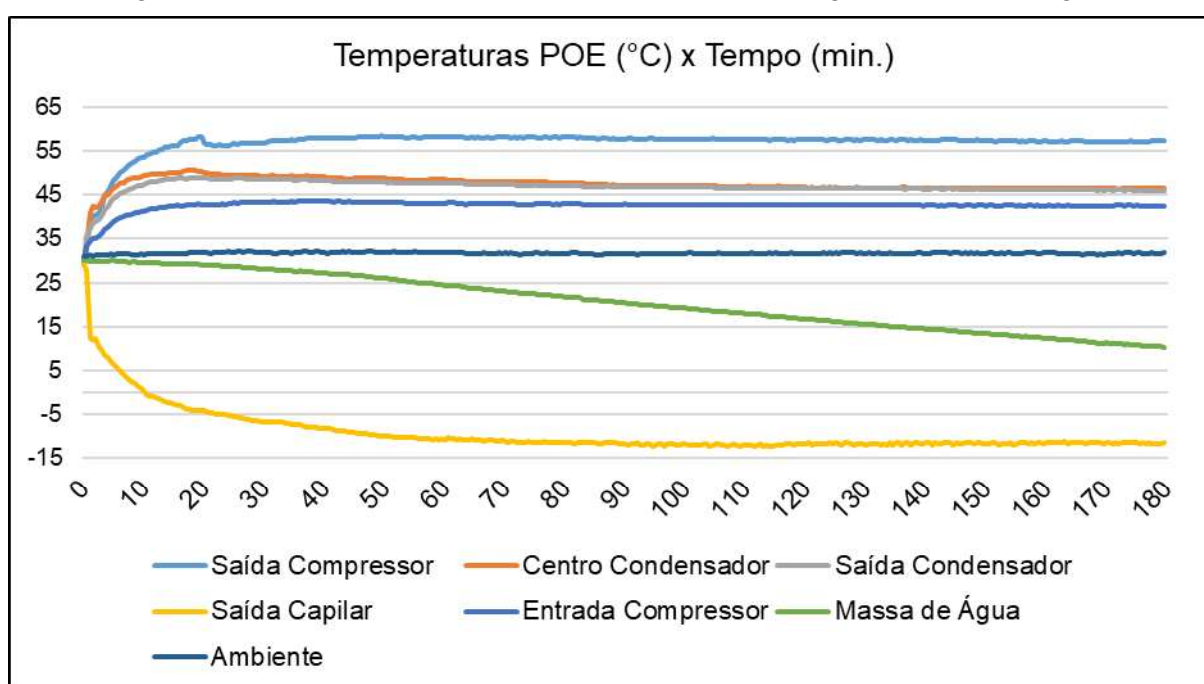
Embora ainda presente, verificou-se menor tendência de sedimentação nas amostras contendo apenas CuO. Este fato deve-se a fatores como baixa

concentração e distribuição de tamanho das NPs mais uniforme conforme dados do fabricante. O não uso de surfactantes contribuiu para que a sedimentação ocorresse. O resultado está de acordo com o trabalho de Abdel-Rehim, Akl e Elsoudy (2021). Os autores estudaram a dispersão de NPs de CuO em óleo mineral com e sem adição de ácido oleico como surfactante. Na ausência do ácido, o nanolubrificante apresentou pouca sedimentação após 30 dias de repouso para uma concentração de 0,2% em massa e permaneceu estável quando tratado com ácido oleico após o mesmo período.

4.2 Análise de temperaturas do sistema de refrigeração

Os ensaios de coleta de dados de temperatura no sistema de refrigeração foram realizados com duração de 180 minutos mantendo o termostato do equipamento desativado a fim de evitar a ciclagem (operação de liga-desliga) do compressor de forma a observar o aumento/decaimento de temperatura ao longo de cada componente do ciclo de refrigeração. Os ensaios foram realizados com uma temperatura ambiente média de 32°C e umidade 65%, baseando-se na norma NBR 12863 (1993) que especifica os parâmetros básicos de câmara climáticas destinadas a testes de desempenho de aparelhos refrigeradores e similares. A figura 34 apresenta os resultados de uma média de três ensaios.

Figura 33 – Ensaio de análises de temperatura em refrigerador sem ciclagem



Fonte: Elaborada pelo autor

Com os resultados deste experimento evidenciou-se que a o ponto de maior temperatura foi indicado pelo termopar instalado na saída do compressor, com valor registrado de 58,5°C aos 49 minutos de ensaio. Em contrapartida, o local de menor temperatura deu-se na saída do capilar com valor de -12,4°C aos 107 minutos de ensaio. Verificou-se que a temperatura da massa de água caiu continuamente até o final, não tendo atingido um patamar devido a inércia térmica existente na perda de calor desta carga para o ambiente refrigerado. Apesar disto, foi possível identificar que, após aproximadamente 30 minutos de ensaio, o refrigerador atinge um comportamento de estabilização das temperaturas, sendo esta faixa inicial desconsiderada no cálculo das médias das temperaturas de condensação e evaporação dos resultados que serão apresentados mais adiante.

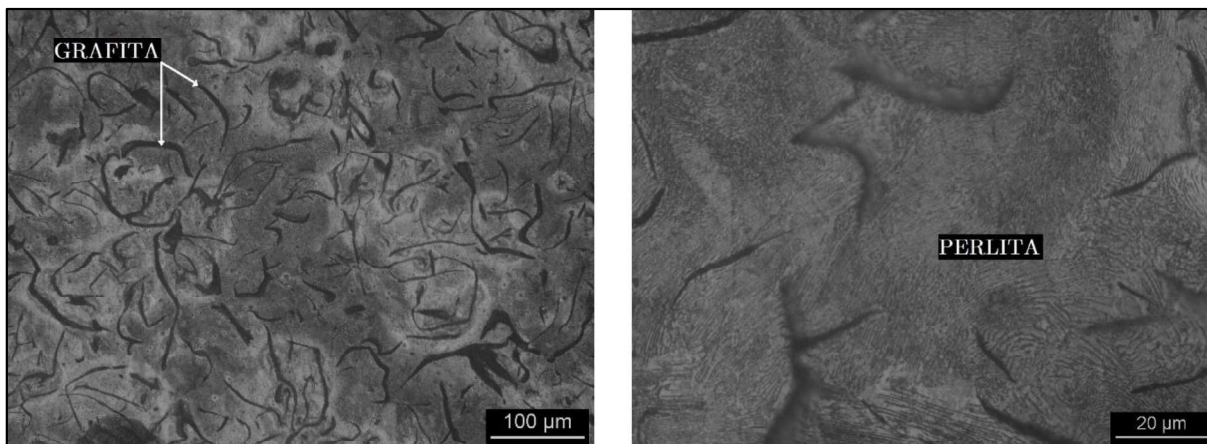
Com bases nestes dados e considerando que o equipamento tipo banho térmico utilizado para controle de temperatura nos demais ensaios desta pesquisa (viscosidade e condutividade térmica) opera com água como fluido de trabalho, definiu-se a faixa de temperaturas de 10 a 60°C, evitando decaimento próximo ao congelamento e aproximando-se da temperatura máxima registrada.

4.3 Análise de componentes mecânicos em compressor comercial

Avaliou-se metalograficamente as partes móveis do mecanismo de um compressor de refrigeração marca Tecumseh modelo TP1410YS a fim de determinar qual o tipo de material utilizado em sua fabricação de forma a possibilitar melhor reprodução do par tribológico quando da confecção dos corpos de prova utilizados no ensaio de lubrificidade HFRR.

As amostras do material foram lixadas até mesh 2000 e polidas com solução aquosa de alumina de dimensão 1µm e atacadas quimicamente com solução de Nital 3%. Com base na interpretação das imagens de microscopia ótica apresentadas na figura 35 e comparação com dados da literatura identificou-se que o material do cilindro do compressor tratava-se de ferro fundido cinzento (CALLISTER JR. e TUPY, 2008). Realizou-se ainda ensaio de dureza Vickers no material obtendo a dureza média de 223HV, equivalente a aproximadamente 215HB (ASTM, 2013). Os discos utilizados no ensaio esfera-no-disco foram usinados a partir de um tarugo de ferro fundido FC-200 adquirido comercialmente e que apresenta as mesmas características mecânicas da amostra citada.

Figura 34 – Metalografia do cilindro do compressor hermético atacado com Nital 3%, ampliado 200x (esq.) e 1000x (dir.)



Fonte: Elaborada pelo autor

4.4 Viscosidade dinâmica

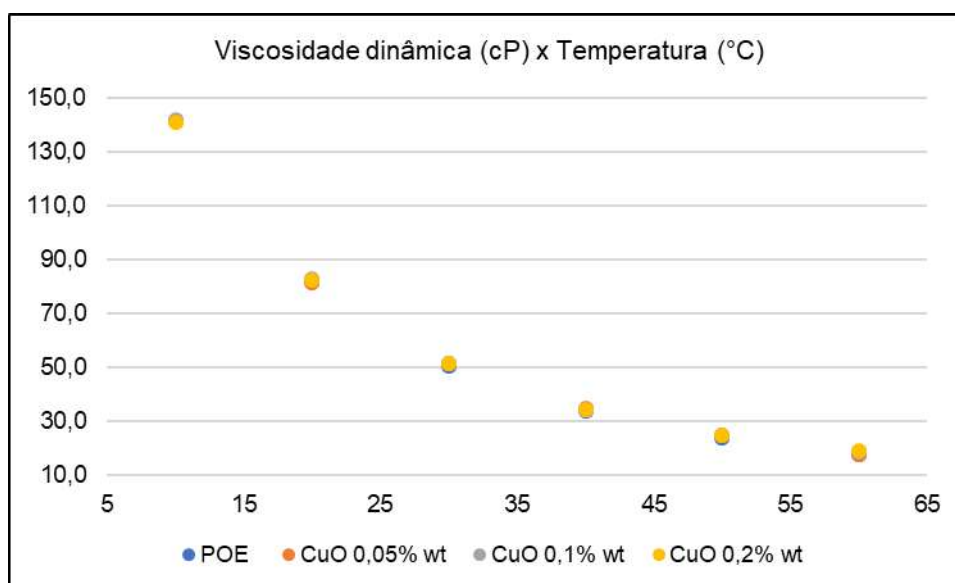
Os resultados dos ensaios de viscosidade dinâmica são apresentados a seguir. Entende-se que, para que o resultado seja considerado satisfatório neste estudo, a diferença entre o valor de viscosidade do óleo base e dos nanofluidos deve ser mínima ou nula, uma vez que, sendo esta propriedade definida como a medida de sua resistência à deformação, torna-se diretamente relacionada com a potência de bombeamento necessária para realizar seu transporte através do equipamento ao qual irá lubrificar. Desta forma, valores não devem ser muito elevados a ponto de prejudicar sua fluidez nem muito baixos que possam comprometer a formação de filme lubrificante nas superfícies de contato.

Os resultados experimentais do nanofluido POE+CuO apresentaram valores de viscosidade dinâmica dos nanolubrificantes muito semelhantes com os do óleo-base, principalmente para as concentrações de 0,05% e 0,1% de CuO, sendo estes em média 1,5% e 2,5% maior se comparados ao óleo-base puro para a faixa de temperaturas investigada. Entende-se que esta semelhança se dá em virtude da pequena concentração de nanopartículas que não oferecem resistência suficientemente expressiva para causar grandes alterações no torque exercido pelo reômetro para manter a velocidade angular do *spindle* constante, motivo pelo qual este resultado era esperado.

Notou-se ainda que, para concentração de 0,2% de CuO, a viscosidade mostrou-se ligeiramente superior às demais amostras, com diferença média positiva de 3,1%. A figura 36 mostra os resultados de viscosidade dinâmica absoluta enquanto a figura 37 apresenta os dados de viscosidade dinâmica relativa deste nanofluido em relação ao óleo-base nas três diferentes concentrações estudadas. Esta última informação foi trazida para que se pudesse enxergar em maiores detalhes a diferença nas viscosidades ponto a ponto tendo em vista que, por ter sido trabalhada uma ampla faixa de temperaturas, a viscosidade em geral sofre grande redução com o aumento da temperatura, fazendo com que os marcadores apareçam sobrepostos em virtude da pequena diferença de viscosidade entre os nanofluidos e o fluido base.

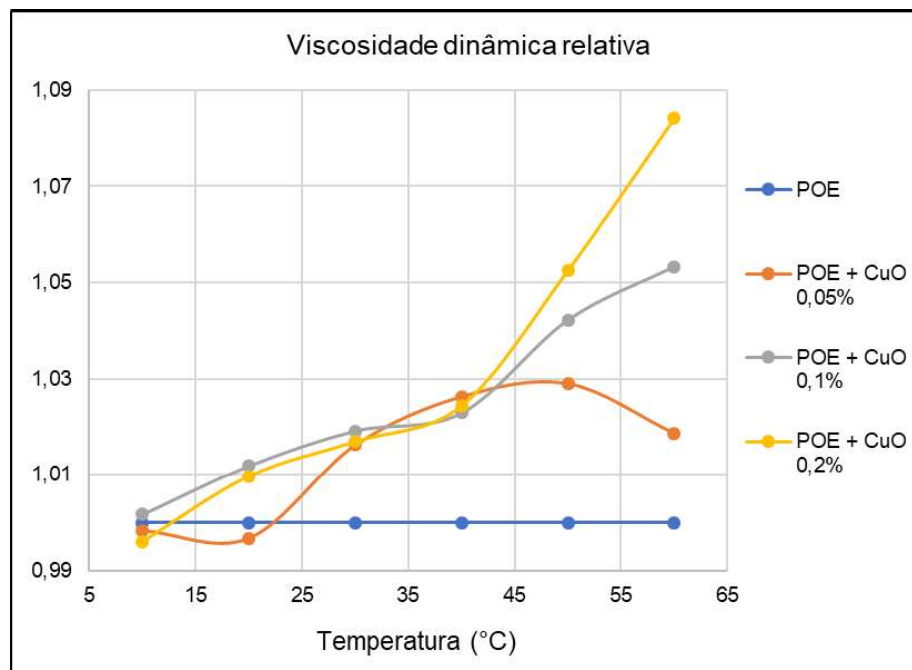
Desta forma, os resultados alinham-se com o que está descrito na literatura uma vez que se comprovou que ocorre, ainda que minimamente, aumento na viscosidade com o aumento na concentração de NPs e que esta alteração é pouco significativa devido as concentrações investigadas terem sido muito baixas.

Figura 35 – Viscosidade dinâmica para o óleo-base e o nanofluido POE+CuO nas concentrações 0,05%, 0,1% e 0,2% em massa



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 36 – Viscosidade dinâmica relativa para o óleo-base e o nanofluido POE+CuO nas concentrações 0,05%, 0,1% e 0,2% em massa.



Fonte: Elaborada pelo autor

É possível perceber que na amostra de concentração 0,05% há uma redução na tendência de alteração da viscosidade para a temperatura mais alta. Acredita-se que este fator pode estar relacionado com alguma não uniformidade na distribuição de tamanhos das NPs desta amostra, fator que contribui para que haja aceleração da sedimentação principalmente em temperaturas mais altas que tornam o fluido menos viscoso, muito embora este fato não tenha sido comprovado.

Assim como realizado neste trabalho, Kedzierski (2012) estudou o efeito da adição de nanopartículas de CuO na viscosidade de óleo poliéster em diferentes concentrações. O autor identificou que em sua menor concentração estudada (2,9% em massa) houve mínima variação na densidade do nanofluido sendo esta inferior a 10% de diferença em relação ao óleo puro. Adicionalmente, o pesquisador afirmou que o aumento na viscosidade é proporcional ao aumento na concentração quando estas são inferiores a 5,6%.

Utilizando estas mesmas nanopartículas, Pastoriza-Gallego *et al.* (2011) investigaram a variação na viscosidade do nanofluido água + CuO em função da concentração e da temperatura. Os autores utilizaram amostras de CuO adquiridas comercialmente e sintetizadas em laboratório (tamanho médio 23~37 nm e aprox. 11

nm, respectivamente) e concluíram que para ambas as amostras a viscosidade relativa permaneceu similar à do fluido base, sofrendo um pequeno aumento de até 0,9% para as partículas de maior tamanho e de até 3,8% para as menores quando a concentração era de 1% em massa à temperatura de 30°C. Isto demonstra que o tamanho da nanopartícula pode influenciar na viscosidade do nanofluido.

Utilizando NPs de Al_2O_3 e diferente óleo-base tipo polietilenoglicol (PEG), Sharif et al. (2016) chegaram à conclusão de que quanto maior seja a concentração de nanopartículas, maior a diferença positiva da viscosidade do nanofluido para o fluido base. De acordo com seus resultados, viu-se, ainda, que em pequenas concentrações (até 0,1% em volume) a variação da viscosidade é mínima. O autor sugeriu que a concentração indicada para aplicações em sistemas de refrigeração não deva ultrapassar 0,3%.

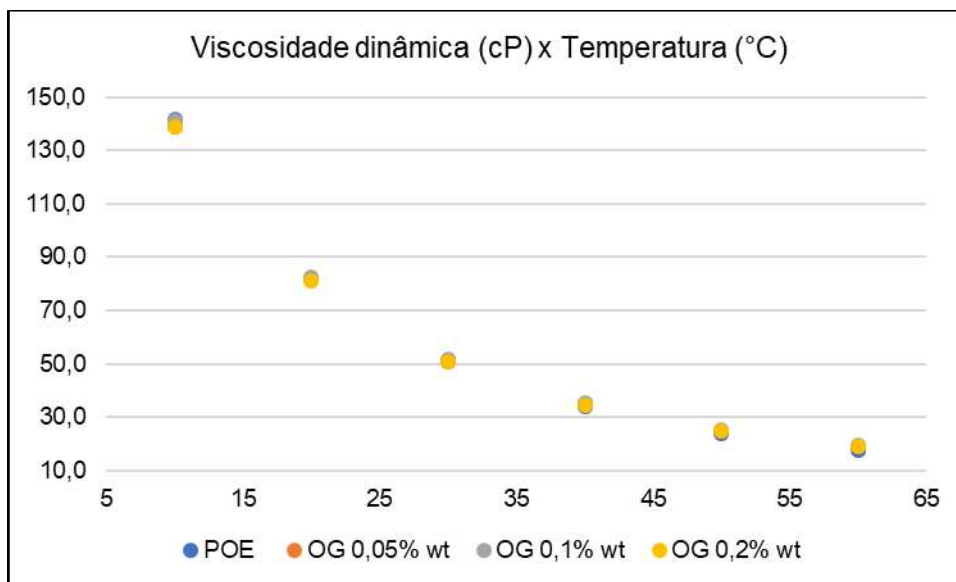
Conforme proposto por Moghaddam e Motahari (2017), houve mínima variação de viscosidade (aproximadamente 3% maior) de um nano lubrificante híbrido de CuO e MWCNT (com proporção de 70% e 30%, respectivamente) e óleo SAE40 para concentração de até 0,05% em volume. Para maior concentração investigada (1% em volume), houve aumento de até aproximadamente 30% na viscosidade à temperatura de 30° C.

O resultado dos ensaios para o nanofluido composto pelo óxido de grafeno também apresentou valores de viscosidade dinâmica muito próximos aos do óleo-base, principalmente para as concentrações de 0,05% e 0,2% de OG, sendo estes em média 2,1% e 1,8% maior do que a média do óleo POE puro para a faixa de temperaturas trabalhada, respectivamente. É possível verificar ainda que para concentração de 0,1% de OG a viscosidade mostrou-se ligeiramente superior às demais amostras, com diferença média positiva de 3,6% embora esta variação ainda seja considerada aceitável. Acredita-se que com as variações apresentadas não haveria prejuízo significativo na capacidade de bombeamento deste lubrificante. A figura 38 mostra os resultados de viscosidade dinâmica absoluta enquanto a figura 39 apresenta os dados de viscosidade dinâmica relativa do nanofluido POE + OG em relação ao óleo-base.

Observou-se o comportamento de maiores diferenças positivas com o aumento da temperatura entre a viscosidade do nanofluido e do fluido base. Da

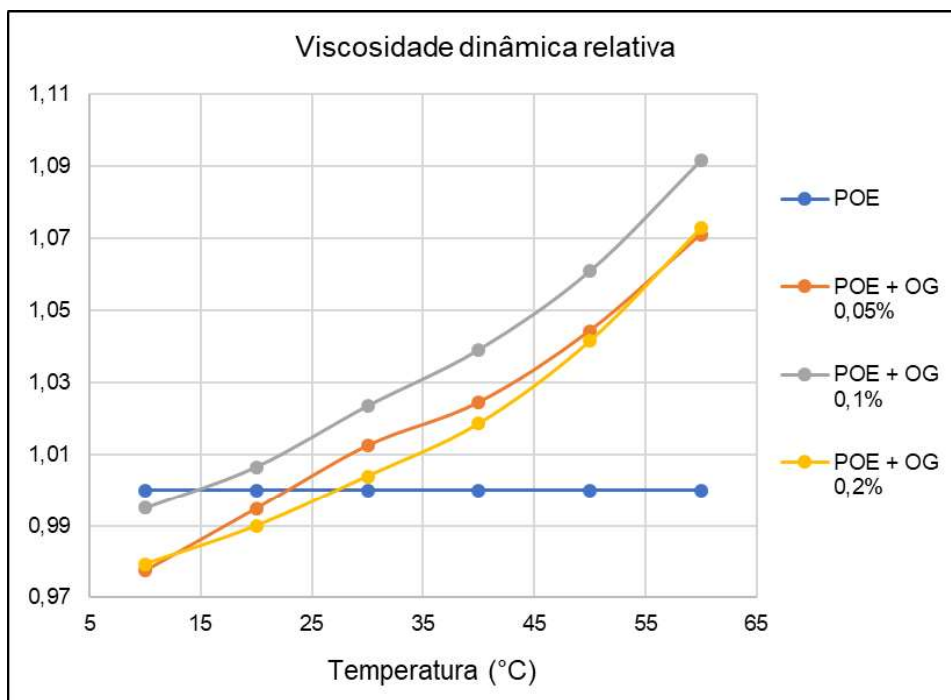
mesma forma que no ensaio do nanofluido POE + CuO, houve formação de precipitado no fundo do recipiente do reômetro que pode ter interferido no resultado.

Figura 37 – Viscosidade dinâmica para o óleo-base e o nanofluido POE+OG nas concentrações 0,05%, 0,1% e 0,2% em massa



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 38 – Viscosidade dinâmica relativa para o óleo-base e o nanofluido POE+OG nas concentrações 0,05%, 0,1% e 0,2% em massa



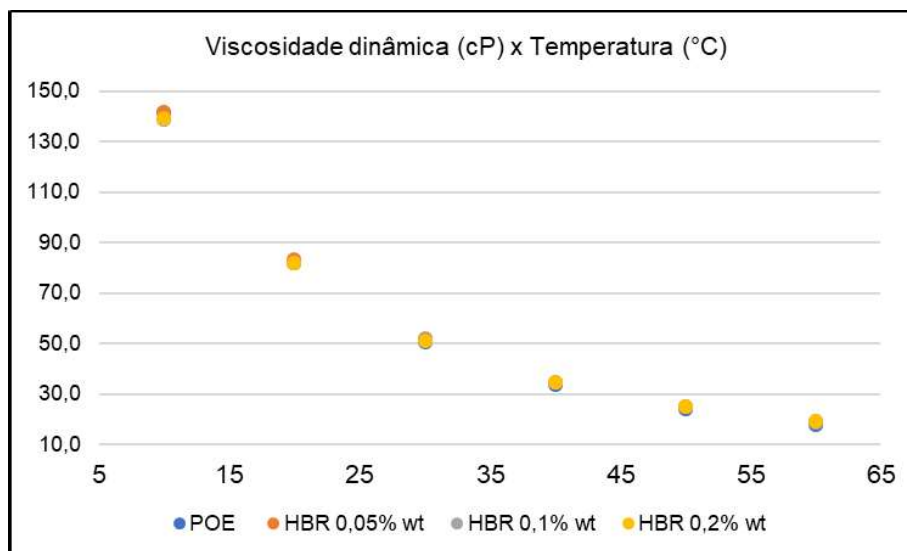
Fonte: Elaborada pelo autor

Esta variação mínima está de acordo com o trabalho publicado por Azman et al. (2016) que investigaram a viscosidade de um nanofluido baseado em nanofolhas de grafeno em uma mistura de óleos PAO e óleo de palma trimetilolpropano (TMP). Para concentrações de até 0,5% a viscosidade a 40°C e a 100°C permaneceu praticamente constante, com mínima variação. O efeito de substancial aumento na viscosidade somente ocorreu para concentrações elevadas (a partir de 1% em massa).

Os valores encontrados nos ensaios de viscosidade dinâmica para o nanofluido híbrido POE+CuO+OG e apresentados nas figuras 40 e 41 seguiram, de maneira geral, a tendência de resultados apresentados nas amostras anteriores, também apresentando valores com estreito grau de similaridade aos do óleo-base, com destaque para as concentrações de 0,1% e 0,2% de nanopartículas, sendo estes em média 2,5% maiores do que a média do óleo-base na região de temperaturas estudada. Pode-se identificar que a diferença principal neste resultado foi de que as maiores diferenças positivas ocorreram na concentração de 0,05% com diferença média positiva de 3,6% apesar de ainda ser considerada aceitável.

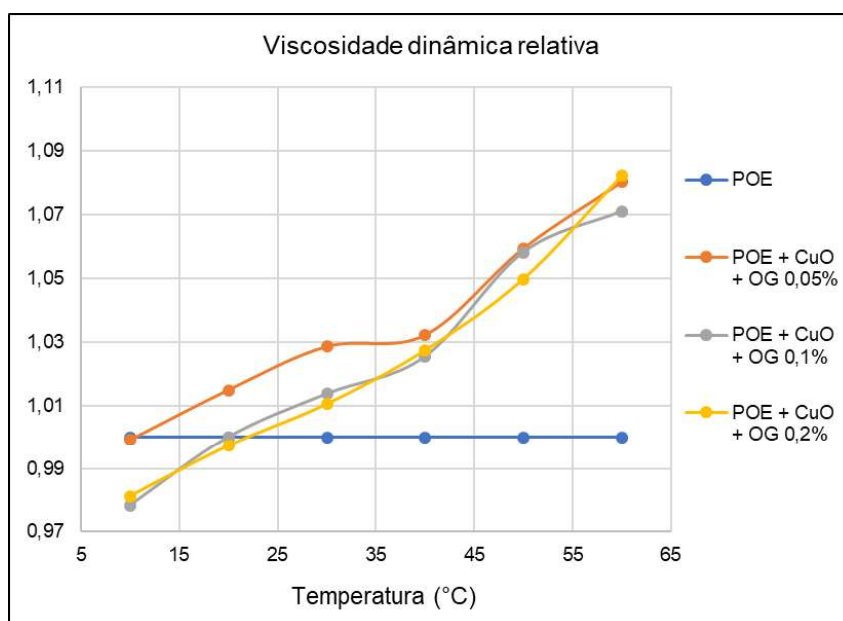
De maneira semelhante à esta pesquisa, Ali, Hou e Abdelkareem (2020) avaliaram a viscosidade do nanolubrificante formado por NPs de cobre e grafeno em óleo 5W-30. Para concentração de 0,2% em massa, o valor de viscosidade permaneceu muito próximo do valor para o fluido base puro, sendo identificada uma ligeira elevação, de 1,4% e 3,0% para as temperaturas de 40°C e 100°C respectivamente.

Figura 39 – Viscosidade dinâmica para o óleo-base e o nanofluido POE+CuO+OG nas concentrações 0,05%, 0,1% e 0,2% em massa



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 40 – Viscosidade dinâmica relativa para o óleo-base e o nanofluido POE+CuO+OG nas concentrações 0,05%, 0,1% e 0,2% em massa



Fonte: Elaborada pelo autor

Por fim, verificou-se que há tendência de aumento da viscosidade relativa também com o incremento da temperatura de forma semelhante em todos os nanofluidos e concentrações investigadas. Modelos clássicos presentes na literatura demonstram que a viscosidade do nanofluido depende da viscosidade do fluido base e da concentração volumétrica de nanopartículas, porém, os resultados experimentais

do presente trabalho evidenciam que há também dependência da temperatura na predição da viscosidade.

Um exemplo que pode ser citado para reforçar esta afirmativa é o trabalho desenvolvido por Harichandran *et al.* (2019) que estudou o mesmo fluido base (óleo polioléster) aditivado com NPs de nitreto de boro hexagonal. Neste, os autores concluíram que, para cada fração volumétrica testada, o maior aumento na viscosidade do nanofluido ocorreu para a maior temperatura investigada (70°C) com base em dados experimentais. O mesmo ocorreu no estudo de Pastoriza-Gallego *et al.* (2011) quando trabalharam com CuO em meio aquoso.

4.5 Ensaio de lubricidade HFRR

Os gráficos obtidos dos ensaios de coeficiente de atrito e formação de filme lubrificante do óleo puro e dos nanolubrificantes estão apresentados na figura 42. O coeficiente de atrito médio de três ensaios para o óleo puro foi calculado como 0,132 com um desvio padrão de apenas 0,0049. Os resultados mostram que o coeficiente de atrito médio de todos os nanolubrificantes são menores do que os do óleo puro para todas as concentrações.

O menor coeficiente de atrito encontrado foi de 0,117 para o nanofluido POE+OG com 0,05% de concentração. Isto representa uma melhora no comportamento tribológico devido ao atrito da ordem de 11,4% quando comparado com o resultado do óleo base puro.

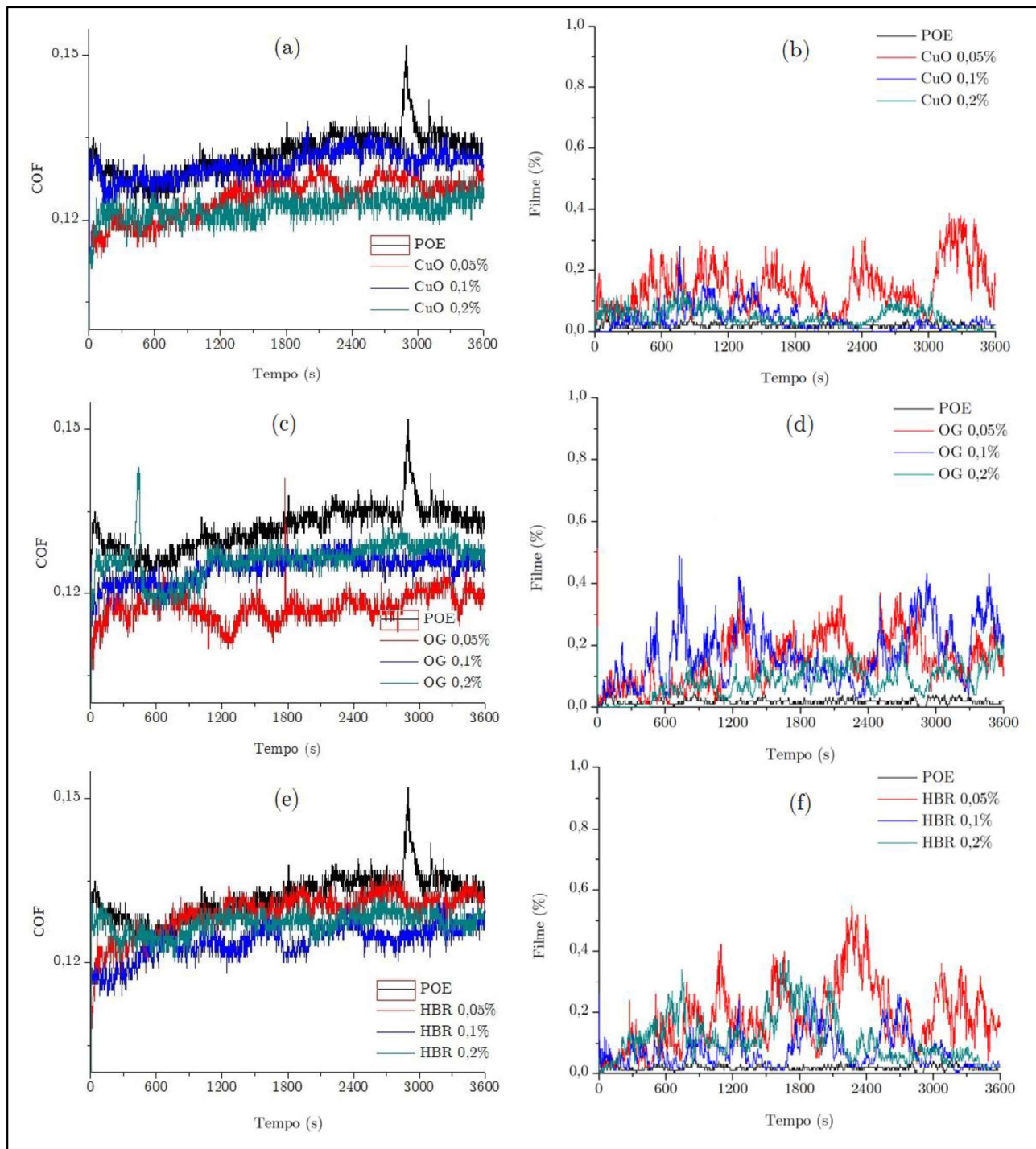
Considerando o nanolubrificante POE+CuO, foi possível observar que o menor valor médio para coeficiente de atrito foi medido na concentração de 0,2% com valor de 0,122 o que leva a uma redução de 7,6%.

Completando a análise, o nanofluido híbrido apresentou os menores valores de redução do coeficiente de atrito, sendo seu melhor resultado uma redução de 6,1% para concentração de 0,1%.

Entende-se que a nanofluido híbrido obteve seu melhor desempenho de redução do coeficiente de atrito para concentração de 0,1% por tratar-se de um meio termo entre os nanofluidos compostos por POE+CuO e POE+OG.

Battez *et al.* (2010) estudaram a adição de CuO (30~50 nm) em polialfaolefina (PAO) nas concentrações mássicas de 0,5 e 2,0% variando a carga aplicada no teste tribológico. Para o caso de cargas menores, a menor concentração de nanopartículas mostrou-se mais eficaz na redução do atrito, enquanto em cargas maiores, o contrário ocorreu. Os autores afirmam que para o primeiro caso, existiu menos contato entre as asperezas das superfícies, sendo necessária uma menor quantidade de nanopartículas para atingir o efeito desejado, enquanto o contrário ocorre em cargas maiores. Ainda assim, em todos os casos houve redução do coeficiente de atrito com adição de nanopartículas. Os autores concluíram que as partículas serviram como esferas de rolamento e, ao utilizar técnicas de avaliação de superfície por XPS, identificaram a formação de um tribo-filme protetivo devido ao mecanismo de tribossinterização. Estes mecanismos são frequentemente descritos pelos autores como principais agentes redutores de atrito, como no caso de Zhang *et al.* (2013).

Figura 41 – Coeficiente de atrito e porcentagem de formação de filme lubrificante para POE+CuO (a) e (b), POE+OG (c) e (d), POE+CuO+OG (e) e (f) em todas as concentrações



Fonte: Elaborada pelo autor

Após os testes de lubricidade HFRR, as esferas foram submetidas a inspeção microscópica para determinação do diâmetro da escara de desgaste. A figura 43 apresenta as marcas de desgaste para todos os nanofluidos em todas as concentrações.

Observou-se que para o corpo de prova do ensaio realizado com óleo puro, os arranhões são mais facilmente visualizados devido possuírem aparentemente maior profundidade que as marcas das esferas utilizadas com nanolubrificantes, o que faz com que estas apareçam mais escuras. O WSD calculado neste teste foi de 238,5 μm .

Para o nanofluido POE+CuO, pouca variação foi encontrada para WSD em todas as concentrações. O menor valor encontrado refere-se à concentração de 0,05% sendo este de 204 μm , o que representa uma redução no desgaste de 14,5% em comparação com o óleo puro.

Nos testes com o nanolubrificante POE+OG, o menor também ocorreu para concentração de 0,05% quando o WSD foi de 185 μm , significando uma redução no diâmetro médio de desgaste de 22,4%, sendo este o melhor resultado encontrado entre todos os nanofluidos, da mesma forma que esta amostra apresentou o menor valor de coeficiente de atrito entre todas as estudadas.

Nas amostras de nanolubrificante híbrido POE+CuO+OG, a amostra de 0,05% de concentração mostrou menor valor de WSD sendo este de 205 μm o que é igual a uma minimização de 14% no desgaste.

As reduções encontradas nos coeficientes de atrito podem ser explicadas pelo fato de que as nanopartículas, dependendo de seu tamanho, conseguem penetrar em vales na aspereza da superfície de acordo com o efeito de emenda descrito por Gulzar *et al.* (2016) e discutido em mais detalhes no capítulo 2 desta pesquisa. Este efeito pode ser comprovado após aplicação de técnicas de análise de superfície como EDS, MEV, espectroscopia Raman.

Outro efeito que provavelmente colaborou para que houvesse melhoria no desempenho tribológico dos materiais ensaiados foi o efeito de esferas de rolamento uma vez que as nanopartículas de óxido de cobre possuem formato aproximadamente esférico, característica necessária para que este tipo de mecanismo aconteça.

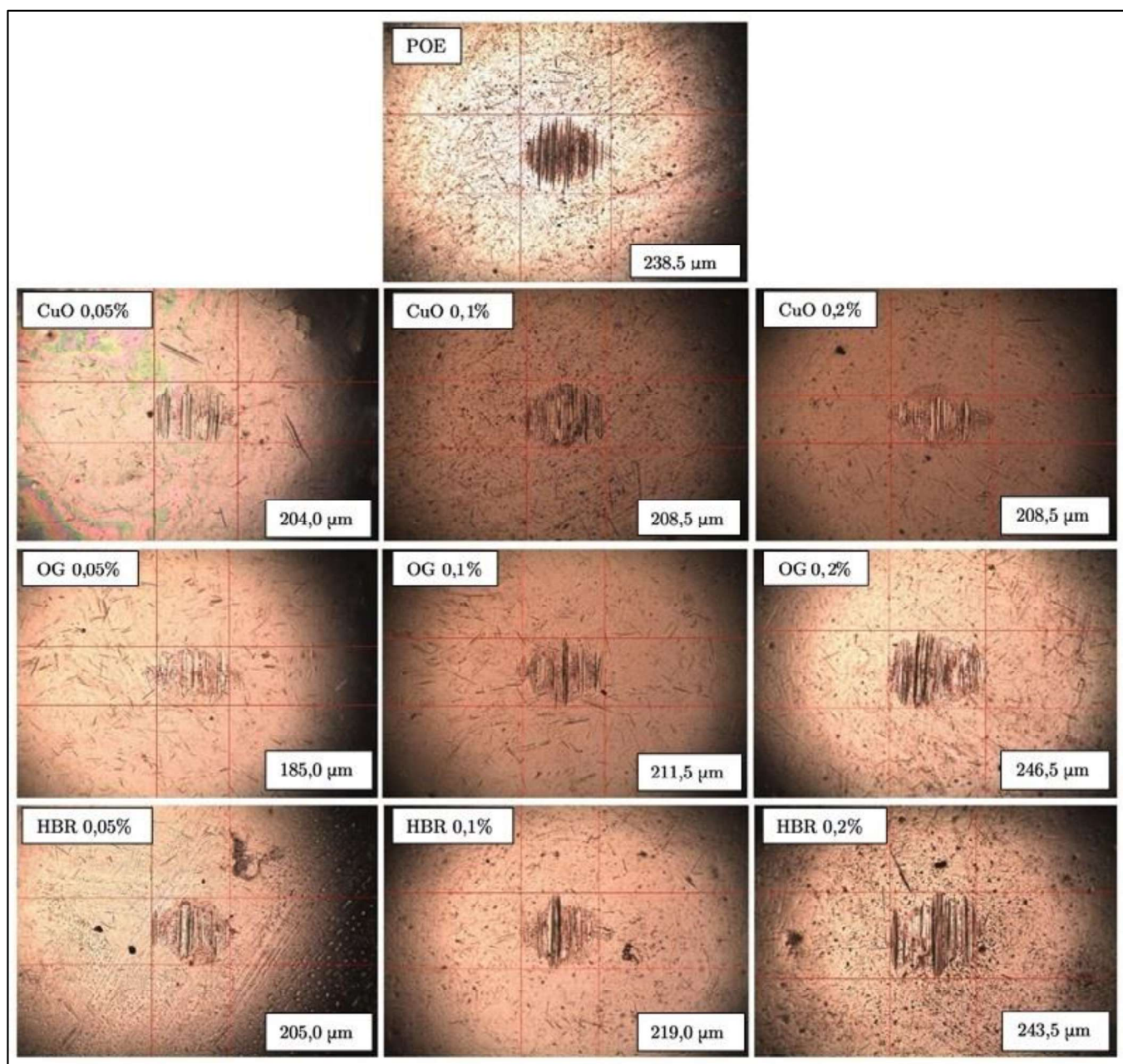
Verificou-se também que os menores desgastes ocorreram para as menores concentrações de nanofluidos, indicando que a concentração ótima que deve ser escolhida para aditivação de óleo é de até 0,1%. A tabela 10 lista um resumo dos percentuais de alteração no WSD e do coeficiente de atrito para todos os nanofluidos em toda as concentrações.

Tabela 10 – Percentuais de alteração no WSD e COF de todos os nanofluidos em diferentes concentrações

NF	POE + CuO			POE + OG			POE + CuO + OG		
	0,05%	0,1%	0,2%	0,05%	0,1%	0,2%	0,05%	0,1%	0,2%
COF	-6,1%	-1,5%	-7,6%	-11,4%	-5,3%	-4,5%	-2,3%	-6,1%	-3,8%
WSD	-14,5%	-12,6%	-12,6%	-22,4%	-11,3%	3,4%	-14,0%	-8,2%	2,1%

Fonte: Elaborada pelo autor

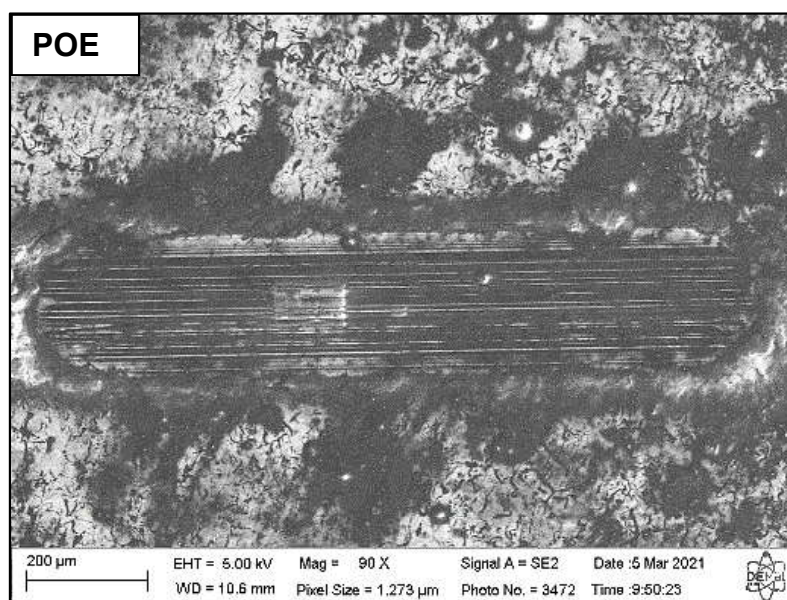
Figura 42 – Desgaste nas esferas (WSD) em ensaios com todos os nanolubrificantes em diferentes concentrações



Fonte: Elaborada pelo autor

Além do desgaste nas esferas, os danos causados durante o ensaio tribológico também foram analisados para os discos por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 44 apresenta a escara de desgaste para o óleo POE puro, esta imagem mostra ranhuras no sentido do movimento do par tribológico, formando picos e vales por arrancamento de material, como evidenciado na Figura 45. Isto se dá pela formação de óxidos de ferro, que são duros e frágeis, os quais são destacados da superfície formando partículas duras de desgastes (*debris*). As análises de EDS apresentadas na figura 46, mostram a presença de oxigênio, confirmando a formação de óxidos.

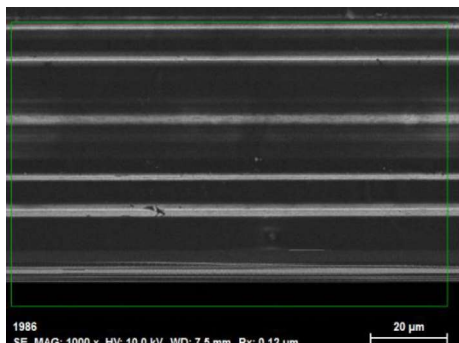
Figura 43 – Imagem MEV da marca de desgaste de disco lubrificado com óleo POE puro (ampliação de 90x)



Fonte: Elaborada pelo autor

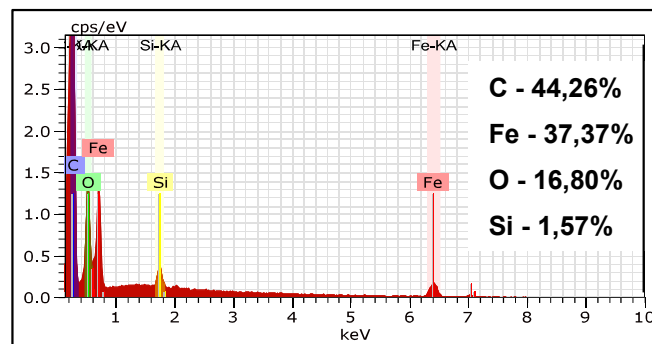
É possível identificar que houve grande deposição de grafita na região dos vales da aspereza do desgaste, material proveniente da própria microestrutura do ferro fundido (Fig. 35), que possivelmente foi arrancado pelo atrito do par tribológico. Isto é demonstrado nas figuras 45 e 46 que apresenta imagem MEV com análise EDS na região central da marca e ampliação de 1000 vezes. A figura 47 apresenta o mapa de EDS para esta região, destacando os elementos carbono e ferro, evidenciando de maneira clara a formação de linhas contínuas de grafita nos vales e ferrita nos picos.

Figura 44 – Imagem MEV do centro da marca de desgaste em disco lubrificado com óleo POE puro (ampliação de 1000x)



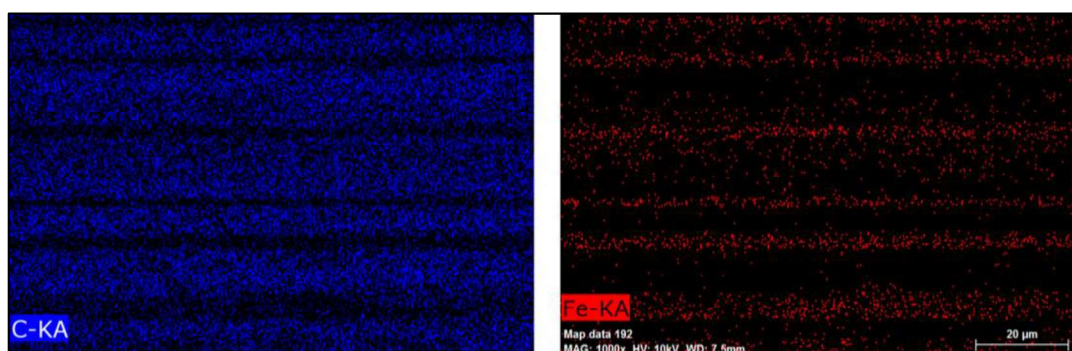
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 45 – Análise EDS do centro da marca de desgaste em disco lubrificado com óleo POE puro



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 46 – Mapa de EDS do centro da marca de desgaste em disco lubrificante com óleo POE puro (ampliação de 1000x)



Fonte: Elaborada pelo autor

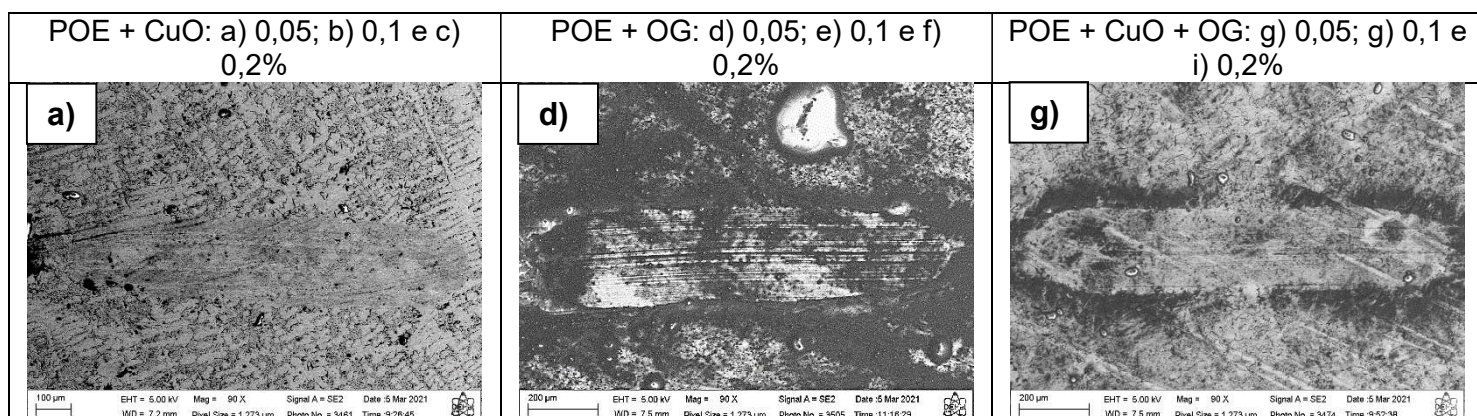
A tabela 11 apresenta as imagens das escaras de desgaste nos discos lubrificadas com todos os nanolubrificantes preparados. Dentre todas as imagens, a que apresenta escara com perfil de ranhuras mais semelhante com a do óleo puro foi a amostra lubrificada com POE+CuO a 0,1% (Tab. 11 b) embora pareçam ainda mais suaves. Este resultado está de acordo com os dados obtidos para coeficiente de atrito uma vez que esta amostra foi a que apresentou menor redução do COF (1,5%, conforme tabela 10). Tal fato pode ter sido ocasionado pela interferência da grande quantidade de poros identificados nesta amostra, cujas bordas podem ter agido como barreiras que dificultam o movimento relativo do par tribológico.

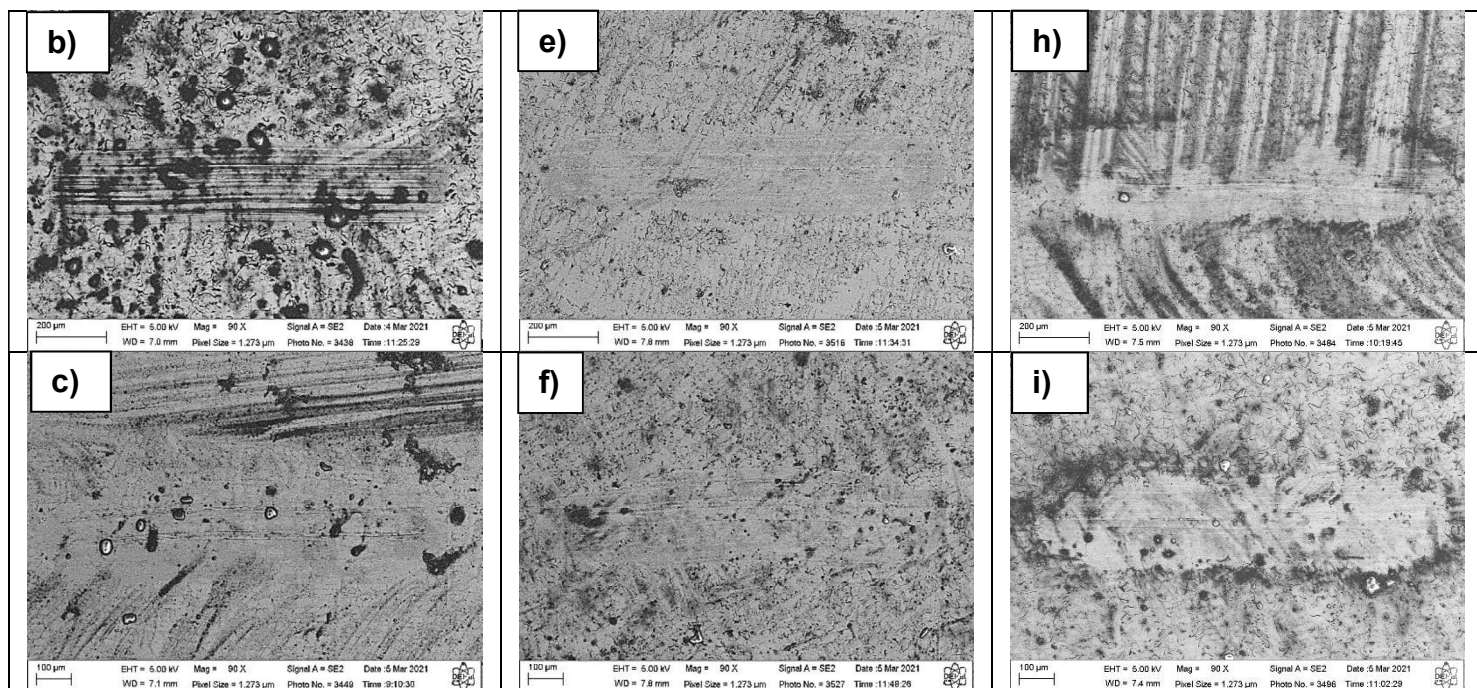
Observou-se que nas demais amostras a morfologia do desgaste apresentou riscos mais suaves, sugerindo que o desgaste abrasivo foi menos severo, havendo menor formação de *debris*. A tabela 12 mostra a análise EDS de área do centro da

escara de desgaste, com ampliação 300x, onde observa-se a redução da oxidação (diminuição do teor de Oxigênio) e formação de grafita (redução de Carbono). As figuras 48 a 50 apresentam mapas de EDS dos elementos Fe e C nas amostras ensaiadas com os três nanolubrificantes com concentração de 0,05%. Ao comparar estes mapas com o do disco lubrificado com óleo puro (Fig. 47) é possível confirmar a suavização nos riscos tendo em vista o maior espalhamento dos elementos citados, demonstrando menor tendência de surgimento de vales e picos mais proeminentes.

Esta redução do desgaste pode ser explicada pela ação dos mecanismos de polimento e rolamento das NPs de CuO e com dureza superior ao disco de ferro fundido (3,5 contra aproximadamente 3,35 Mohs conforme Pracejus, 2014 e Tupy, 2020), além do efeito de emenda e formação de filme lubrificante para ambas as NPs (verificando pela presença de Cobre na superfície desgastada). Estes últimos dois efeitos podem ser visualizados nos mapas de EDS das figuras 51 e 52 que indicam a presença de Cu na superfície dos discos lubrificando com os nanolubrificantes POE+CuO e POE+CuO+OG. Por haver dificuldade na identificação do óxido de grafeno, uma vez que este material é composto basicamente por oxigênio e carbono, confundindo-se com o carbono da grafita própria do disco de ferro fundido, não há como demonstrar via análise EDS a presença destas NPs na superfície desgastada. Contudo, pode-se inferir que a lubrificação com este tipo de nanopartícula, favorece a redução da oxidação da superfície (redução do teor de O (Tab. 12)), um maior teor de óxido de grafeno, evita a degradação da superfície por trioxidação.

Tabela 11 – Imagem MEV da marca de desgaste de discos lubrificados com óleo nanolubrificantes POE+CuO (a, b, c); POE+OG (d, e, f); POE+CuO+OG (g, h, i)





Fonte: Elaborada pelo autor

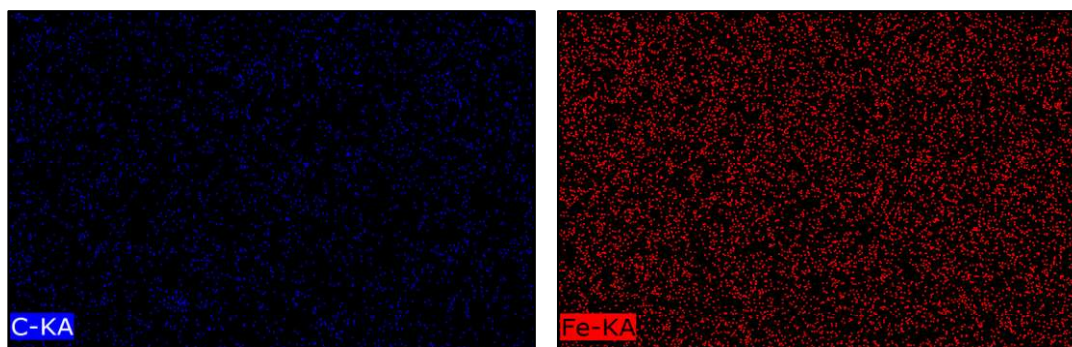
A quantidade percentual de cobre encontrada nas superfícies variou conforme dados da tabela 12.

Tabela 12 – Percentual de cobre na superfície dos discos conforme ensaio EDS

NF (% em massa)	POE + CuO			POE + OG			POE + CuO + OG		
	0,05 %	0,1%	0,2%	0,05%	0,1%	0,2%	0,05%	0,1%	0,2%
Fe	92,97	74,95	92,58	60,86	75,54	89,50	82,60	86,27	86,40
C	4,24	13,88	8,54	20,29	6,54	6,55	10,76	9,52	8,56
O	6,80	9,50	7,13	10,47	14,77	6,85	9,07	7,58	8,01
Cu	0,39	1,13	0,96	-	-	-	0,93%	0,73	0,79

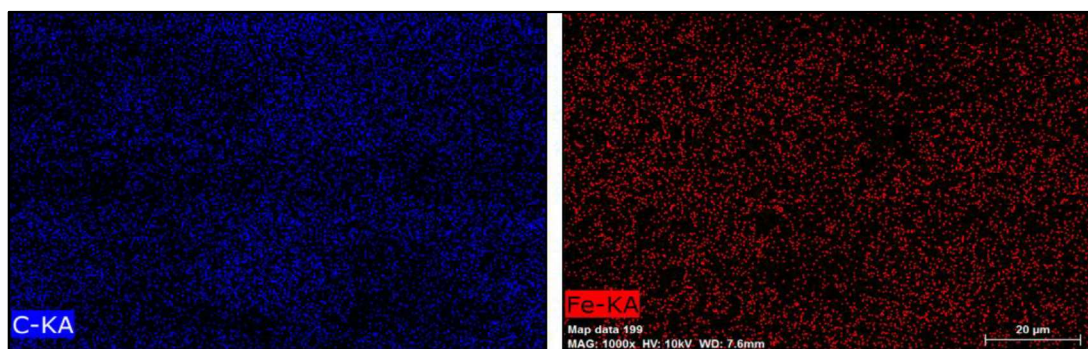
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 47 – Mapa de EDS do centro da marca de desgaste em disco lubrificante com óleo POE + CuO 0,05% (ampliação de 1000x)



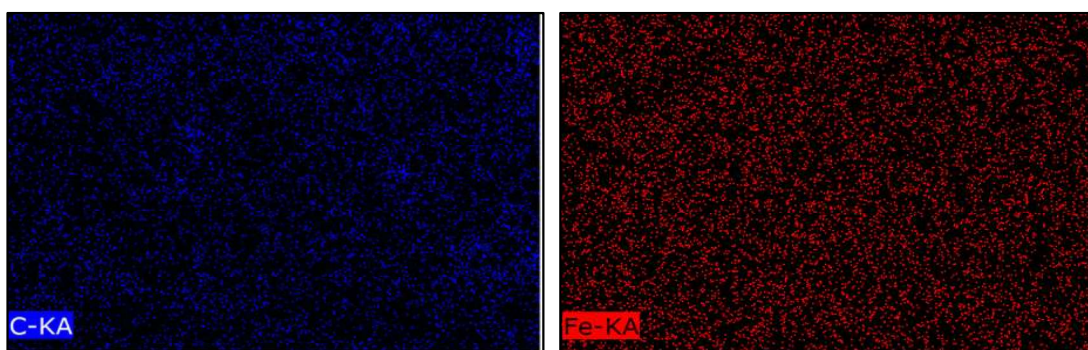
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 48 – Mapa de EDS do centro da marca de desgaste em disco lubrificante com óleo POE + OG 0,05% (ampliação de 1000x)



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 49 – Mapa de EDS do centro da marca de desgaste em disco lubrificante com óleo POE + CuO + OG 0,05% (ampliação de 1000x)



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 50 – Mapa EDS para superfície das amostras POE+CuO nas concentrações 0,05% (a, b); 0,1% (c, d) e 0,2% (e, f) destacando elemento cobre.

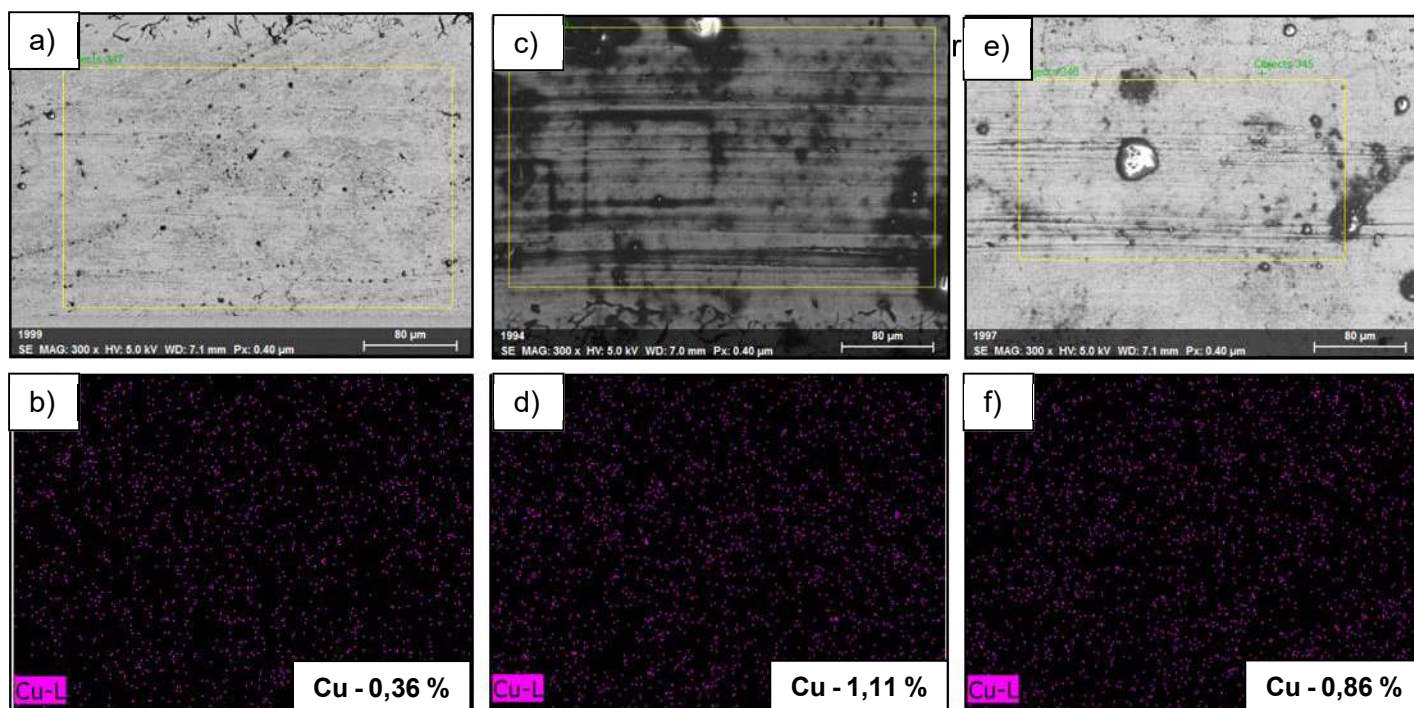
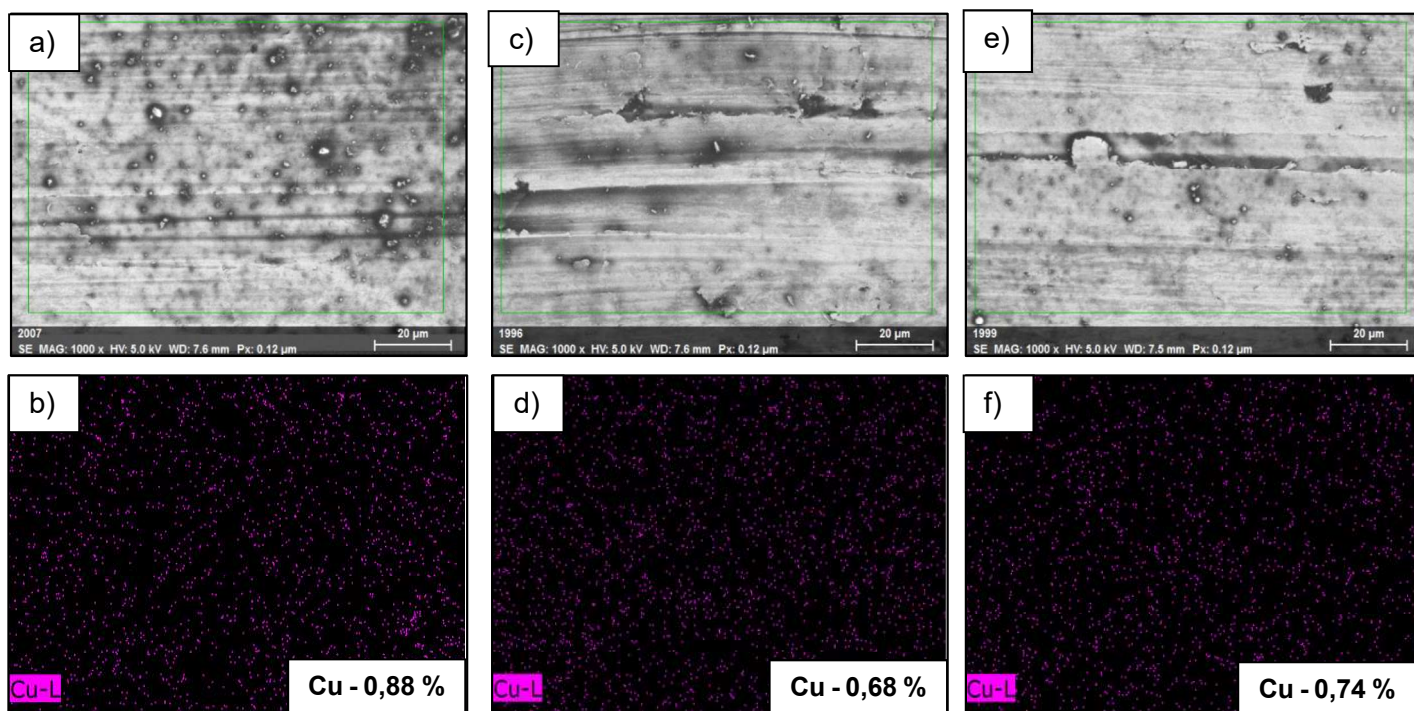


Figura 51 – Mapa EDS para superfície das amostras POE+CuO+OG nas concentrações 0,05% (a, b); 0,1% (c, d) e 0,2% (e, f) destacando elemento cobre.



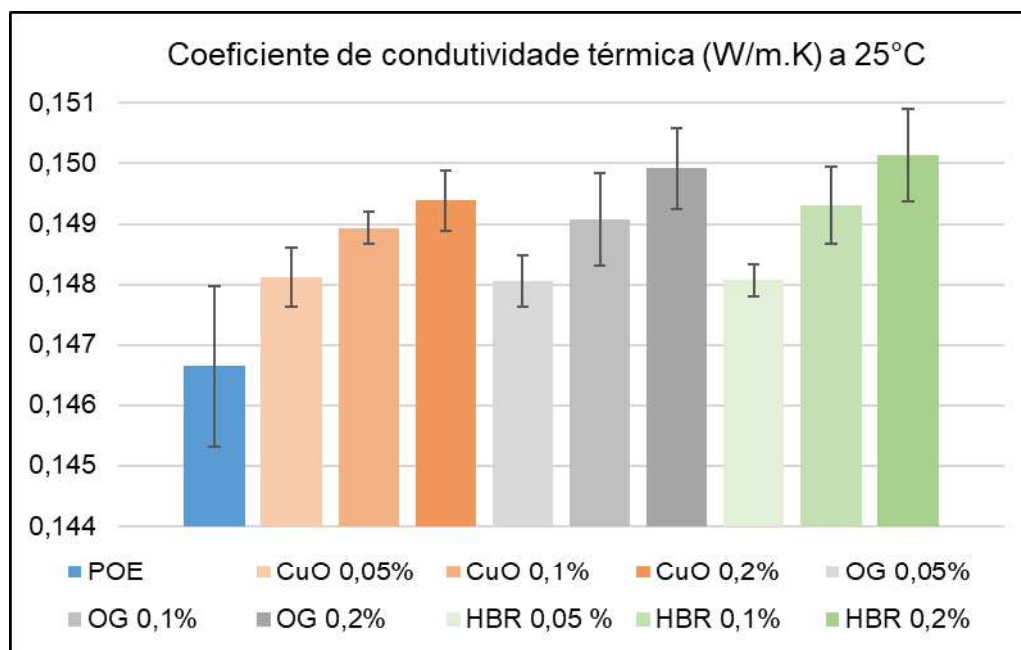
Fonte: Elaborada pelo autor

4.6 Coeficiente de condutividade térmica

Os coeficientes de condutividade térmica das amostras estão apresentados na figura 53. As medições foram realizadas à temperatura de 25°C com intervalo de 15 minutos entre elas. O valor médio de k para o óleo puro foi medido como 0,147.

Em relação aos nanolubrificantes, as amostras de maiores valores foram as do nanofluido híbrido POE+CuO+OG e do nanofluido simples POE+OG ambas na concentração de 0,2% tendo o resultado sido medido como 0,150, o que representa um incremento de 2%. Os demais resultados flutuaram entre estes dois, sendo que é possível observar que para nenhum dos nanofluidos, o coeficiente de condutividade térmica foi igual ou inferior ao óleo base puro, independente da concentração, muito embora o aumento tenha sido de valor muito discreto.

Figura 52 – Coeficientes de condutividade térmica de todos os nanolubrificantes em diferentes concentrações



Fonte: Elaborada pelo autor

Diversos autores estudaram o efeito da adição de nanopartículas na condutividade térmica de nanofluidos. Em geral, independentemente do fluido base utilizado, é esperado o aumento do coeficiente de condutividade térmica da solução à medida e quem se aumenta a concentração, uma vez que o valor de k das NPs, sendo superior ao do fluido base, faça com que o resultado seja de melhoria no coeficiente de condutividade térmica do produto final (WANG, XU e CHOI, 1999). Foi possível observar este fenômeno, mesmo em pequena escala, nos resultados obtidos neste trabalho.

Utilizando nanopartículas de Al_2O_3 com dimensões aproximadas de 28 nm, Wang, Xu e Choi (1999) avaliaram o efeito na condutividade térmica de óleo de motor 10W30. Identificou-se que para uma fração volumétrica de aproximadamente 2,2%, sendo esta a menor concentração ensaiada, houve um acréscimo aproximado de apenas 5% em k , corroborando com os resultados obtidos na presente pesquisa. Nota-se que para maiores frações volumétricas, o ganho em condutividade também aumenta.

No presente estudo, o tamanho médio das nanopartículas de CuO são de aproximadamente 50 nm conforme informado pelo fabricante do material adquirido

comercialmente (Sigma Aldrich), porém não foi realizada análise que apresente a distribuição de tamanho das partículas para que seja possível discutir de forma mais aprofundada estes resultados. O fato é que o tamanho destas é fator principal no resultado de melhoramento da condutividade térmica do nanofluido e, por não serem tão pequenas, podem ter influenciado no menor ganho em k .

Comparando os estudos de Masuda *et al.* (1993), Wang, Xu e Choi (1999) e Lee *et al.* (1999) fica evidente que quão menor o tamanho da nanopartícula, maior o ganho em transferência de calor. Trabalhando com Al_2O_3 em água, os primeiros autores identificaram um aumento de 20% no coeficiente de condutividade térmica com nanopartículas de tamanho médio 13 nm, os próximos pesquisadores obtiveram como resultado um aumento de 12% com nanopartículas de 28 nm enquanto os últimos divulgaram o resultado de 8% de aumento com nanopartículas de tamanho médio 38 nm. Todos utilizaram a mesma concentração, o que tornou possível esta comparação.

Dois mecanismos descritos nos parágrafos seguintes são importantes no aumento da condutividade térmica. Estes dependem do tamanho e da concentração das NPs. O fato de as NPs deste trabalho apresentarem-se em tamanhos não muito reduzidos e em baixíssimas concentrações pode ter reduzido a capacidade de ação destes mecanismos, promovendo pouco aumento de k .

O discreto ganho na condutividade térmica identificada no presente estudo pode estar relacionado com um mecanismo de aumento descrito por Wang, Xu e Choi (1999). Devido ao pequeno tamanho das partículas dispersas no fluido, energia de transporte adicional pode surgir a partir do efeito coletivo entre movimentos Brownianos e das forças entre partículas, que incluem forças de Van der Waals (são maiores quão menor é o distanciamento entre as partículas) e força eletrostática oriunda da dupla camada elétrica na superfície das partículas. Estes movimentos causam microconvecções que aumentam a transferência de calor no interior do nanofluido.

Outro mecanismo de melhoria da condutividade térmica de um nanofluido está descrito no trabalho de Kumar *et al.* (2015), que cita que a adesão de partículas pode formar uma estrutura semelhante a correntes (*chain-like structure*) e que esta pode aumentar a transferência de calor ao longo destas correntes quando orientadas de

forma longilínea ao fluxo de calor. Portanto, um aumento na concentração de nanopartículas pode resultar na formação de cadeias (correntes) mais longas, contribuindo para que o mecanismo de difusão térmica ocorra de maneira mais eficiente.

Em relação à ação deste mecanismo especificamente em nanofluidos com nanopartículas de óxido de grafeno dispersas em etilenoglicol à base de água, Wang, Hao e Li (2013) realizaram estudo experimental com diferentes concentrações e concluíram que a formação de redes de estruturas em cadeia ocorreu a partir do limite de concentração mássica de 2,0% deste material. Esta pode ser outra explicação para qual o ganho em condutividade térmica não seja tão expressivo no presente trabalho, tendo em vista que todas as concentrações estudadas estão abaixo de 2,0% em massa.

Conforme apresentado na seção 3.1.1, as nanopartículas de óxido de grafeno utilizadas neste estudo apresentaram-se como aglomerados de várias camadas empilhadas, efeito este considerado indesejável quando da avaliação da condutividade térmica deste material. Mahanta e Abramson (2012) afirmaram que, enquanto amostras de grafeno de camada simples exibem alto coeficiente de condutividade térmica, simulações de dinâmica molecular e de rede revelam que a presença de uma ou algumas camadas adicionais podem causar uma redução significativa nesta propriedade. Este também pode ser um motivo pelo qual o ganho no presente trabalho não se apresentou tão expressivo.

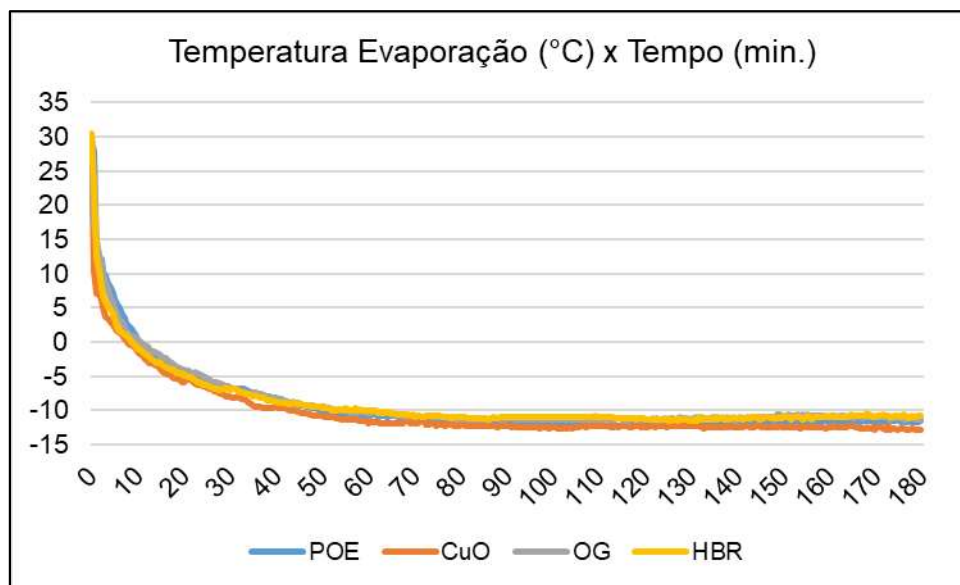
4.7 Ensaios experimentais com refrigerador

4.7.1 Perfis de temperatura do refrigerador

As temperaturas ao longo dos componentes de refrigerador foram monitoradas de forma automática conforme descrito no capítulo 3 e os resultados a seguir contam com incerteza combinada de $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$. As figuras 54 e 55 apresentam as curvas de variação de temperatura ao longo dos ensaios para evaporação. Estes valores são utilizados para que sejam esboçados os ciclos termodinâmicos nos diagramas pressão-entalpia (P-h) de cada um dos ensaios a fim de poder obter os valores de COP conforme cálculo realizado pelo *software CoolPack* versão 1.5 (DTU).

Conforme apresentado na figura 54, os perfis de temperatura do evaporador apresentaram resultados bastante semelhantes ao longo dos 180 minutos de ensaio. Para melhor visualização dos resultados, eliminou-se então a faixa inicial de 30 minutos (fase de *running*) e considerou-se os 150 minutos finais, etapa em que o sistema começa a se estabilizar e apresentar comportamento de regime permanente.

Figura 53 – Temperaturas de evaporação durante ensaio completo



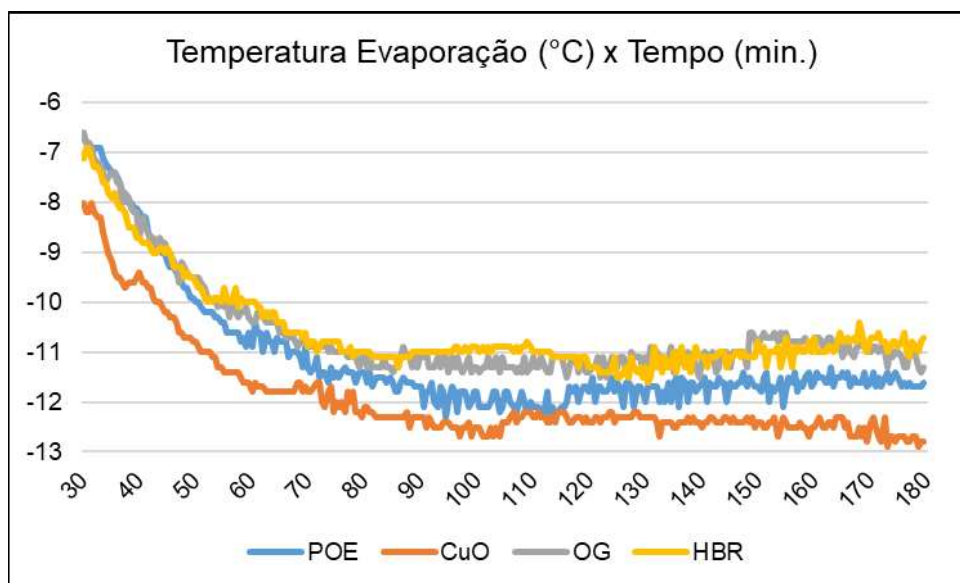
Fonte: Elaborada pelo autor

De acordo com os resultados apresentados na figura 55, observa-se que o ensaio efetuado com nanofluido de CuO apresentou as menores temperaturas de evaporação, com um valor médio na faixa de regime permanente de $-11,8^{\circ}\text{C}$ e temperatura mais baixa de $-12,9^{\circ}\text{C}$ aos 173 minutos. Em seguida, o ensaio do óleo puro (POE) obteve temperatura média no evaporador de $-11,1^{\circ}\text{C}$ e mínima e $-12,4^{\circ}\text{C}$ após 103 minutos de operação do refrigerador. A terceira amostra que apresentou menores temperaturas consistiu no nanofluido HBR com média de $-10,6^{\circ}\text{C}$ e menor temperatura de $-11,6^{\circ}\text{C}$ aos 130 minutos. Por último, a amostra de óxido de grafeno (OG) mostrou média de $-10,3^{\circ}\text{C}$ a valor mais baixo de $-11,5^{\circ}\text{C}$ aos 116 minutos.

A variação máxima nos valores de temperatura foi de $1,5^{\circ}\text{C}$ para as médias e $1,4^{\circ}\text{C}$ para as mínimas, o que demonstra que não houve grandes alterações para temperatura de evaporação. Avalia-se, então, o tempo necessário para atingir a temperatura fixa de $-10,0^{\circ}\text{C}$, valor este determinado arbitrariamente para que se pudesse avaliar o tempo comparativo de abaixamento de temperatura entre os ensaios. Entende-se pelos resultados que a amostra POE atingiu esta temperatura

em 50 minutos, enquanto no CuO ocorreu aos 43 minutos, representando 14% de redução e nas amostras de OG e HBR, ambas aos 53 minutos, o que gera um acréscimo de 6% no tempo.

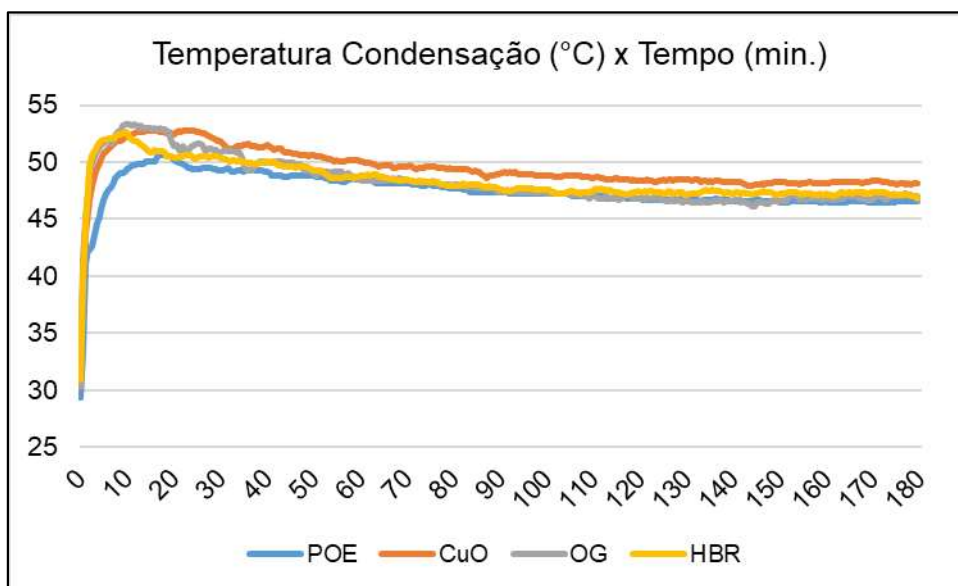
Figura 54 – Temperaturas de evaporação após estabilização (30 a 180 minutos de ensaio)



Fonte: Elaborada pelo autor

De maneira análoga ao realizado para as temperaturas de evaporação, realizou-se análise dos dados de temperatura de condensação conforme apresentado na figura 56 e em maiores detalhes na figura 57. Considerando o experimento completo de 180 minutos, durante o regime inicial de partida há um aumento mais rápido de temperatura para os ensaios realizados com os nanofluidos. Entende-se que isto ocorre, pois, as NPs proporcionam elevação no coeficiente de condutividade térmica do nanofluido se comparado com o óleo base puro e por esta medição de temperatura ser realizado próxima do compressor onde as temperaturas são as mais altas do sistema. Observa-se da mesma forma que nos ensaios anteriores a presença de uma tendência de estabilização das temperaturas após um período de aproximadamente 30 minutos de ensaio.

Figura 55 – Temperaturas de condensação durante ensaio completo

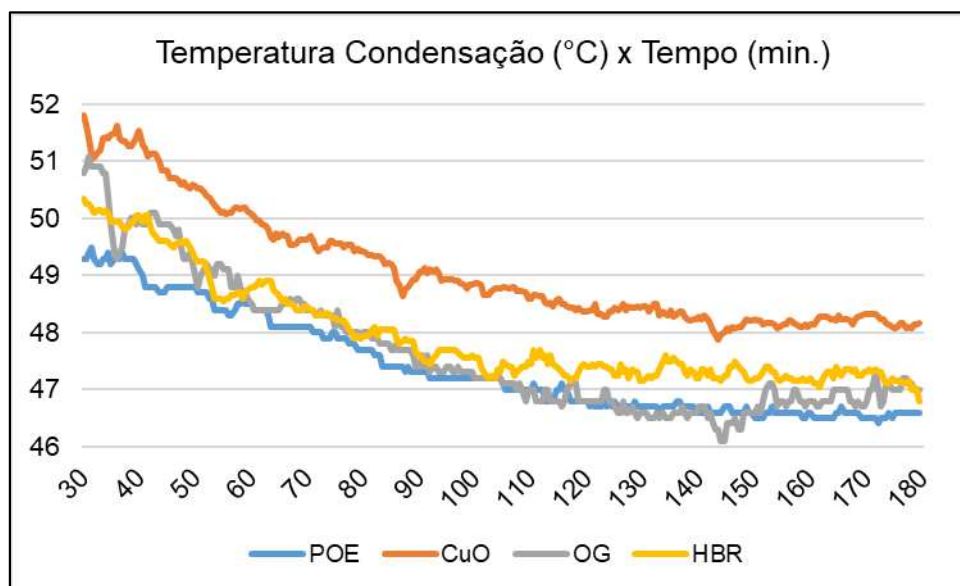


Fonte: Elaborada pelo autor

É possível observar os resultados com maior clareza conforme exposição da figura 57. A temperatura de condensação média para o POE foi de 47,6°C na região de estabilidade. Para o ensaio com amostras de CuO esta temperatura subiu para 49,0°C representando aumento de 2,9% enquanto para o nanofluido HBR houve um aumento mais discreto para 48,0°C o que significa um aumento de 0,8%. Já na amostra contendo OG, a média manteve-se idêntica à do óleo puro.

Este aumento na temperatura que foi observado pode ter ocorrido devido ao aumento, em proporção semelhante, da viscosidade do nanofluido principalmente em temperaturas mais altas, onde a diferença positiva se torna maior conforme resultados dos testes de viscosidade dinâmica apresentados anteriormente neste capítulo. Segundo Jatinder *et al.* (2019), o acréscimo na viscosidade pode aumentar a carga de compressão levando a um aumento na geração de calor. Entende-se que este efeito possa ser contrabalanceado pela redução do atrito ocasionada pelos mecanismos de lubrificação por NPs que por sua vez promovem redução na produção de calor por atrito.

Figura 56 – Temperaturas de condensação após estabilização (30 a 180 minutos de ensaio)



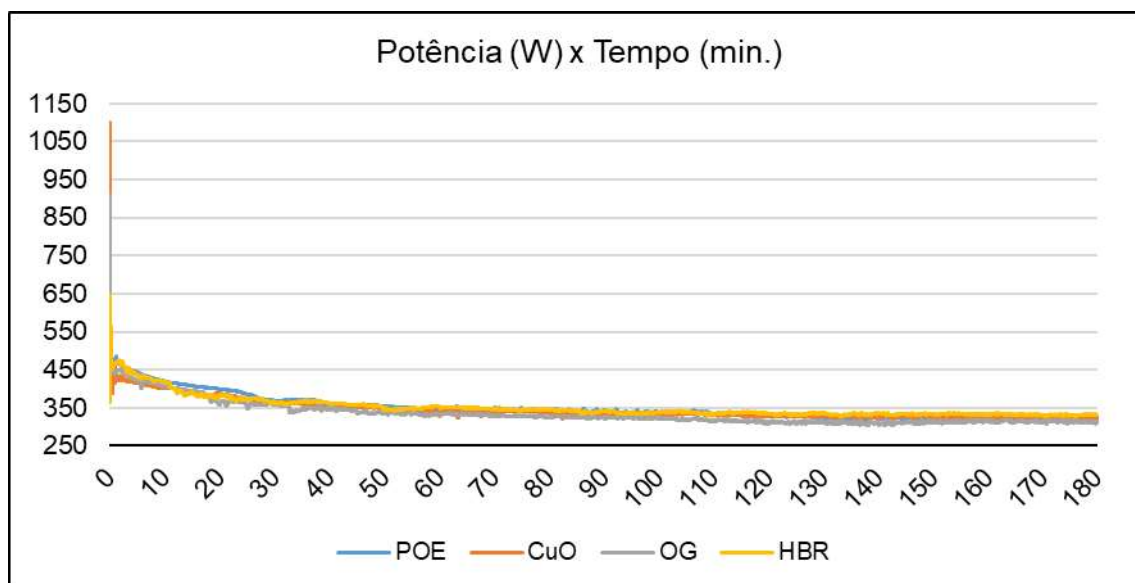
Fonte: Elaborada pelo autor

A redução da temperatura de condensação é um efeito desejado para sistemas de refrigeração tendo em vista que isto ocasiona maior afastamento dos pontos 1 e 4 no processo isotérmico de vaporização (aumento na quantidade de calor absorvido da fonte fria) do diagrama P-h bem como encurtamento da distância entre os pontos 2 e 1 no processo isentrópico de compressão (redução na quantidade de trabalho realizado sobre o refrigerante) deste diagrama, fazendo com que o COP do ciclo seja maximizado.

4.7.2 Potência elétrica consumida pelo refrigerador

A potência elétrica consumida durante os 180 minutos de ensaio em cada uma das amostras ensaiadas está apresentada na figura 58. Nota-se que, da mesma forma que nos ensaios de temperatura, os primeiros 30 minutos são considerados como regime de partida e apresentam valores de potência mais elevados que vão adquirindo estabilidade ao longo do tempo. Estes valores elevados do início ocorrem devido ao pico de corrente elétrica que é necessário para retirar o equipamento do repouso e realizar a compressão do refrigerante até que a operação atinja seu regime permanente de trabalho. É possível verificar que este comportamento se repetiu para todas as amostras. Os resultados contam com incerteza combinada de $\pm 14W$.

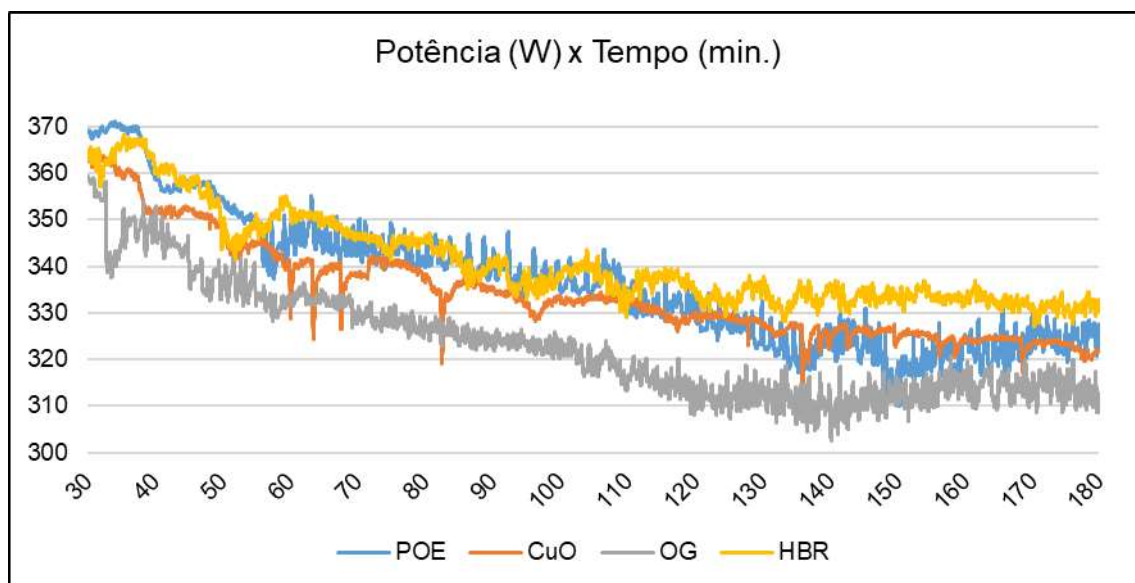
Figura 57 – Potência elétrica consumida durante ensaio completo



Fonte: Elaborada pelo autor

A figura 59 apresenta a potência elétrica após os 30 minutos iniciais. A potência média neste período para o compressor operando com óleo base puro foi de 336,6 W enquanto a amostra com nanofluido CuO manteve sua média em 334,2 W (redução pouco significativa de 0,7%) e a amostra de nanofluido HBR permaneceu com valor de 341,0 W (aumento de 1,3%). Já o que ocorreu com o ensaio do nanolubrificante OG resultou em uma potência média de 322,9 W, o que levou a maior redução encontrada de 4,1%. É importante pontuar que nos ensaios tribológicos este nanofluido OG foi o que apresentou maior valor de redução de atrito e de desgaste, fator que pode ter sido determinante para redução do consumo de energia elétrica. O efeito de redução de atrito experimentado nos ensaios HFRR podem ter se repetido durante a operação normal do compressor de refrigeração trazendo mais eficiência ao trabalho realizado uma vez que perdas por atrito podem ter sido minimizadas.

Figura 58 – Potência elétrica consumida após estabilização (30 a 180 minutos de ensaio)



Fonte: Elaborada pelo autor

Babarinde *et al.* (2020) estudaram o efeito da adição de NPs de grafeno em óleo mineral para sistema de refrigeração com gás R600a. Os autores identificaram uma redução de até 20% na potência elétrica consumida utilizando nanolubrificante de concentração 0,2g/L. Diversas concentrações foram investigadas e em todos os casos houve diminuição no consumo de energia. Os autores atribuem este fato às propriedades anti-desgaste e de redução de atrito proporcionadas pelas NPs.

Apesar de diversos autores apresentarem resultados favoráveis quando da redução do consumo de energia elétrica pela utilização de nanolubrificantes, o trabalho de Onakade *et al.* (2019) mostrou resultados que se assemelham ao que foi verificado nesta pesquisa com o nanofluido híbrido. Os autores trabalharam com NPs de Al_2O_3 em óleo mineral operando com refrigerante R-22. Eles concluíram que houve aumento na potência elétrica consumida para todas as concentrações estudadas (0,2 a 0,6 g/L) sendo utilizado de 0,5 a 15,1% mais energia elétrica no desenvolvimento dos ensaios muito embora os autores não tenham sugerido uma explicação para tal fato ter ocorrido.

Em pesquisa com NPs de CuO em óleo POE a uma concentração de 0,5% em volume e formando nanofluido simples, Yilmaz (2019) encontrou redução no consumo de potência elétrica de 1,9%. Quando este autor trabalhou com nanofluido híbrido Cu+Ag (liga) na mesma concentração, obteve redução de 3,9%. O autor atribui

estas melhorias às características anti-desgaste e de redução e atrito do nanolubrificante (efeito de rolamento devido à geometria esférica, efeito de polimento devido ao menor tamanho de grão) e afirma que como a taxa de atrito e desgaste no compressor estavam propensos a diminuir e o compressor operar em condições de trabalho mais suaves, o consumo de energia seria diminuído.

4.7.3 Coeficiente de desempenho (COP)

Os diagramas Pressão x entalpia (P-h) para cada um dos ensaios foi traçado com auxílio do *software CoolPack* (DTU). Este *software* fornece de maneira automática as propriedades do ciclo termodinâmico com base nos dados de temperatura de evaporação e de condensação bem como pressões de sucção e de descarga do compressor. São obtidos os valores de COP para cada um dos experimentos conforme mostrados na tabela 13, além da quantidade de calor retirada no evaporador (Q_e) e absorvida no condensador (Q_c), o trabalho do compressor (W) e a relação entre as pressões.

Tabela 11 – Informações dos ciclos termodinâmicos

Lubrificante	Q_e [kJ/kg]	Q_c [kJ/kg]	W [kJ/kg]	Relação de Pressões	COP
POE	122,56	161,29	38,73	6,48	3,16
POE + CuO	120,38	160,37	39,98	6,88	3,01
POE + OG	124,00	161,86	37,86	6,21	3,28
POE + CuO + OG	122,65	161,10	38,45	6,39	3,19

Fonte: Elaborada pelo autor (*Software CoolPack*)

Foi possível observar que o melhor COP se deu para o nanofluido POE + OG, muito por causa de sua capacidade de redução no trabalho de compressão conforme demonstrado nos resultados de consumo de potência elétrica e de sua melhor capacidade de reduzir coeficiente de atrito conforme resultado dos ensaios HFRR. A melhoria no COP foi de 3,8% enquanto a amostra HBR apontou um aumento de aproximadamente 1,0% e o CuO obteve redução no COP de 4,7% (este efeito ocorreu devido a temperatura de condensação do CuO ter sido a maior entre todos os testes, obtendo um valor médio de 1,4°C acima do óleo puro, impactando no valor do COP).

Diversos autores incluem o cálculo do COP em seus estudos sobre a eficiência de equipamentos de refrigeração operando com nanolubrificantes. Este parâmetro é importante pois relaciona diretamente a quantidade de calor retirada no evaporador com a quantidade de trabalho de compressor necessário. Estes intimamente ligados com as propriedades proporcionadas pelas nanopartículas de aumento no coeficiente de condutividade térmica e redução de atrito e desgaste.

5 Conclusões

O desempenho tribológico, viscosidade e condutividade térmica de nanolubrificantes preparados com óleo base sintético polioléster e adicionado de nanopartículas de óxido de cobre e óxido de grafeno, formando nanofluidos simples e híbridos a diferentes concentrações foram investigadas.

A preparação dos nanofluidos resultou em amostras com boa dispersão nos primeiros momentos, porém foi possível verificar que a estabilidade não se manteve após 10 dias em repouso, quando pôde-se observar separação das fases líquida e sólida das misturas. O não uso de surfactantes contribuiu para que este fato ocorresse.

O estudo reológico mostrou que não houve variação significativa na viscosidade em função das aditivação com as nanopartículas devido à baixa concentração estudada, não alterando a capacidade de bombeamento do lubrificante.

Com os ensaios de condutividade térmica dos nanolubrificantes foi possível observar, ainda que em menor escala, que houve aumento nesta propriedade para todos as amostras estudadas, sendo de melhor resultado as formadas por POE+OG e POE+CuO+OG ambas na concentração de 0,2%. Identificou-se que o coeficiente de condutividade térmica aumenta com o aumento da concentração de nanopartículas.

Em relação aos ensaios tribológicos, foi possível observar que os nanolubrificantes podem reduzir substancialmente o coeficiente de atrito em relação ao óleo puro quando a concentração ótima for utilizada para cada tipo de nanopartícula, bem como a redução do desgaste que pode ser observada com base na diminuição da escara de desgaste do corpo de prova.

A explicação para estes fenômenos pode estar no fato da ação dos mecanismos de lubrificação por nanopartículas descritos na revisão bibliográfica desta pesquisa, como efeito de esferas de rolamento para NPs com formato esférico (CuO), formação de filme protetivo, efeito de emenda e de polimento. Isto tornou possível uma redução máxima de 11,4 e 22,4% no coeficiente de atrito e redução do desgaste, respectivamente, que ocorreu para a amostra do nanolubrificante POE+OG na concentração de 0,05%.

Entende-se que as concentrações ótimas de nanopartículas devem ser da ordem de até 0,1%, tendo em vista que nas concentrações de 0,2% houve aumento no diâmetro da escara de desgaste para os nanofluidos POE+OG e POE+CuO+OG.

Para os ensaios de refrigeração, obteve-se que no teste de medição da temperatura de evaporação a amostra de POE + CuO apresentou menor temperatura e o tempo necessário para atingir -10°C foi 14% menor se comparado ao óleo puro. Este nanolubrificante pode ser considerado satisfatório para aplicações em que se deseje maior velocidade na redução de temperatura do compartimento refrigerado. Apesar disto, a temperatura de condensação manteve-se a mais alta entre as amostras estudadas, desfavorecendo o coeficiente de desempenho.

A amostra de POE + OG apresentou menor consumo de potência elétrica dentre todas representando uma redução de 4,1%. Relacionou-se com os resultados dos ensaios tribológicos e atribuiu-se esta melhora no consumo energético ao fato desta amostra ter apresentado melhores resultados para redução de coeficiente de atrito e de desgaste. Da mesma forma, este nanolubrificante apresentou o melhor coeficiente de desempenho dentre os testados com aumento de 4,7%.

Conclui-se, portanto, que as NPs utilizadas neste estudo têm potencial para produzir efeitos benéficos em aplicações de lubrificação de refrigeradores. Embora os resultados não tenham apresentados valores tão significativos como por vezes é encontrado na literatura, a metodologia aplicada conseguiu demonstrar que do ponto de vista tribológico e térmico estas NPs podem ser objeto de demais estudos por pesquisadores da área.

6 Sugestões para trabalhos futuros

Avaliar a concentração ótima de nanopartículas que tragam o efeito mais positivo na redução do atrito é uma tarefa muito particular que depende tanto do tipo da nanopartícula quanto do tipo do fluido base, além de fatores como formato e tamanho das partículas, além de carga aplicada nos ensaios que influencia no regime de lubrificação do sistema. No presente estudo nota-se a necessidade de realizar testes com variação de carga para obter resultados mais precisos sobre os mecanismos de redução de atrito que agiram durante os experimentos;

Para melhor caracterização do nanofluido, o cálculo do índice de viscosidade de cada óleo deve ser levado em consideração de forma que quanto maior este seja, maior sua estabilidade e conseqüentemente sua capacidade de lubrificação. Este índice pode ser calculado conforme orientações da norma ABNT NBR 14358:2012;

Utilização de diferentes tipos de nanopartículas em diferentes concentrações e com variação do fluido base;

Avaliação da estabilidade dos nanofluidos com e sem adição de surfactantes;

Estudo do tempo ótimo de banho ultrassônico necessário para manter as partículas em suspensão estável;

Avaliação do desgaste dos componentes de um compressor de refrigeração após longo ciclo de trabalho lubrificado com nanolubrificante comparado com óleo convencional;

Avaliação da viabilidade econômica de adição de nanopartículas em função da redução do consumo de energia elétrica ocasionada;

Utilização de uma ampla faixa de temperaturas para ensaios de medição do coeficiente de condutividade térmica para melhor caracterização do lubrificante preparado;

Realizar os ensaios propostos nesta dissertação em câmara frigorífica de temperatura e umidade controladas de forma a garantir maior confiabilidade nos resultados dos parâmetros medidos;

Realizar, além de análise MEV e EDS, a espectroscopia Raman nos corpos de prova submetidos aos ensaios de HFRR para que a avaliação da superfície possa auxiliar na comprovação de mecanismos de lubrificação como efeito de emenda, formação de filme lubrificante etc. além de elaboração de imagens topográficas 3D para determinação de volume de material removido;

Investigar o efeito da combinação de nanolubrificantes com diferentes gases refrigerantes na eficiência de um refrigerador.

7 Referências

ABDEL-REHIM, A. A.; AKL, S.; ELSOUDY, S. **Investigation of the Tribological Behavior of Mineral Lubricant Using Copper Oxide Nano Additives.** *Lubricants* 2021, 9, 16. 2021.

AKBULUT, Mustafa. Nanoparticle-based lubrication systems. **J. Powder Metall. Min**, v. 1, n. 1, p. 1-3, 2012. GHANI, Waleed *et al.* Enhancing the Tribological Behavior of Lubricating Oil by Adding TiO₂, Graphene, and TiO₂/Graphene Nanoparticles. **Tribology Transactions**, n. just-accepted, p. 1-13, 2019.

ALI, Mohamed Kamal Ahmed; HOU, Xianjun; ABDELKAREEM, Mohamed AA. Anti-wear properties evaluation of frictional sliding interfaces in automobile engines lubricated by copper/graphene nanolubricants. **Friction**, v. 8, n. 5, p. 905-916, 2020.

ALMEIDA, I. M. G. **Análise tribo-termodinâmica da aplicação de nanopartículas de Al₂O₃ como aditivo lubrificante em compressor hermético de refrigeração.** Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) 187f. – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

ALVES, S. M. *et al.* Tribological behavior of vegetable oil-based lubricants with nanoparticles of oxides in boundary lubrication conditions. **Tribology International**, v. 65, p. 28-36, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12863: Câmaras de ensaios para refrigeradores, congeladores, combinados e aparelhos similares de uso doméstico – Construção e controle.** Rio de Janeiro. 1993.

ASTM - American Society for Testing Materials. **ASTM E140 - 12b - Standard Hardness Conversion Tables for Metals Relationship Among Brinell Hardness, Vickers Hardness, Rockwell Hardness, Superficial Hardness, Knoop Hardness, Scleroscope Hardness, and Leeb Hardness.** ASTM international E140-12b, USA, v. 200, n. 400, p. 600, 2013.

AZMAN, Siti Safiyah Nor *et al.* Study of tribological properties of lubricating oil blend added with graphene nanoplatelets. **Journal of Materials Research**, v. 31, n. 13, p. 1932, 2016.

BABARINDE, T. O. et al. Enhancing the energy efficiency of vapour compression refrigerator system using R600a with graphene nanolubricant. **Energy Reports**, v. 6, p. 1-10, 2020.

BALANDIN, A. A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano letters**, v. 8, n. 3, p. 902-907, 2008.

BARBOSA JÚNIOR, C.R.F. **Estudo experimental de nanofluido hídrico Al₂O₃-MWCNTs/POE**. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

BASHIRNEZHAD, Kazem et al. A comprehensive review of last experimental studies on thermal conductivity of nanofluids. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 122, n. 2, p. 863-884, 2015.

BATTEZ, A. Hernández et al. Friction reduction properties of a CuO nanolubricant used as lubricant for a NiCrBSi coating. **Wear**, v. 268, n. 1-2, p. 325-328, 2010.

BHUSHAN, Bharat. **Modern tribology handbook, two volume set**. CRC press, 2000.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CARDENAS CONTRERAS, Edwin Martin. **Avaliação experimental do desempenho termohidráulico de nanofluidos de grafeno em um sistema de arrefecimento automotivo**. 2017. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

CHAUHAN, Shailendra Singh; KUMAR, Ritesh; RAJPUT, S. P. S. Desempenho investigation of ice plant working with R134a and different concentrations of POE/TiO₂ nanolubricant using experimental method. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 41, n. 4, p. 163, 2019.

DANG, Liem X. et al. Understanding nanofluid stability through molecular simulation. **Chemical Physics Letters**, v. 551, p. 115-120, 2012.

GHAEDNIA, Hamed; JACKSON, Robert L.; KHODADADI, Jeyhoon M. Experimental analysis of stable CuO nanoparticle enhanced lubricants. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 10, n. 1, p. 1-18, 2015.

GULZAR, M. *et al.* Tribological desempenho of nanoparticles as lubricating oil additives. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 18, n. 8, p. 223, 2016.

HAJJAR, Z., RASHIDI, A. and GHOZATLOO, A. Enhanced thermal conductivities of graphene oxide nanofluids. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 57, pp.128-131, 2014.

HAQUE, M. E. *et al.* Performance of a domestic refrigerator using nanoparticles-based polyolester oil lubricant. **Journal of Mechanical Engineering and Sciences**, v. 10, n. 1, p. 1778-1791, 2016.

HARICHANDRAN, R. *et al.* Effect of h-BN solid nanolubricant on the desempenho of R134a–polyolester oil-based vapour compression refrigeration system. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 41, n. 3, p. 140, 2019.

HOFFMANN, A. R. K. **Análise experimental do desempenho termo-hidráulico de nanofluidos de nanotubos de carbono em escoamento monofásico**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) 245f. – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

IJAM, Ali *et al.* A glycerol–water-based nanofluid containing graphene oxide nanosheets. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 17, p. 5934-5944, 2014.

ILYAS, Suhaib Umer; PENDYALA, Rajashekhar; MARNENI, Narahari. Preparation, sedimentation, and agglomeration of nanofluids. **Chemical Engineering & Technology**, v. 37, n. 12, p. 2011-2021, 2014.

ISMAIL, Nurul Athirah; BAGHERI, Samira. **Highly oil-dispersed functionalized reduced graphene oxide nanosheets as lube oil friction modifier**. *Materials Science and Engineering: B*, v. 222, p. 34-42, 2017.

ISRAELACHVILI, JN. **Intermolecular and Surface Forces**, Academic Press, London, 2 Ed., 451p, 1991.

JATINDER, Gill et al. Desempenho of a domestic refrigerator using selected hydrocarbon working fluids and TiO₂-MO nanolubricant. **Applied Thermal Engineering**, v. 160, p. 114004, 2019.

JIA, T.; WANG, R.; XU, R. Desempenho of MoFe₂O₄eNiFe₂O₄/Fullerene-added nano-oil applied in the domestic refrigerator compressors. **International Journal of Refrigeration**, v. 45, p. 120-127, 2014.

JWO, Ching-Song *et al.* Experimental study on thermal conductivity of lubricant containing nanoparticles. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 18, p. 660-666, 2008.

KAZEMI-BEYDOKHTI, A. *et al.* Prediction of stability and thermal conductivity of SnO₂nanofluid via statistical method and an artificial neural network. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 4, p. 903-917, 2015.

KEDZIERSKI, Mark A. Viscosity and density of CuO nanolubricant. **International journal of refrigeration**, v. 35, n. 7, p. 1997-2002, 2012.

KEDZIERSKI, Mark A. Viscosity and density of aluminum oxide nanolubricant. **International Journal of Refrigeration**, v. 36, n. 4, p. 1333-1340, 2013.

KNOTHE, Gerhard. Evaluation of ball and disc wear scar data in the HFRR lubricity test. **Lubrication Science**, v. 20, n. 1, p. 35-45, 2008.

KUMAR, B. Rajesh *et al.* Thermal-lens probing of the enhanced thermal diffusivity of gold nanofluid-ethylene glycol mixture. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 119, n. 1, p. 453-460, 2015.

KUSZEWSKI, Hubert; JAWORSKI, Artur; USTRZYCKI, Adam. Lubricity of ethanol-diesel blends-Study with the HFRR method. **Fuel**, v. 208, p. 491-498, 2017.

LEE, Jaekeun *et al.* Enhancement of lubrication properties of nano-oil by controlling the amount of fullerene nanoparticle additives. **Tribology Letters**, v. 28, n. 2, p. 203-208, 2007.

LI, Yanjiao *et al.* A review on development of nanofluid preparation and characterization. **Powder technology**, v. 196, n. 2, p. 89-101, 2009.

LIMA, Luiz Henrique Pinheiro de. **Análise do desempenho de um refrigerador doméstico funcionando com válvula de expansão micrométrica**. 2015. 57 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

LIU, G. *et al.* Investigation of the mending effect and mechanism of copper nano-particles on a tribologically stressed surface. **Tribology Letters**, v. 17, n. 4, p. 961-966, 2004.

LUO, Ting *et al.* Tribological properties of Al₂O₃ nanoparticles as lubricating oil additives. **Ceramics International**, v. 40, n. 5, p. 7143-7149, 2014

MASUDA, H. *et al.* Alteration of thermal conductivity and viscosity of liquid by dispersing ultra-fine particles (dispersions of α -Al₂O₃, SiO₂, and TiO₂ ultrafine particles). **Netsu Bussei**, vol. 4, pp. 227–233, 1993.

MEYBODI, Mahdi Kalantari *et al.* Prediction of viscosity of water-based Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, and CuO nanofluids using a reliable approach. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 149, p. 60-69, 2015.

MOGHADDAM, Mohammad Abdollahi; MOTAHARI, Kazem. Experimental investigation, sensitivity analysis and modeling of rheological behavior of MWCNT-CuO (30–70)/SAE40 hybrid nano-lubricant. **Applied Thermal Engineering**, v. 123, p. 1419-1433, 2017.

ONAKADE, M. A. *et al.* Experimental Desempenho of the Energetic Characteristics of a Domestic Refrigerator with Al₂O₃ Nanolubricant and LPG Refrigerant. In: **Journal of Physics: Conference Series**. IOP Publishing, 2019. p. 042083.

PARK, Hanwook; LEE, Sang Joon; JUNG, Sung Yong. Effect of nanofluid formation methods on behaviors of boiling bubbles. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 135, p. 1312-1318, 2019.

PASTORIZA-GALLEGO, María Jose *et al.* CuO in water nanofluid: influence of particle size and polydispersity on volumetric behaviour and viscosity. **Fluid phase equilibria**, v. 300, n. 1-2, p. 188-196, 2011.

PAUL, Gayatri et al. **Nanolubricants dispersed with graphene and its derivatives: an assessment and review of the tribological performance.** *Nanoscale*, v. 11, n. 8, p. 3458-3483, 2019.

PRACEJUS, Bernhard. **The Ore Minerals Under the Microscope (Second Edition).** IV/A - Oxides with Metal : Oxygen = 1 : 1 and 2 : 1 (M₂O, MO), p. 686-705. Elsevier, 2014. ISBN 9780444627254

RABASO, P. **Nanoparticle-doped lubricants: Potential of Inorganic Fullerene-like (IF-) molybdenum disulfide for automotive applications.** Tese (Doutorado em *Materials and structures in mechanics*) 181f. – INSA de Lyon, Lyon, 2014.

RAMACHANDRAN, K.; NAVANEETHAKRISHNAN, P.; SIVARAJA, M. **The Influence of Nickel Oxide Nanoparticle Dispersion on the Thermo Stability of Lubricant Oil.** *International Journal of Nanoscience*, v. 19, n. 01, p. 1850044, 2020.

RASHIDI, Alimorad *et al.* Thermal and rheological properties of oil-based nanofluids from different carbon nanostructures. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 48, p. 178-182, 2013.

RASHMI, W. *et al.* Tribological studies on graphene/TMP based nanolubricant. **Journal of Engineering Science and Technology**, v. 12, n. 2, p. 365-373, 2017.

REDHWAN, A. A. M. *et al.* Development of nanolubricant automotive air conditioning (AAC) test rig. In: **MATEC web of conferences**. EDP Sciences, 2017. p. 1050.

SCHIØTZ, Jakob; JACOBSEN, Karsten W. A maximum in the strength of nanocrystalline copper. **Science**, v. 301, n. 5638, p. 1357-1359, 2003.

SPIKES, Hugh. Friction modifier additives. **Tribology Letters**, v. 60, n. 1, p. 5, 2015.

SHARIF, M. Z. *et al.* Investigation of thermal conductivity and viscosity of Al₂O₃/PAG nanolubricant for application in automotive air conditioning system. **International Journal of Refrigeration**, v. 70, p. 93-102, 2016.

TAWFIK, Mohamed M. Experimental studies of nanofluid thermal conductivity enhancement and applications: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, p. 1239-1253, 2017.

TUPY. **FUCO Perfis Fundidos**. Catálogo Técnico CT0408. Disponível em: <uppy.com.br/imagens/perfil_catalogos/fuco_cat_tec.pdf>. Acesso em: 15 de jun. de 2020.

WANG, Baogang; HAO, Jingcheng; LI, Hongguang. Remarkable improvements in the stability and thermal conductivity of graphite/ethylene glycol nanofluids caused by a graphene oxide percolation structure. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 16, p. 5866-5873, 2013.

WANG, Xinwei; XU, Xianfan; CHOI, Stephen US. Thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture. **Journal of thermophysics and heat transfer**, v. 13, n. 4, p. 474-480, 1999.

WEERTMAN, J. R. Hall-Petch strengthening in nanocrystalline metals. **Materials Science and Engineering: A**, v. 166, n. 1-2, p. 161-167, 1993.

WITHARANA, Sanjeeva *et al.* Stability of glycol nanofluids—the theory and experiment. **Powder technology**, v. 239, p. 72-77, 2013.

WRENICK, Scott *et al.* Heat transfer properties of engine oils. **In: World Tribology Congress III**. American Society of Mechanical Engineers, 2005. p. 595-596.

YAPICI, Kerim; OSTURK, Ozge; ULUDAG, Yusuf. Dependency of nanofluid rheology on particle size and concentration of various metal oxide nanoparticles. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 2, p. 575-586, 2018.

YILMAZ, Ali Can. Desempenho evaluation of a refrigeration system using nanolubricant. **Applied Nanoscience**, p. 1-12, 2020.

YU, Wei; XYE, Huaqing. A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications. **Journal of nanomaterials**, v. 2012, 2012.

YUSOF, T. M. *et al.* Experimental study of a domestic refrigerator with POE-AI₂O₃NANOLUBRICANT. **International Journal of Automotive and Mechanical Engineering**, v. 11, p. 2243, 2015.

ZHANG, Yi *et al.* Synthesis of reduced graphene oxide/Cu nanoparticle composites and their tribological properties. **RSC Advances**, v. 3, n. 48, p. 26086-26093, 2013.

ZIN, V. *et al.* Improved tribological and thermal properties of lubricants by graphene based nano-additives. **RSC Advances**, v. 6, n. 64, p. 59477-59486, 2016.